

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4813662号
(P4813662)

(45) 発行日 平成23年11月9日(2011.11.9)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int.Cl.

F I

CO8F 4/658 (2006.01)

CO8F 10/00 (2006.01)

CO8F 4/658

CO8F 10/00 510

請求項の数 18 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2000-608660 (P2000-608660)	(73) 特許権者	596015918
(86) (22) 出願日	平成12年3月20日 (2000.3.20)		ポリマーリ・エウローパ・ソシエタ・ア・
(65) 公表番号	特表2002-540259 (P2002-540259A)		レスポンサビリタ・リミタータ
(43) 公表日	平成14年11月26日 (2002.11.26)		POLIMERI EUROPA S. R.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/002471		. L.
(87) 国際公開番号	W02000/058368		イタリア国 ブリンディシ イー7210
(87) 国際公開日	平成12年10月5日 (2000.10.5)		O ビア・エ・フェルミ 4
審査請求日	平成19年3月20日 (2007.3.20)		VIA E. FERMI, 4, 1-
(31) 優先権主張番号	M199A000609		72100 BRINDISI, ITA
(32) 優先日	平成11年3月25日 (1999.3.25)		LY
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)	(74) 代理人	100077861
			弁理士 朝倉 勝三
		(72) 発明者	メンコーニ フランチェスコ
			イタリア国 マッサ・マチナイア イー5
			5060 ビア・ジュスティ 72
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -オレフィンの重合又は共重合用バイメタル触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも95重量%が、次のモル割合（ここで、Rは、炭素原子1-30個を含有する脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族炭化水素基であり、及びMは、ハフニウム及びジルコニウムから選ばれる金属又はその混合物の1つである）： $M/Ti=0.1-10.0$ ； $Mg/Ti=1.0-20.0$ ； $Al/Ti=0.01-6.0$ ； $Cl/Ti=2.0-70.0$ ； $R-COO/Ti=0.1-10.0$ のチタン；マグネシウム；ハフニウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1の金属；アルミニウム；塩素；及びR-COOカルボキシレートでなる α -オレフィンの重合又は共重合用触媒固体成分において、チタンの少なくとも80%が+3の酸化状態を有するものであり、さらに、前記+3の酸化状態のチタンの1-10%が正四面体配位形状を有するものであることを特徴とする、触媒固体成分。

【請求項2】

次のモル割合： $M/Ti=0.3-5.0$ ； $Mg/Ti=5.0-15.0$ ； $Al/Ti=0.1-3.0$ ； $Cl/Ti=20.0-50.0$ ； $R-COO/Ti=0.5-5.0$ であることを特徴とする、請求項1記載の触媒固体成分。

【請求項3】

Mがハフニウムである、請求項1又は2記載の触媒固体成分。

【請求項4】

カルボキシレートの基Rの炭素原子数が6-15である、請求項1-3のいずれか1項記載の触媒固体成分。

【請求項 5】

少なくとも 95 重量%が、次のモル割合（ここで、R は、炭素原子 1－30 個を含有する脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族炭化水素基であり、及び M は、ハフニウム及びジルコニウムから選ばれる金属又はその混合物の 1 つである）： $M/Ti = 0.1 - 10.0$ ； $Mg/Ti = 1.0 - 20.0$ ； $Al/Ti = 0.01 - 6.0$ ； $Cl/Ti = 2.0 - 70.0$ ； $R-COO/Ti = 0.1 - 10.0$ のチタン；マグネシウム；ハフニウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 の金属；アルミニウム；塩素；及び $R-COO$ カルボキシレートでなる α -オレフィンの重合又は共重合用触媒固体成分を製造する方法において、該方法は、順に、

（i）マグネシウムの少なくとも 1 の化合物、チタン化合物及びジルコニウム及びハフニウムから選ばれる金属 M の化合物でなる混合物を、前記化合物の少なくとも 1 が不溶性である不活性有機液体でなる媒体中で調製し；

（ii）工程（i）の混合物に、一般式（I）



（ここで、R は、炭素原子 1－30 個を含有する脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族炭素原子基である）で表される充分な量のカルボン酸を添加し、存在するすべての固体をほぼ完全に溶解させることによって溶液を調製し；

（iii）工程（ii）で得られた溶液に、一般式（II）



（ここで、R' は、炭素原子 1－20 個を含有する直鎖状又は分枝状アルキル基であり、n は 0.5－2.5 の数である）で表される塩化アルキルアルミニウムを、前記工程（ii）の溶液中に存在するチタンの少なくとも 70% を固体化合物の形で沈殿させるに少なくとも充分な量で添加し、反応させ；及び

（iv）工程（iii）で沈殿した固体を残りの液体から分離して、触媒固体成分を得る工程からなることを特徴とする、触媒固体成分の製法。

【請求項 6】

M がハフニウムであり、カルボン酸 $R-COOH$ の基 R が炭素原子 6－15 個でなるものである、請求項 5 記載の製法。

【請求項 7】

工程（i）の混合物の調製において使用する液体が、脂肪族、環状脂肪族又は芳香族炭化水素から選ばれるものである、請求項 5 又は 6 記載の製法。

【請求項 8】

工程（i）の化合物の少なくとも 50 重量%が、選ばれた不活性液体に溶解しない、請求項 5－7 のいずれか 1 項記載の製法。

【請求項 9】

工程（i）の化合物を、金属（溶解性及び不溶性の両方）の全体濃度 0.05－2.0 モル/l で不活性液体と混合する、請求項 5－8 のいずれか 1 項記載の製法。

【請求項 10】

工程（ii）における溶解温度が 70－120℃である、請求項 5－9 のいずれか 1 項記載の製法。

【請求項 11】

工程（ii）を、閉じられた容器内で又は溶媒の還流条件下で実施する、請求項 5－10 のいずれか 1 項記載の製法。

【請求項 12】

工程（iii）で使用する塩化アルキルアルミニウムの量が、等式：

10

20

30

40

【数 1】

$$A1R'_nC1_{(3-n)} \text{ の最少量} \\ = 2 / (3-n) [(\text{工程 (i) における } (4 \times Ti \text{ のモル数} + 2 \times Mg \text{ のモル数} + 4 \times Hf \text{ のモル数} + 4 \times Zr \text{ のモル数} - C1 \text{ のモル数}) + \\ \text{工程 (ii) における } (RCOOH) \text{ のモル数})]$$

によって予め決定された最少量の 1.1 - 2.0 倍の量である、請求項 5 - 11 のいずれか 1 項記載の製法。

10

【請求項 13】

相互に接触させた、周期表第 1、2 又は 13 グループの金属の水素化物又は有機金属化合物でなる助触媒及び固体成分からなる α -オレフィンの重合又は共重合用触媒において、前記固体成分が、請求項 1 - 4 のいずれか 1 項記載の触媒固体成分からなるものであることを特徴とする、 α -オレフィンの重合又は共重合用触媒。

【請求項 14】

助触媒が、アルキル部に炭素原子 1 - 10 個を含有するアルミニウムトリアルキルから選ばれるものである、請求項 13 記載の触媒。

【請求項 15】

アルミニウム（助触媒中）とチタン（触媒の固体成分中）との間の原子比が、2 : 1 - 500 : 1 である、請求項 14 記載の触媒。

20

【請求項 16】

少なくとも 1 の α -オレフィンを、連続式又はバッチ式、1 又はそれ以上の工程において、低圧（0.1 - 1.0 MPa）、中圧（1.0 - 10 MPa）又は高圧（10 - 150 MPa）、温度 20 - 300°C、任意に不活性希釈剤の存在下、好適な触媒の存在下で重合させることからなる α -オレフィンの重合又は共重合法において、触媒が、請求項 13 - 15 のいずれか 1 項記載の触媒であることを特徴とする、 α -オレフィンの重合又は共重合法。

【請求項 17】

少なくとも 1 の α -オレフィンがエチレンである、請求項 16 記載の重合又は共重合法。

30

【請求項 18】

重合又は共重合を、不活性溶媒の溶液中、温度 130-300°C、圧力 1 - 2.5 MPa で行なう、請求項 16 又は 17 項記載の重合又は共重合法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、バイメタル触媒、その製法及び α -オレフィンの重合又は共重合法における使用に係る。

【0002】

さらに詳述すれば、本発明は、チタンを含有する固体成分、及び元素の周期表（IUPAC によって承認された形のものであり、1989年にCRC Press Inc.より発行されているもの：本件明細書では「周期表」と表示する）第 1、2 又は 13 グループの元素の水素化物又は有機金属化合物でなる助触媒からなるチグラ-ナッタタイプの α -オレフィンの重合又は共重合用触媒に係る。この触媒は、本出願人によるオリジナルの方法によって得られる。

40

【0003】

エチレン、又は一般に α -オレフィンは、チグラ-ナッタタイプの触媒の存在下、低圧、中圧又は高圧法によって重合されて、高い分子量を有する実質的に直鎖状の重合体を生成することは知られている。これらの触媒は、一般に、周期表第 1、2 又は 13 グループの元素の有機金属化合物又は水素化物と接触させた周期表第 4 - 6 グループの元素の化合物からなる。

50

【0004】

遷移金属（一般にチタン）、2価金属（一般にマグネシウム）、ハロゲン（一般に塩素）及び任意に電子供与体を含むチグラナーナッタ触媒の固体成分は、当分野において知られている。これらの固体成分はアルミニウムの有機金属化合物と組み合わせて使用され、低い温度及び圧力下において行われるエチレンの重合又は共重合において活性な触媒を形成する。例えば、米国特許第3,642,746号は、遷移金属の化合物を電子供与体で処理した2価金属のハロゲン化物と接触させることによって得られた触媒固体成分を開示している。米国特許第4,421,674号によれば、遷移金属の化合物を、塩化マグネシウムのエタノール溶液のスプレー乾燥生成物と接触させることにより、触媒固体成分が得られる。

【0005】

英国特許第1,401,708号によれば、マグネシウムハロゲン化物、遷移金属の非ハロゲン化合物及びアルミニウムハロゲン化物の相互反応によって触媒固体成分が得られる。米国特許第3,901,863号及び同第4,292,200号は、マグネシウムの非ハロゲン化合物、遷移金属の非ハロゲン化合物及びアルミニウムハロゲン化物を相互に接触させることによって得られた触媒固体成分を開示している。

【0006】

米国特許第4,843,049号及びヨーロッパ特許出願 EP-A 243,327は、低い圧力及び温度、及び高い圧力及び温度において、それぞれ、容器状反応器又は管状反応器で行われるエチレンの重合又は共重合において高度に活性であるチタン、マグネシウム、アルミニウム、塩素及びアルコキシ基を含む触媒固体成分を開示している。これらの固体成分は、一般に、活性なキャリアーを得るために塩化マグネシウムのエタノール溶液をスプレー乾燥し、得られたキャリアーを、順次、チタンテトラアルコキシド又はチタンテトラクロライドと、及びそれぞれ塩化アルキルアルミニウムと反応させることによって得られる。

【0007】

上記の触媒はいずれも、上述の方法においては比較的活性であるが、得られる重合体又は共重合体のいくつかの性質に関しては、完全には満足できるものではない。例えば、平均分子量を参照すると、特に、高温法によって得られたポリオレフィン、ある種の工業的用途には適していない。加えて、上記触媒の活性をさらに改善する余地がある。

【0008】

遷移金属の混合物を基材とする触媒を使用することによって、オレフィンの重合体又は共重合体の性質を改良する試みがなされている。例えば、ヨーロッパ特許出願 EP-A 177,189 及び EP-A 146,507 はいずれも、拡大された（バイモダル）分子量分布を有するポリエチレンを得るためのチタン及びハフニウムからなるチグラナーナッタタイプの触媒の調製及び使用を開示している。これら触媒の製法は、2つの別個の工程におけるチタン及びハフニウムの導入によってなる。

【0009】

ヨーロッパ特許出願 EP-A 523,785 は、マグネシウム-カルボキシレート結合及び遷移金属-カルボキシレート結合の導入によって、一般に、公知技術のものと比べて、低い圧力及び温度、高い圧力及び温度において溶液中で行われるエチレンの重合又は共重合法における活性に関して、及びこのようにして得られた重合体の性質に関して改良された触媒固体成分が得られることを開示している。これらの触媒の調製は、予め調製したマグネシウムカルボキシレート及び遷移金属の有機炭化水素溶媒溶液を混合することからなる複雑な方法によって実施される。しかしながら、この方法は、炭化水素溶媒における溶解度の差異に関連する理由から、触媒中の金属間の原子比の選択に関して完全なる自由は許されないとの欠点を有する。

【0010】

発明者らは、新たに、塩化マグネシウム上に担持されたチグラナーナッタタイプの特殊なバイメタル触媒（その調製が特に簡単かつ便利であるとの更なる利点を有する）を使用することにより、驚くべきことには、高温条件下で高い生産率をもって、大きい分子量を有する α -オレフィンの重合体又は共重合体が見出し、本発明に至った。

10

20

30

40

50

【0011】

かかる知見によれば、その第1の態様では、本発明は、少なくとも95重量%、好ましくは98-100重量%が、次のモル割合（ここで、Rは、炭素原子1-30個を含有する脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族炭化水素基であり、及びMは、ハフニウム及びジルコニウムから選ばれる金属又はその混合物の1つであり、好ましくはハフニウムである）： $M/Ti = 0.1 - 10.0$ ； $Mg/Ti = 1.0 - 20.0$ ； $Al/Ti = 0.01 - 6.0$ ； $Cl/Ti = 2.0 - 70.0$ ； $R-COO/Ti = 0.1 - 10.0$ のチタン；マグネシウム；ハフニウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1の金属；アルミニウム；塩素；及びカルボキシレートR-COOでなる α -オレフィンの重合又は共重合用触媒固体成分において、チタンの少なくとも80%、好ましくは90重量%が+3の酸化状態を有するものであり、さらに、前記+3の酸化状態のチタンの少なくとも1%、好ましくは2-10%が正四面体配位形状を有するものであることを特徴とする触媒固体成分に係る。

10

【0012】

前記カルボキシレートの基Rの炭素原子の数は特に重要ではないが、好ましくは6-15である。

【0013】

当明細書において α -オレフィンに関して使用している用語「重合又は共重合」は、 α -オレフィンのホモ重合、例えば、エチレンからの高密度の結晶性ポリエチレンの生成、又はプロピレンからのポリプロピレンの生成、及び α -オレフィンと、該オレフィンと共重合可能な少なくとも1の異なる不飽和化合物（明らかに、異なる α -オレフィンからなる）との共重合、例えば、エチレン及びエチリデンノルボルネンから架橋ポリエチレンを生成する共重合、又はエチレン及び1-ブテンから直鎖状の低密度ポリエチレンを生成する共重合の両方を意味する。

20

【0014】

簡略化のため、分子からなる化合物について、及び原子又はイオンについても、後者に関して、用語「グラム原子」又は「原子比」の使用を回避するため（これらは科学的にはより正しいものではある）、当明細書では用語「モル」及び「モル比」を使用する。

【0015】

本発明の他の態様によれば、本発明は、順に、下記工程：

(i) 好適な割合のマグネシウムの少なくとも1の化合物、チタン化合物及び上述の金属Mの化合物でなる混合物を、前記化合物の少なくとも1が不溶性である不活性有機液体でなる媒体中で調製し；

30

(ii) 工程(i)の混合物に、一般式(I)



（ここで、Rは、炭素原子1-30個を含有する脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族炭素原子基である）で表される充分な量のカルボン酸を添加することにより実質的に透明な溶液を調製し、該溶液を、すべての不溶性化合物が実質的に溶解するまで、好適な圧力及び温度条件下に維持し；

(iii) 工程(ii)で得られた溶液に、一般式(II)



40

（ここで、R'は、炭素原子1-20個を含有する直鎖状又は分枝状アルキル基であり、nは0.5-2.5、好ましくは0.9-2.1の数である）で表される塩化アルキルアルミニウムを、前記工程(ii)の溶液中に存在するチタンの少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%を固体化合物の形で沈殿させるに少なくとも充分な量で添加し、反応させ；及び

(iv) 工程(iii)で沈殿した固体を残りの液体から分離して、触媒の固体成分を得る工程からなる上記触媒の固体成分の製法に係る。

【0016】

液体中における固体化合物の混合物に関連して当明細書で使用している用語「不溶性」は、該固体化合物の90%以上が該液体中に溶解しないまま残ることを意味する。

50

【0017】

製法の工程（i）の混合物を調製するために使用する液体は、混合物の他の構成成分に対して不活性な（非反応性の）各種の有機液体である。特に、この不活性な液体は、少なくとも非プロトン性、すなわち、アルコール、アミン及び酸基のものの如き反応性酸プロトンをもたないものでなければならない。配位性有機液体、すなわち、上記触媒の固体成分を形成する金属のイオンと付加物を形成し得るものも反応性に見なされ、従って、本発明によれば適当なものではない。本発明にとっては、極性又はわずかに極性の液体、特に、操作条件下で液状である脂肪族、環状脂肪族又は芳香族炭化水素、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン及びメシチレンが好適である。

10

【0018】

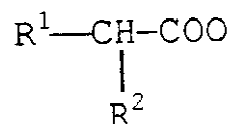
本発明の触媒の固体成分におけるカルボキシレート基R-COOの例（これらに限定されない）としては、下記のものがある：

一基Rが、少なくとも炭素原子4個を含有する直鎖状アルキル基；例えば、n-ブチレート基、n-オクトエート基、n-デカノエート基、n-ウンデカノエート基及びn-ドデカノエート基である；

一基Rが、カルボキシルの炭素に対してα位の第2級炭素原子上に分枝を有する分枝状アルキル基：

【化1】

20

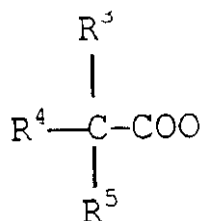


（ここで、R¹及びR²における炭素原子の合計は少なくとも2に等しい）；例えば、イソブチレート基、2-メチルブチレート基及び2-エチルヘキサノエート基である；

一基Rが、カルボキシルの炭素に対してα位の第3級炭素原子上に2個の分枝を有する分枝状アルキル基：

【化2】

30

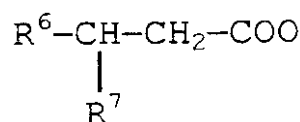


（ここで、R³、R⁴及びR⁵における炭素原子の合計は少なくとも3に等しい）；例えば、2,2-ジメチルプロパノエート基及び各種の基である；

40

一基Rが、カルボキシルの炭素原子に対してβ位の第2級炭素原子上に分枝を有するアルキル基：

【化3】



（ここで、R⁶及びR⁷における炭素原子の合計は少なくとも4に等しい）；例えば、3-エチルペンタノエート基及びシトロネレート基である；

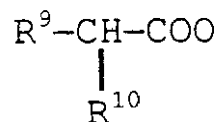
50

一基 R が、シクロアルキル、アリール、アルキルシクロアルキル又はアルキルアリール：
 $R^8 - (CH_2)_s - COO$

（ここで、 R^8 は、モノ環状又はいくつかの縮合又は非縮合環をもつシクロアルキル又はアリール部を表し、及び s は 0 - 10 の整数を表す）；例えば、ナフテネート、ベンゾアート、*p*-エチルベンゾアート、ベンジルカルボキシレート、シクロヘキサノアート基である；

一基 R が、カルボキシルの炭素原子に対して α 位においてアルキル基によって置換されたアルキル基：

【化 4】



（ここで、 R^9 はアリール基、例えば、フェニル基を表し、及び R^{10} は少なくとも 1 個の炭素原子を含有するアルキル基、例えば、2-フェニルブチレート基を表す）である。

【0019】

本発明によるカルボキシレート $R-COO$ の定義の範囲には、上記のように定義された炭素原子 1 - 30 個を含有する異なる基 R を有するカルボキシレートの混合物も含まれる。

【0020】

本発明による固体成分は、例えば、G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, Journal of Polymer Science, Vol. 51 (1961), p.399 の刊行物に記載の通常技術用語に従い「 δ 相」として定義される「回転並進無秩序性 (rototranslational disorder)」によって特徴付けられる構造の代表的な X 線スペクトルにより特徴付けられる。発明者らの知見によれば、しかしながら、この固体成分は、カルボキシル基を含有するチグラ-ナッタタイプの触媒において観察されることがないような非常に特殊な電子的及び配位環境によって特徴付けられるものである。これによれば、チタン原子（ここで触媒中心が形成されるものと考えられる）は、主に（少なくとも 80%）+3 の酸化状態を有し、その内の少なくとも 1% が正四面体配位形状を有するものである。触媒固体成分のこのような特性は、酸化状態 +3 のチタン原子を検知する電子スピン共鳴分光分析 (ESR) によって特徴付けられる。このテスト法及び該方法のチグラ-ナッタタイプの系への適用に関する詳細については、P. Brant, 及び A. N. Specca, Macromolecules, Vol. 20, No. 11 (1987), p. 2740-2744 の刊行物を参照し、その内容は参考として当明細書に含める。特に、本発明の各種触媒固体成分のテストにおいて、ESR スペクトルにおいて、それぞれ、1.905、1.953 及び 1.968 におけるファクター「 g 」によって識別される 3 つの吸収シグナル（その内の最初の 2 つのシグナルは八面配位隣接によるものであり、第 3 のシグナルは正四面配位隣接によるものである）の存在が観察され、これらのシグナルは、実験した 1 つの又は他の配位形状の +3 のチタンの相対量を充分正確に測定することを可能にする。特に、発明者らは、本発明の固体成分が、上述の意味における正四面体配位をもつチタン少なくとも 1%、好ましくは 2 - 10% を含有するとの知見を得た。これに対して、ヨーロッパ特許出願 EP-A 523,785 に記載された方法に従って得られた Ti 及び第 4 グループの第 2 の金属、すなわち、Zr、Hf 又はこれらの混合物の 1 つを含有する触媒固体成分は、ESR 分析において、添付の図 2（この図において、「 g 」値 1.968 を有するシグナルは実質的に存在せず（わずかな目立たない程度のショルダーを除く）、一方、「 g 」値 1.905 及び 1.946 を有する他の 2 つのシグナルは非常に鮮明である）から観察されるように、本質的に完全に八面配位隣接をもつチタン +3 の存在を示す。現時点では、これらの差異及び各触媒の挙動に対する影響を説明する理論を特定することができないが、オレフィン重合の点及び、特に高温法で生成された重合体の分子量の点の両方で、本発明の触媒に比べて、後者の触媒はより

10

20

30

40

50

不利益であることが明らかであるとの知見が得られている。

【0021】

通常、前駆体として使用された化合物の対イオン、例えば、アルコラート、臭素、ホスフェート基、フッ素等に由来の他の構成成分又は不純物は5重量%以下では、何ら特別な欠点を示すことなく存在できるため、上記触媒固体成分を、必ずしも、全く上述のチタン、マグネシウム、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム、塩素及びカルボキシレートのみで構成する必要はない。触媒固体成分の前駆体中に存在する他の金属の不純物は、触媒固体成分の有利な特性をあまり変化させることなく存在できる（好ましくは1重量%以下）。しかしながら、できるだけ少ない量の不純物、好ましくは2重量%以下の触媒固体成分が好ましい。

10

【0022】

本発明の固体成分中に含有されるチタンの量は、好ましくは、10重量%を越えない程度であり、より好ましくは、1-5重量%である。10重量%を越えるチタン含量は、恐らく、余分なチタンは被重合オレフィンとの相互反応に関して不活性又は利用されない形で成分中に存在すると理由で、触媒の活性の点で更なる利点を提供しない。

【0023】

本発明の好適な具体例において、各種の構成成分が、チタンに対する次の割合： $M/Ti = 0.3 - 5.0$ ； $Mg/Ti = 5.0 - 15.0$ ； $Al/Ti = 0.1 - 3.0$ ； $Cl/Ti = 20.0 - 50.0$ ； $R-COO/Ti = 0.5 - 5.0$ で触媒固体成分中に存在し、その少なくとも99重合%を形成する。チタンに対するカルボキシレートの割合は、好ましくは1.0-3.0である。

20

【0024】

既に述べたように、上記触媒固体成分の調製に関しては、実質的に4つの工程からなる独創的かつ簡単な方法が見出された。

【0025】

工程(i)において、元素チタン、マグネシウム、ハフニウム及び／又はジルコニウムの前駆体化合物からなる不活性液体の混合物を調製する。これらの化合物は、予め選ばれた不活性液体（好ましくは、炭化水素である）に溶解性又は不溶性であるこれら金属の公知の有機金属又は無機化合物の広い範囲から選択される。これら化合物の少なくとも1つ（好ましくは2つ以上）、好ましくは、マグネシウム、ハフニウム及び／又はジルコニウムの化合物は、前記不活性液体に不活性であり、懸濁液を形成するものである。混合物を形成する前駆体化合物のすべてが、選ばれた工程(i)用の不活性液体に不溶性であってもよい。特に好適な具体例では、上記化合物の全体に対して少なくとも50重量%が、予め選ばれた不活性液体に不溶性である。これらの化合物は、好ましくは、金属の全体濃度0.05-2.0モル/l、より好ましくは0.1-1.0モル/lで、不活性液体を混合される。

30

【0026】

チタン、マグネシウム、ハフニウム及びジルコニウムの化合物は、既に現存するものの中から、好ましくは、次の工程(ii)においてカルボン酸の添加によって溶解性とされるにより適した化合物から当業者によって選択される。目的に最適な化合物は、公知であれば各化合物の溶解度に基づいて、又は選ばれた液体の存在下における簡単な溶解度テストを行って選択される。溶解性又は不溶性のチタン、ハフニウム、ジルコニウム及びマグネシウムの好適な化合物の例（これらに限定されない）は、塩化物、臭化物、アルコラート、水素化物、β-ジケトネート、β-アシルエステル、アミド、カーボネート、ホスフェート、前記対イオンと混合した化合物、及びこれらグループの化合物の混合物である。ハロゲン化物、特に塩化物、及びアルコラートが特に好適である。

40

【0027】

本発明の好適な具体例では、マグネシウム、ハフニウム及び／又はジルコニウムは、粒状固体の形で又は粉末状の塩化物として、工程(i)の混合物に導入される。

【0028】

工程(i)の混合物は、好ましくは粒状又は粉末状の金属化合物を、各種の順序で、不活

50

性液体に単に添加又は混合することによって調製される。この場合の温度及び圧力は、液体がそのまま維持されるものであれば、重要なファクターではない。操作を簡単なものとするには、通常の温度及び圧力条件が明らかに有利である。工程(i)の各種の金属化合物を、方法の終了時点で得られる固体成分における相当する元素間の所望の原子比に関して選ばれるモル比で混合物に導入する。これらの原子比は、本発明によれば、方法で使用する特殊な条件に関連して、特に、工程(iii)で沈殿されるものの溶解度が異なる(特別の触媒固体成分の予測される特性をあまり損なうことなくシフトすることが可能である(普通、30%以上又は以下))ため、工程(i)における対応する化合物のモル比と必ずしも同一である必要はない。当業者であれば、方法の通常操作において、これらのシフトの実体をチェックし、最終生成物における元素間の所望のモル比に関連して試薬の割合を最適なものとすることができるであろう。

10

【0029】

本発明による方法の工程(ii)では、一般式(I)で表されるカルボン酸を工程(i)の不均質混合物に添加して、存在するすべての固体をほぼ完全に溶解させる。この溶解について使用する用語「ほぼ完全」とは、工程(ii)の終了時点で得られる溶液が透明又はわずかに濁った程度でなければならず、いかなる場合でも固体の粒状析出物を有してはならないことを意味する。

【0030】

選択される一般式(I)で表されるカルボン酸は、明らかに、調製されるべき触媒成分中に存在するカーボネートR-COOと同じ基Rを有する。基R及び対応するカルボン酸の例(これらに限定されない)は上記のとおりである。しかしながら、当該固体成分の製法及び用途と適合する、すなわち、不活性な又はマイナスの影響を及ぼさない置換基(例えば、フッ素又は塩素の如きハロゲン)によって官能化された基Rも、本発明の一般的範囲から除外されない。

20

【0031】

工程(ii)において添加されるカルボン酸は、炭化水素タイプの液体媒体中への溶解に適するように、好ましくは、鎖に比較的多量の、通常6-15個の炭素原子を含有する。炭素原子31個以上のカルボン酸は、市場で見つけることが困難であり、鎖中に20-31個の原子を含有するものと比べて格別の利点を提供するものでもない。

【0032】

本発明の方法の工程(ii)は、好ましくは、混合物中に存在する固体を迅速に溶解させるように、室温よりも高い温度で行われる。一旦溶解された後では、混合物を室温に再冷却する際にも、沈殿は生じない。溶解温度は、好ましくは20-150℃、より好ましくは70-120℃である。

30

【0033】

工程(i)の不均質混合物に、固体が消失し、透明な溶液が得られるまで、カルボン酸を添加するか、又は、カルボン酸を予め決められた量で添加し、続く工程において溶解を完了させることもできる。カルボン酸の量は、各ケースにおいて、工程(i)の混合物中に存在する不溶性化合物の性質及び量に左右される。最小量は、通常、混合物中に存在する不溶性金属化合物の当量(当量=モル/金属の価数)にほぼ等しい。しかしながら、不溶性化合物のモル数と当量との間の比の値が0.5-2.0、さらに好ましくは、1.0-1.5となるような過剰量のカルボン酸を使用することが好ましい。例えば、工程(i)の混合物において、デカン中に、いずれも不溶性のMgCl₂ 10モル及びHfCl₄ 4モル、及び溶解性のチタネートラブチレート2モルが存在する場合には、カルボン酸(例えば、2-エチルヘキサン酸)の量は、より好ましくは、36-54モルから選択される。

40

【0034】

上記カルボン酸は、純粋なものとして、又は、例えば、酸が固体である場合の混合を容易にするため、又は少量で使用される場合の用量をより正確なものとするために、不活性溶媒(好ましくは、工程(i)の混合物のものと同一液体)で希釈して使用される。

【0035】

50

本発明の特殊な具体例では、初めに、工程（i）の混合物に、室温で操作して、所望の量で添加し、続いて、このようにして得られた混合物を、存在する固体が溶解するまで、好適な温度及び圧力条件下で反応させる。

【0036】

工程（ii）は、好ましくは、外部との顕著な物質交換が生じないように、例えば、閉じられた容器内で又は溶媒の還流条件下で行われる。反応中に、上記金属の塩化物の存在によって塩酸が発生する場合には、好ましくは、塩化物を反応混合物中に溶解したままに維持する。

【0037】

本発明の触媒固体成分の調製法における工程（iii）では、一般式（II）で表される塩化アルキルアルミニウムを、上記工程（ii）の溶液と反応させて、所望の触媒固体成分を生成し、該成分を粒状沈殿として自然に液体媒体から分離させる。溶液中に存在するチタンの80-100%が沈殿する際、本発明の方法の条件下において、チタンの有利な活性型でかつ広い温度範囲で安定なマグネシウム及びハフニウムの共沈殿物が得られる。一般式（II）で表される塩化アルキルアルミニウムを沈殿剤として使用することにより、元素を、混合した塩化物、又は混合した塩化物-カルボキシレートで一時的に沈殿させること、及びチタンを還元して、主に+3の酸化状態でチタンを固体成分中に存在させるようにすることが可能になる。

【0038】

一般式（II）で表される塩化アルキルアルミニウムは、オレフィンの重合において広く使用されている。好適な塩化アルキルアルミニウムは、一般式（II）（式中、R'は、炭素原子2-8個を含有する直鎖状又は分枝状の脂肪族基である）で表される化合物である。式（II）におけるnは、好ましくは0.9-2.1である。これらの化合物の代表的な例は、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、イソブチルアルミニウムジクロライド、ジオクチルアルミニウムクロライドである。nが整数でない値である塩化アルキルアルミニウムは、公知の方法に従い、好適な割合の塩化アルミニウム及びアルミニウムトリアルキル及び／又はnが1又は2である各混合した塩化アルキルを混合することによって得られる。

【0039】

一般式（II）で表される塩化アルキルアルミニウムは、そのまま、又は不活性有機溶媒（工程（i）の混合物の調製に使用されるものの中から選ばれる）の溶液の形で添加される。塩化アルキルアルミニウムの添加は、反応混合物を好適な条件下に維持し、公知技術の1つに従って、例えば、サンプルを採取し、分析することにより、又は比色法又は目的に適する他の種類の方法によって、所望の沈殿レベルに達するまで溶液中のチタンの濃度をチェックすることによって行われる。好適な具体例によれば、ある種の反応系については、通常、沈殿に十分な塩化アルキルアルミニウムの量を決定し、ついで、予め決められた量の試薬を添加し、又は、さらに好適には過剰量で添加し、その後、所望の沈殿が形成されるまで反応させることによって粒状固体の迅速な生成を促進することができる。一般に、目的に適した塩化アルキルアルミニウムの最少量は、次の等式による実質的に計算法によって決定されることが見出された。

【0040】

【数1】

$AlR'_nC l_{(3-n)}$ の最少量

$$= 2 / (3 - n) [(\text{工程 (i) における } (4 \times T i \text{ のモル数} + 2 \times M g \text{ のモル数} + 4 \times H f \text{ のモル数} + 4 \times Z r \text{ のモル数} - C l \text{ のモル数}) + \text{工程 (ii) における } (R C O O H) \text{ のモル数})]$$

10

20

30

40

50

一般式 (II) で表される塩化アルキルアルミニウムの量は、好ましくは、上記最少量の 10-100% 過剰の量である。可能ではあるが、それ以上の過剰量は、望ましくない副反応を活性化するため賢明ではない。

【0041】

工程 (iii) では、20-120℃において、予め選択された温度に応じて 0.5-8 時間の期間操作することが好適である。好適な具体例では、室温 (20-25℃) - 約 60℃ の温度において操作して、塩化アルキルアルミニウムを工程 (ii) の溶液に添加し、得られた混合物を 50-100℃ に加熱し、この温度に 45-180 分間維持する。

【0042】

これらの条件下で操作することにより、触媒固体成分が、好ましくは 1-20 μm の平均粒径をもつ粒状沈殿物の形又は粉末状で得られる。

10

【0043】

このようにして得られた触媒固体成分は、工程 (iv) において、通常、例えば、溶媒の蒸発、デカンテーション、濾過又は遠心を含む普通の液体/固体分離法によって液体から分離され、好ましくは、炭化水素溶媒で洗浄され、任意に乾燥される。

【0044】

上記の操作はすべて、アルミニウムアルキル及び触媒固体成分の空気及び湿度に対する感受性のため、制御された不活性雰囲気、窒素又はアルゴン雰囲気中において好適に行われる。

【0045】

20

本発明の特殊な態様によれば、前記触媒固体成分は、好ましくは、制御された及び狭い粒子サイズを有する不活性固体上に担持された形でもよい。好適な不活性溶媒は、上述の触媒部分の特性、特に、Ti(+3)の量、各種の元素とカルボキシレートとの間の比、及びチタンの特殊な配位特性を変質させないものである。これらの固体の例は、例えば、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、混合ケイ素-アルミニウム酸化物、チタン酸化物、シリケート、シリカーアルミネート、ゼオライト、及び他の同様の生成物の如き無機固体である。キャリアーとして、ある種の官能化ポリスチレンの如き高分子有機固体も使用される。好適な固体は、シリカ、アルミナ (各種の形状のもの)、無定形又は結晶性のシリカーアルミネート (ゼオライト) である。不活性キャリアーの量は、通常、得られる担持固体成分の 50-90 重量% を形成するように選択される。これらの担持された固体成分は、特に、気相における重合法に適している。

30

【0046】

本発明によれば、不活性の固体キャリアーは、所望の量で、工程 (i) 又はさらに良好には工程 (ii) において、不活性液体中の懸濁液として導入される。このようにして、ついで、固体成分は、その均質な分布を促進する工程 (iii) の間に、不活性キャリアーの表面上に沈殿される。別法によれば、工程 (ii) において、前記キャリアーに前記溶液を含浸させ、続いて工程 (iii) の塩化アルキルアルミニウムで処理して、より均質な分布状態で前記成分を不活性キャリアー上へ沈殿させる。

【0047】

さらに他の態様によれば、本発明は、周期表第 1、2 又は 13 グループの金属の水素化物又は有機金属化合物と組み合わせた上述の触媒固体成分からなる α-オレフィン、特に、エチレンの重合又は共重合用の触媒にも係る。助触媒として、好ましくは、アルキル部に炭素原子 1-10 個、好ましくは 2-6 個を含有するアルミニウムトリアルキル及びアルキルアルミニウムハロゲン化物 (特に、塩化物) が使用される。これらの中でも、アルミニウムトリエチル、アルミニウムトリ n-ブチル、アルミニウムトリイソブチル及びアルミニウムトリヘキシルが好適である。本発明の触媒において、アルミニウム (助触媒中) とチタン (触媒固体成分中) との原子比は、採用する特殊な重合系及びその純度に応じて、一般に、2:1-500:1、好ましくは、5:1-200:1 である。

40

【0048】

前記触媒は、公知技術に従い、好ましくは、1 又はそれ以上の被重合オレフィンでなる又

50

は含有する好適な液体媒体（通常、炭化水素）中において、固体成分及び助触媒を接触させることによって形成される。本発明の触媒が使用される重合法の特性に応じて、触媒は外部で調製され、続いて、重合反応器に導入されるか、又は構成成分を別々に反応器に供給することによって「その場で」生成される。触媒を調製する際の温度は特に重要ではなく、広い範囲から選ばれ、好ましくは、 0°C —重合の際の触媒の作動温度の範囲から選ばれる。触媒の形成は、通常、室温においてほぼ瞬時であるが、あるケースでは、重合開始前に、温度に応じて、成分を10秒—30分間接触させることができる。

【0049】

特殊な要求を満足させるに好適な触媒系を得るため、本発明による上記触媒に、任意に、1又はそれ以上の添加剤又は付加成分を添加できる。このようにして得られた触媒系も、本発明の範囲内に包含されるものである。本発明の触媒の調製及び／又は処方に含まれる添加剤又は成分は、例えば、脂肪族及び／又は芳香族炭化水素、脂肪族及び芳香族エーテルの如き不活性溶媒、例えば、非重合性のオレフィン、エーテル、第3級アミン及びアルコールから選ばれる弱い配位性の添加剤（ルイス塩基）、例えば、ケイ素ハロゲン化物、ハロゲン化炭化水素（好ましくは、塩化物）の如きハロゲン化剤等、及びエチレン及び他の α -オレフィンの重合又は共重合に関する分野において通常使用される他の可能なすべての成分である。

【0050】

本発明は、上述の触媒を使用する α -オレフィンの重合又は共重合法にも係る。本発明による触媒は、連続式又はバッチ式、1工程又は多工程式の公知の α -オレフィンの重合又は共重合法の実質的にすべてにおいて、例えば、低圧（ $0.1-1.0\text{ MPa}$ ）、中圧（ $1.0-10\text{ MPa}$ ）又は高圧（ $10-150\text{ MPa}$ ）、 $20-300^{\circ}\text{C}$ の温度、任意に不活性希釈剤の存在下での方法において使用され、優秀な結果をもたらす。分子量調節剤として、水素が有利に使用される。

【0051】

これらの方法は、通常、3—12個、好ましくは6—10個の炭素原子を含有する脂肪族又は環状脂肪族飽和炭化水素でなる液状希釈剤（例えば、液状プロピレン中でのエチレン及びプロピレンの公知の共重合法におけるように、単量体で構成されていてもよい）の溶液又は懸濁液中で行われる。重合混合物に導入される触媒の量は、好ましくは、チタンの濃度が $10^{-4}-10^{-8}$ モル/lとなるように選択される。

【0052】

別法によれば、重合は、例えば、流動床反応器中、通常、 $0.5-5\text{ MPa}$ の圧力及び $50-150^{\circ}\text{C}$ の温度において気相で行われ、この場合、本発明の固体成分が上述のごとく不活性キャリアー上に担持されたタイプのものであることが好ましい。

【0053】

上記方法において使用される α -オレフィンは、好ましくは2—20個、さらに好ましくは2—8個の炭素原子を含有する脂肪族、環状脂肪族又は芳香族のもの、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン及び1-オクテン、エチレン-ノルボルネン、スチレンである。ホモ重合及び共重合に関しては、エチレンが特に好適であり、ただし、共重合の場合、エチレンが主の単量体である。

【0054】

特に、本発明のバイメタル触媒は、バイメタル触媒を使用する重合法において通常得られるものと比べて、驚くほど狭い分子量分布をもつエチレンの重合体及び共重合体の調製に使用される。

【0055】

本発明による触媒は、直鎖状ポリエチレンを生成するエチレンの重合において、及び特殊な重合条件及び α -オレフィン自体の量及び構造に応じて異なった特性を有する共重合体を生成するエチレンとプロピレン又はより高級な、好ましくは炭素原子4—10個を含有する α -オレフィンとの共重合において使用され、優秀な結果が得られる。例えば、 $0.880-0.940$ の密度、及び好ましくは $100,000-2,000,000$ の平均分子量をもつ直鎖状ポリエチ

10

20

30

40

50

レンが得られる。直鎖状の低密度又は中密度ポリエチレン（密度に応じて、ULDPE、VLDPE、及びLLDPEの略称で示されることが知られている）の調製においてエチレンの共単量体として好適に使用される α -オレフィン、1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクテンである。

【0056】

本発明の触媒は、過酸化物によって硬化可能であり、老化及び劣化に対して極めて抵抗性である飽和弾性共重合体を生成するエチレン及びプロピレンの共重合において、又はEPDMタイプの硬化可能なゴムを得るためのエチレン、プロピレン及び炭素原子5-20個を含有する非共役ジエンの三元重合においても有利に使用される。

【0057】

これらの共重合体の調製用に使用される代表的な非共役ジエンの例は、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）、1,4-ヘキサジエン及び1,6-オクタジエンである。

【0058】

本発明による触媒は、溶液中、高温での α -オレフィン、特にエチレンの重合又は共重合において特に有利に使用される。これらの方法は、通常、130-300℃の温度及び1-25 MPa、好ましくは5-20 MPaの圧力において、形成された重合体を操作温度において溶液中に維持し得る不活性液体の存在下で行われる。このようにして、容易に制御可能であり、短い滞留時間及び高い生産率を可能にする柔軟な方法と共に、均質な反応混合物が得られる（ただし、触媒に関しては除く）。ポリオレフィンの溶解特性及び比較的低い毒性の両方に関して好適な液体は、例えば、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン及びデカリンの如き炭素原子6-10個を含有する脂肪族又は環状脂肪族炭化水素である。ついで、重合体を、沈殿又は溶媒の揮発によって分離する。この種の公知の方法についての一般的情報に関しては、利用できる多くの文献の中でも、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2版 (1986), Vol. 6, p. 471-472, John Wiley & Sons 編を参照できる。

【0059】

特に半結晶性である場合、ポリオレフィンは溶媒中にあまり溶解しないため、これらの方法の実施には、比較的高い温度、好ましくは150-230℃を使用することが重要である。該方法は、採用する技術に応じて、断熱又は恒温反応器において行われる。しかしながら、このような高温における重合法では、得られる重合体の平均分子量が明らかに低下し、通常の変換法には許されないほど高いメルトフローインデックス（MFI）レベルを生ずる。溶液法で通常使用される触媒はバナジウムを基材とするものであるが、これらは、広範な用途にとって満足できる分子量をもつポリオレフィンを生成できず、上記利点にもかかわらず、該方法自体の普及を制限している。加えて、これら触媒の活性度に関しても、さらに改善する余地がある。一方、懸濁法において普通に使用されるチグラ-ナッタタイプの公知の触媒は、高温で使用される際のものよりもさらに適したものではなく、特に、通常の用途の多くに関して適さない低い分子量をもつポリエチレンを生成する。

【0060】

本発明による触媒は、意外にも、高い平均分子量をもつエチレンの重合体及び共重合体を得ることを可能にし、上述の高温で操作して、同じ操作条件下で使用される従来の触媒を比べて、かなり低いMFI値を得ることも可能にする。

【0061】

本発明を、その多くの態様において、添付図面及び下記実施例によって、さらに詳細に説明する。しかしながら、これらは単に説明のために例示したものであり、いずれにしても本発明の精神を制限するものではない。

【0062】

特に、図1は、後述の実施例1に従って得られた触媒固体成分に関するESRスペクトルを表すチャートであり；図2は、後述の実施例5（比較例）に従って得られた触媒固体成分に関するESRスペクトルを表すチャートである。これらのチャートにおいて、吸収スペクトルの導関数（任意の単位）を縦軸に示し、「g」ファクター値（下記に定義する）を横軸に示す。

【0063】

両ケースとも、ESRスペクトルは、マイクロ波の周波数を1 Hz以下の精度で測定できる周波数メーターHP 5350Bを備え、磁気成分のエネルギー分離に関して測定された電子スピンの「g」ファクターの第3の10進数の評価が可能なESR Bruker ESP 300E 分光計によって得られたものである。

【0064】

E.S.R.磁気共鳴分光分析では、周波数 ν をもつ磁界を、磁界Hの方向に対して90°の角度で与えて、共鳴遷移を生じさせる。

【0065】

遷移の共鳴エネルギーは、

$$g = h\nu / \beta H$$

(ここで、

【0066】

【数2】

$$\beta = \frac{eh}{4\pi mc} = 0.92731 \cdot 10^{-20} \text{ エルグガウス}$$

及びH=された磁気誘導ベクトル（ガウスとして表示））によって与えられ、このようにして、例えば、F.E. Mabbs, 及びD. Collison, Electron Paramagnetic Resonance of transition metal compounds, Elsevier, Amsterdam, (1992)の刊行物に記載された技術に従って「g」ファクターの測定が可能である。

【0067】

Ti+3の定量は、触媒サンプルのESRシグナルの相対強さを、スピンの濃度（Cu²⁺の原子数=1.19×10²⁰ スピン/g）をもつCaSO₄中におけるCuSO₄の機械的混合物とを比較することによって行われる。

【0068】

実施例

下記の分析法及び特定法を使用した。

【0069】

元素分析

粉末状の触媒を湿式処理した後、ICP II Perkin Elmer 1000装置（発光分光器）を使用するプラズマ分光測光によって、触媒固体成分の金属成分（Ti、Zr、Hf、Mg、Al）の定量分析を行った。

【0070】

同じサンプル中の塩素含量を、粉末状触媒の湿式処理後に、Ag/AgCl電極（滴定溶液：0.01M AgNO₃）をDOSIMAT 655 METROHM 装置と共に使用して、電気化学分析によって測定した。672 METROHM 滴定プロセッサによって相対滴定曲線を記録した。

【0071】

X線回折

触媒（粉末状）サンプルのXRDスペクトルを、銅のK α 線（ $\lambda=0.15418$ nm）を使用して、Siemens D500TT 回折計によって記録した。Package Siemens DIFFRAC-ATを使用してスペクトルを処理した。

【0072】

メルトフローインデックス

重合体の重量平均分子量に相関するメルトフローインデックス（MFI）を、標準法ASTM-D 1238 Eによって測定した。190℃において荷重2.16 kgで測定したMFI（10分当たりの溶融重合体のグラム数：g/10分で表される）が得られた。

【0073】

10

20

30

40

50

せん断感度 (S.S.) を、共に上記ASTM標準法に従って測定した2.16 kgにおけるMFI及び21.6 kgにおけるMFIの間の比として算定した。このパラメーターは、通常、分子量分布に相關する。

【0074】

試薬及び材料

下記の試薬及び材料を、下記実施例において使用した。特に記載しない限り、生成物は入手したままで使用した。

【0075】

塩化マグネシウム (MgCl_2 、粉末状、純度 >99.4%) : PECHINEY ITALIA社製 ; チタンテトラブチレート ($\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$ 、純度 >99.90%) : Du Pont社製、商品名 TYZOR BTM ; 四塩化ハフニウム (HfCl_4 、純度 <95.5% (Zr <4.5%)) : Pechiney Italia社製 ; 2-エチルヘキサン酸 (純度99.00%) : BASF社製 ; イソブチルアルミニウムジクロライド (純度99.90%) : WITCO社製 ; n-デカン : Synthesis-(PR)社製、商品名 SYNTSOL LP 10、モレキュラーシーブを通過させることにより精製したもの。

【0076】

【実施例1】

下記の生成物を順に反応器 (500 ml) に装入した :

n-デカン 70 ml ; MgCl_2 2.1 g (22.3ミリモル) ; チタンテトラブチレート 0.7 g (2.07ミリモル、0.7 ml) ; 及び四塩化ハフニウム HfCl_4 0.95 g (2.96ミリモル)。

【0077】

続いて、2-エチルヘキサン酸 13.3 g (75ミリモル、12 ml) を、室温において、攪拌下でゆっくりと添加した。このようにして得られた懸濁液を 90 °C に加熱し、閉じた反応器中で、この温度に 30 分間維持した。このようにして、明るい黄色のわずかに不透明な溶液が得られた。

【0078】

上述のごとくして得られた溶液を室温に冷却した後、n-デカン 40 ml に希釈したイソブチルアルミニウムジクロライド 19.3 g (124.5ミリモル、17.2 ml) を滴下した。このようにして得られた反応混合物を、攪拌下、80 °C に加熱し、この温度に 2 時間維持した。得られた暗褐色の固体をデカンテーションによって母液から分離し、続いて、各 400 ml ずつの n-デカンによって 2 回洗浄した。

【0079】

チタン 2.7 重量% を含有し (初期チタンテトラブチレートに関する合成収率 90%)、次の成分間のモル比 : $\text{Hf} / \text{Ti} = 1.6$; $\text{Mg} / \text{Ti} = 8.5$; $\text{Al} / \text{Ti} = 1.2$; $\text{Cl} / \text{Ti} = 30.9$; ($\text{2-エチルヘキサノエート} / \text{Ti} = 0.8$) によって特徴付けられる所望の触媒固体成分 3.3 g が得られた。

【0080】

X線スペクトルは、「 δ 」タイプの無秩序構造を代表する典型的な非常に広いシグナルを示した。酸化状態 +3 のチタンの量は総チタンの 97% である。

【0081】

このようにして得られた固体成分の ESR スペクトルを図 1 に示す。1.968 における「g」を有するシグナルにより、1.905 及び 1.953 に「g」を有する他の 2 つのシグナルとの関係に当てはめると、 $\text{Ti} + 3$ の 4% がテトラ配位隣接をなすものと決定される。

【0082】

【実施例2】

下記の生成物を順に反応器 (5000 ml) に装入した :

n-デカン 1000 ml ; MgCl_2 16 g (168ミリモル) ; $\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$ 4.8 g (14.1ミリモル、4.8 ml) ; 及び HfCl_4 2.3 g (7.2ミリモル)。

【0083】

続いて、2-エチルヘキサン酸 76.6 g (531ミリモル、84.8 ml) を、室温において、攪拌下でゆっくりと添加した。このようにして得られた懸濁液を 90 °C に加熱し、閉じた反応

10

20

30

40

50

器中で、この温度に30分間維持した。このようにして、明るい黄色のわずかに不透明な溶液が得られた。溶液を室温に冷却した後、n-デカン320 mlに希釈したイソブチルアルミニウムジクロライド136.7 g (882ミリモル、122 ml)を滴下した。このようにして得られた反応混合物を、攪拌下、80℃に加熱し、閉じた反応器中で、この温度に2時間維持した。得られた紫-ピンク色の固体をデカンテーションによって母液から分離し、続いて、各1000 mlずつのn-デカンによって2回洗浄した。

【0084】

チタン2.5重量%を含有し(初期チタンテトラブチレートに関する合成収率90%)、次の成分間のモル比： $Hf/Ti = 0.5$ ； $Mg/Ti = 15.2$ ； $Al/Ti = 0.6$ ； $Cl/Ti = 36$ ；(2-エチルヘキサノエート)/ $Ti = 1.0$ によって特徴付けられる所望の触媒固体成分23.1 gが得られた。

10

【0085】

X線スペクトルは、「 δ 」タイプの無秩序構造を代表する典型的な非常に広いシグナルを示した。酸化状態+3のチタンの量は総チタンの98%である。

【0086】

【実施例3】

下記の生成物を順に反応器(5000ml)に装入した：

n-デカン800ml； $MgCl_2$ 19 g (200ミリモル)； $Ti(n-OBu)_4$ 5.7 g (16.7ミリモル、5.7 ml)；及び $HfCl_4$ 13.5 g (42.1ミリモル)。

【0087】

20

続いて、2-エチルヘキサノ酸105.6 g (732ミリモル、117 ml)を、室温において、攪拌下でゆっくりと添加した。実施例1と同じ操作法を採用して操作を行い、明るい黄色のわずかに不透明な溶液を得た。溶液を室温に冷却した後、n-デカン433 mlに希釈したイソブチルアルミニウムジクロライド185.8 g (1199ミリモル、165.9 ml)を滴下した。このようにして得られた反応混合物を、攪拌下、80℃に加熱し、閉じた反応器中で、この温度に2時間維持した。

【0088】

ついで、冷却した後、紫-ピンク色の固体が得られ、この固体をデカンテーションによって母液から分離し、続いて、各1000 mlずつのn-デカンによって2回洗浄した。

【0089】

30

チタン1.7重量%を含有し(初期チタンテトラブチレートに関する合成収率85%)、次の成分間のモル比： $Hf/Ti = 3.0$ ； $Mg/Ti = 13.1$ ； $Al/Ti = 0.9$ ； $Cl/Ti = 42$ ；(2-エチルヘキサノエート)/ $Ti = 2.6$ によって特徴付けられる所望の触媒固体成分40.2 gが得られた。

【0090】

X線スペクトルは、「 δ 」タイプの無秩序構造を代表する典型的な非常に広いシグナルを示した。酸化状態+3のチタンの量は総チタンの98%である。

【0091】

【実施例4】

下記の生成物を順に反応器(500 ml)に装入した。

40

【0092】

n-デカン100ml； $MgCl_2$ 3.05 g (32ミリモル)； $Ti(n-OBu)_4$ 0.95 g (2.8ミリモル、0.95 ml)；及び $HfCl_4$ 4.5 g (14ミリモル)。

【0093】

続いて、2-エチルヘキサノ酸19.9 g (138ミリモル、22 ml)を、室温において、攪拌下でゆっくりと添加した。実施例1と同じ操作法を採用して操作を行い、蜂蜜イエローの溶液を得た。溶液を室温に冷却した後、n-デカン81 mlに希釈したイソブチルアルミニウムジクロライド34.7 g (224ミリモル、31 ml)を滴下した。このようにして得られた反応混合物を、攪拌下、80℃に加熱し、この温度に2時間維持した。得られた暗褐色の固体をデカンテーションによって母液から分離し、続いて、各400 mlずつのn-デカンに

50

よって2回洗浄した。

【0094】

チタン1.6重量%を含有し（初期チタンテトラブチレートに関する合成収率85%）、次の成分間のモル比： $Hf/Ti = 4.3$ ； $Mg/Ti = 9.0$ ； $Al/Ti = 2.1$ ； $Cl/Ti = 39.4$ ； $(2\text{-エチルヘキサノエート})/Ti = 5.1$ によって特徴付けられる所望の触媒固体成分7.1gが得られた。

【0095】

X線スペクトルは、「 δ 」タイプの無秩序構造を代表する典型的な非常に広いシグナルを示した。

【0096】

10

【実施例5】

下記の生成物を順に反応器（5000 ml）に装入した。

【0097】

n-デカン1000ml； $MgCl_2$ 17 g（181ミリモル）； $Ti(n\text{-}OBu)_4$ 5.1 g（15ミリモル、5.1 ml）；及び $ZrCl_4$ 5.24 g（22.5ミリモル）。

【0098】

続いて、2-エチルヘキサン酸88.2 g（613ミリモル、97.7 ml）を、室温において、攪拌下でゆっくりと添加した。このようにして得られた混合物を90℃に加熱し、この温度に30分間維持した。このようにして、明るい黄色のわずかに不透明な溶液が得られた。

【0099】

20

溶液を室温に冷却した後、n-ヘプタン363 mlに希釈したイソブチルアルミニウムジクロライド155.6 g（1004ミリモル、139 ml）を滴下した。このようにして得られた反応混合物を98℃に加熱し、この温度に2時間維持した。

【0100】

得られた紫色の固体をデカンテーションによって母液から分離し、続いて、各1000 mlずつのn-ヘプタンによって2回洗浄した。

【0101】

チタン2.4重量%を含有し（初期チタンテトラブチレートに関する合成収率90%）、次の成分間のモル比： $Zr/Ti = 2.1$ ； $Mg/Ti = 9.3$ ； $Al/Ti = 1.1$ ； $Cl/Ti = 30.5$ ； $(2\text{-エチルヘキサノエート})/Ti = 2.8$ によって特徴付けられる所望の触媒固体成分26.9gが得られた。

30

【0102】

X線スペクトルは、「 δ 」タイプの無秩序構造を代表する典型的な非常に広いシグナルを示した。

【0103】

【実施例6（比較例）】

比較のため、上述の特許EP-A 523,785に記載のごとく、予め調製した金属カルボキシレートの使用に基づく方法に従って触媒固体成分を調製した。

【0104】

1) $MgCl(2\text{-エチルヘキサノエート})$ 溶液の調製

40

n-デカン100 ml中に懸濁させた $MgCl_2$ 11.4 g（107.7ミリモル）を反応器（500 ml）に装入した。ついで、室温において攪拌しながら、2-エチルヘキサン酸46.6 g（323ミリモル、51.6 ml）をゆっくりと添加した。反応混合物を温度100℃とし、懸濁液中に窒素を5時間発泡させることによって、存在する塩素を部分的に除去した。

【0105】

終了時、次の濃度の溶解物質： $Mg = 1034$ ミリモル/l； $Cl = 786$ ミリモル/l；2-エチルヘキサン酸=3102ミリモル/lを含有する透明な明るい黄色の溶液104 mlが得られた。

【0106】

2) $HfCl_2(2\text{-エチルヘキサノエート})_2$ 溶液の調製

50

n-デカン150 ml中に懸濁させた HfCl_4 20 g (62.4ミリモル)を反応器(500 ml)に装入した。ついで、室温において攪拌しながら、2-エチルヘキサン酸18 g (124.8ミリモル、19.9 ml)をゆっくりと添加した。

【0107】

反応混合物を温度100℃とし、懸濁液中に窒素を5時間発泡させることによって、存在する塩素を部分的に除去した。終了時、次の濃度の溶解物質： Hf = 95.4ミリモル/l； Cl = 174.8ミリモル/l；2-エチルヘキサン酸 = 191ミリモル/lを含有する透明な明るい黄色の溶液131 mlが得られた。

【0108】

3) TiCl_2 (2-エチルヘキサノエート) $_2$ 溶液の調製

10

n-デカン100 ml中に溶解させた TiCl_4 4.3 g (22.7ミリモル、2.5 ml)を反応器(500 ml)に装入した。ついで、室温において攪拌しながら、2-エチルヘキサン酸6.5 g (45.1ミリモル、7.2 ml)をゆっくりと添加した。反応混合物を温度100℃とし、懸濁液中に窒素を5時間発泡させることによって、存在する塩素を部分的に除去した。次の濃度の溶解物質： Ti = 330ミリモル/l； Cl = 650ミリモル/l；2-エチルヘキサン酸 = 660ミリモル/lを含有する透明な暗緑色の溶液69 mlが得られた。

【0109】

4) 触媒固体成分の調製

下記の生成物を順に反応器(500ml)に装入した：

— n-デカン150ml；

20

— 上述の如く調製した Mg 6.5 g (20.7ミリモル)、2-エチルヘキサン酸8.95 g (62ミリモル)及び塩素0.56 g (15.8ミリモル)を含有する MgCl (2-エチルヘキサノエート)の溶液20ml

— 上述の如く調製した Hf 0.44 g (2.5ミリモル)、塩素0.16 g (4.5ミリモル)及び2-エチルヘキサン酸0.72 g (5ミリモル)を含有する HfCl_2 (2-エチルヘキサノエート) $_2$ の溶液25.2 ml；

— 上述の如く調製した Ti 0.44 g (2.5ミリモル)、塩素0.13 g (3.7ミリモル)及び2-エチルヘキサン酸0.54 g (3.76ミリモル)を含有する TiCl_2 (2-エチルヘキサノエート) $_2$ の溶液5.7 ml。

【0110】

30

透明な溶液が形成され、該溶液に、n-デカン42 mlで希釈したイソブチルアルミニウムジクロライド17.5 g (113ミリモル)を、温度約30℃においてゆっくりと滴下した。添加終了後、温度を約80℃とし、混合物を攪拌下に2時間維持した。微細に懸濁した赤がかかった褐色の固体が形成され、これをデカンテーションによって母液から分離し、続いて、400 mlずつのn-ヘプタンで2回洗浄した。

【0111】

チタン2.8重量%を含有し(初期チタンテトラブチレートに関する合成収率85%)、次の成分間のモル比： Hf/Ti = 1.3； Mg/Ti = 9.2； Al/Ti = 1.7； Cl/Ti = 31.1；(2-エチルヘキサノエート)/ Ti = 0.6によって特徴付けられる所望の触媒固体成分2.8 gが得られた。

40

【0112】

X線スペクトルによって、かかる固体が「 δ 」タイプの無秩序構造を有することが証明された。酸化状態+3のチタンの量は97%であった。

【0113】

このようにして得られた固体成分のESRスペクトルを図2に示す。本発明による固体成分に係る図1に示したスペクトルにおいては存在している「g」=1.968におけるシグナルが存在していないことが認められる。

【0114】

【実施例7(比較例)】

比較のため、チタン及びハフニウムの代わりに、チタンのみを基材とする触媒固体成分を

50

調製した。使用した方法は、本発明の方法と同様である。

【0115】

下記の生成物を順に反応器 (500 ml) に装入した：

n-デカン100 ml；MgCl₂ 5.6 g (58.8ミリモル)；及びTi(n-OBu)₄ 1.3 g (3.8ミリモル、1.3ml)。

【0116】

続いて、2-エチルヘキサン酸25.4 g (176ミリモル、28.1 ml)を、室温において、攪拌下でゆっくりと添加した。

【0117】

このようにして得られた懸濁液を90℃に加熱し、閉じた反応器中で、この温度に30分間維持した。終了後、初期MgCl₂の約15重量%が懸濁液中の微細粒子として不溶のままで残っていた。室温に冷却した後、このようにして得られた混合物を、前の工程において不溶のままで残った固体を分離することなく、イソブチルアルミニウムジクロライドと反応させた。詳述すれば、n-デカン104 mlに希釈したイソブチルアルミニウムジクロライド44.6 g (288ミリモル、39.8 ml)を混合物に添加し、ついで、80℃に加熱し、この温度に2時間維持した。

【0118】

得られた淡いピンク色の固体をデカンテーションによって母液から分離し、続いて、各400 mlずつのn-デカンによって2回洗浄した。チタン2.6重量%を含有し(初期チタンに関する合成収率85%)、次の成分間のモル比：Mg/Ti=12.6；Al/Ti=2.7；Cl/Ti=34.4；(2-エチルヘキサノエート)/Ti=1.9によって特徴付けられる所望の触媒固体成分6.1 gが得られた。

【0119】

酸化状態+3のチタンの量は98%であった。

【0120】

【実施例8-16 (溶液中でのエチレンの共重合)】

上述のごとくして得られた触媒成分を使用して、それぞれ相対的に均一な条件下で各種の重合テストを実施した。

【0121】

一般的操作法

攪拌機、マノメーター及びガス状試薬を供給するための好適な接続部を具備する高圧反応器(51)に、次の生成物：無水のn-デカン2.0 l (溶媒として)、アルミニウムトリエチル(助触媒及び不純物スカベンジャーとして作用する)、1-ヘキセン74 ml (共単量体として)及び触媒固体成分を装入した。温度を所望レベル、通常、210-220℃とし、液体を攪拌下に維持しながら、所望圧力に達するまで、エチレンを急速に導入した。

【0122】

共重合反応を5分間続け、ついで、二酸化炭素で飽和したエタノール(二酸化炭素(ドライアイス)10 g (230ml)を含有するエタノール20ml)16 g (350ミリモル)を添加することによって停止させた。

【0123】

形成された重合体をメタノールの添加によって沈殿させ、再度、メタノールによって洗浄した。ついで、空気流中で乾燥させ、秤量し、上述した方法に従って密度、メルトフローインデックス(MFI)及びせん断感度を測定することによって特徴付した。

【0124】

重合テストの詳細、条件及び結果を表1に概略して示す。この表の欄は、各実施例に関して、順に、実施例番号、使用した触媒固体成分の調製例、その量(mg)及びチタンの相当量(μモル)、重合温度及び圧力、得られた重合体の量及びその密度、MFI及びせん断感度、及び最後にチタンに関する触媒活性度を示す。

【0125】

実施例15及び16は比較例である。

10

20

30

40

50

【0126】
【表1】

エチレン-1-ヘキセンの共重合

実施例 (番号)	固体成分			Al(Et) ₃ (ミリモル)	温度 (°C)	総圧力 (MPa)	得られた重合体				触媒の活性度 (kg(重合体/ g (Ti))
	調製 (実施例番号)	量 (mg)	Ti (μモル)				量 (g)	密度 (g/cm ³)	MFI(2.16g) (g/10分)	せん断 感度	
8	1	37.0	21	1.00	210	1.3	55.5	0.9295	0.27	37.5	57.0
9	1	40.6	23	0.50	225	1.3	52.8	0.9306	0.74	34.1	48.0
10	1	37.0	21	0.50	220	1.5	62.9	0.9302	0.44	32.9	63.0
11	2	48.8	25	1.00	215	1.5	34.2	0.9290	0.50	39.8	27.5
12	3	69.4	25	1.00	217	1.5	48.6	0.9280	0.60	38.5	40.6
13	4	79.8	28	1.00	215	1.5	39.9	0.9270	0.50	37.4	30.0
14	5	50.0	25	0.50	218	1.5	40.0	0.9325	0.90	40.0	33.3
15(注)	6	42.4	25	1.00	217	1.5	33.9	0.9310	3.11	34.9	27.5
16(注)	7	40.6	23	1.00	214	1.5	32.5	0.9294	8.17	—	27.0

注 = 比較例

一般的条件: n-デカン2l; 1-ヘキセン50ml; 滞留時間=5分

10

20

30

40

50

【0127】

【実施例17】

反応器(51)に、順に、無水のn-デカン2000 ml、アルミニウムトリエチル57 mg (0.5ミリモル、0.07 ml)、1-ヘキサン45 g (536ミリモル、66 ml)及び実施例1の触媒固体成分12.2 mg (チタン0.33 mg (6.9 μモル)に相当)を装入した。

【0128】

重合温度を183℃とし、圧力をエチレンで1.3 MPaとした。反応を5分間続け、ついで、エタノール20 ml、二酸化炭素(ドライアイス)10 gを含有する混合物の添加によって停止させた。

【0129】

終了後、188 kg (ポリエチレン) / g (成分中のチタン)の活性度で、ポリエチレン63 gが得られた。このようにして得られたポリエチレンは、次の特性を有する：MFI (2.16 kg) = 0.02 dg/10分、せん断感度43.4、密度=0.9244 g/ml。

【0130】

【実施例18】

反応器(51)に、順に、無水のn-デカン2000 ml、アルミニウムトリエチル57 mg (0.5ミリモル、0.07 ml)、1-ヘキサン35 g (417ミリモル、52 ml)及び実施例1の触媒固体成分29.6 mg (チタン0.8 mg (16.7 μモル)に相当)を装入した。

【0131】

重合温度を218℃とし、圧力をエチレンで1.3 MPaとした。ついで、上記実施例17と同じ操作法を採用した。終了後、59 kg (ポリエチレン) / g (成分中のチタン)の活性度で、ポリエチレン48 gが得られた。このようにして得られたポリエチレンは、次の特性を有する：MFI (2.16 kg) = 0.3 dg/10分、せん断感度=34.5、密度=0.9312 g/ml。

【0132】

【実施例19】

反応器(51)に、順に、無水のn-デカン2000 ml、アルミニウムトリエチル57 mg (0.5ミリモル、0.07 ml)、1-オクテン67 g (598ミリモル、94 ml)及び実施例1の触媒固体成分44.4 mg (チタン1.2 mg (25.0 μモル)に相当)を装入した。

【0133】

重合温度を220℃とし、圧力をエチレンで1.45 MPaとした。ついで、上記実施例17と同じ操作法を採用した。終了後、45.8 kg (ポリエチレン) / g (成分中のチタン)の活性度で、ポリエチレン55 gが得られた。このようにして得られたポリエチレンは、次の特性を有する：MFI (2.16 kg) = 0.76 dg/10分、せん断感度=37.4、密度=0.9275 g/ml。

【0134】

【実施例20】

反応器(51)に、順に、無水のシクロヘキサン2000 ml、アルミニウムトリイソブチル99 mg (0.5ミリモル、0.07 ml)、1-ヘキサン50 g (595ミリモル、75 ml)及び実施例1の触媒固体成分37 mg (チタン1.0 mg (20.9 μモル)に相当)を装入した。

【0135】

重合温度を173℃とし、圧力をエチレンで1.4 MPaとした。ついで、上記実施例17と同じ操作法を採用した。終了後、86 kg (ポリエチレン) / g (成分中のチタン)の活性度で、ポリエチレン85 gが得られた。このようにして得られたポリエチレンは、次の特性を有する：MFI (2.16 kg) = 0.1 dg/10分、せん断感度=30.4、密度=0.9087 g/ml。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1に従って得られた触媒固体成分に関するESRスペクトルを表すチャートである。

【図2】 実施例5(比較例)に従って得られた触媒固体成分に関するESRスペクトルを

10

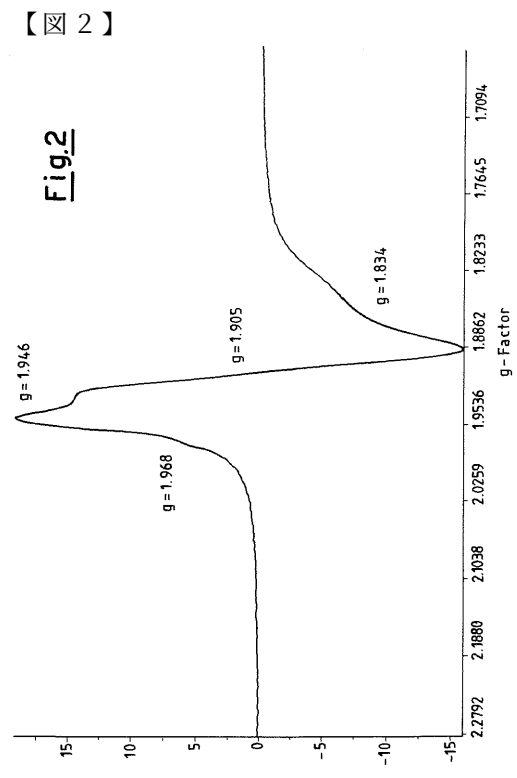
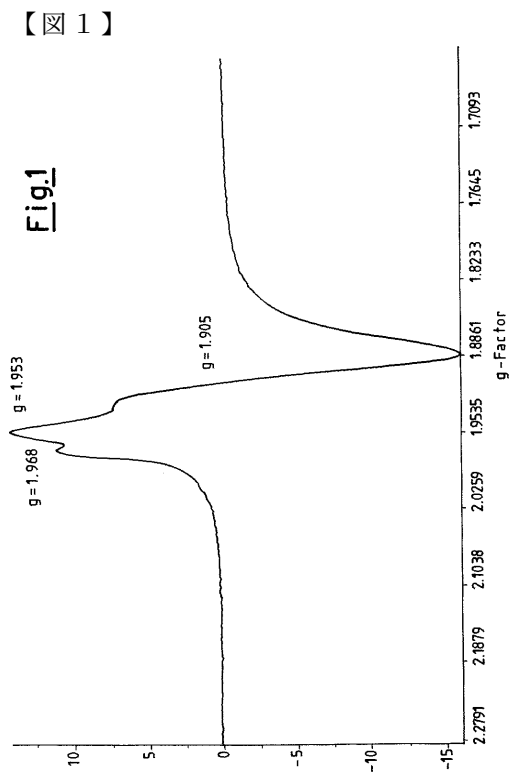
20

30

40

50

表すチャートである。



フロントページの続き

(72)発明者 コンティ ジュセッペ

イタリア国 サン・ドナト・ミラネーゼ イー２００９７ ビア・ケネディ ３６

(72)発明者 ザネルラート アルベルト

イタリア国 サン・ジュリアーノ・ミラネーゼ イー２００９８ ビア・フラテッリバンディエー
ラ ４／６

(72)発明者 モアッリ アンジェロ

イタリア国 カステルレット・ティチーノ イー２８０５３ ビア・デル・カンティエーレ ３

審査官 牧野 晃久

(56)参考文献 特開平０５－１９４６６２（ＪＰ，Ａ）

特開昭６１－０１４２０２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60- 4/70