(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3689406号
(P3689406)
(45)発行日　平成17年8月31日(2005.8.31)　(24)登録日　平成17年6月17日(2005.6.17)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08F 4/658　C08F 4/658
C08F 10/00　C08F 10/00　５１０

請求項の数 7　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2002-541955(P2002-541955)
(86)(22)出願日　平成13年11月9日(2001.11.9)
(65)公表番号　特表2004-513993(P2004-513993A)
(43)公表日　平成16年5月13日(2004.5.13)
(86)国際出願番号　PCT/KR2001/001903
(87)国際公開番号　WO2002/038624
(87)国際公開日　平成14年5月16日(2002.5.16)
審査請求日　平成15年7月8日(2003.7.8)
(31)優先権主張番号　2000/0066412
(32)優先日　平成12年11月9日(2000.11.9)
(33)優先権主張国　韓国(KR)

(73)特許権者　501411813
サムソン　ジェネラル　ケミカルズ　カンパニー　リミテッド
大韓民国，チュンナム・プロヴィンス　３５６－８７０，ソサン－シ，デサン－ウップ，ドッゴッ－リ，サン２２２－２
(74)代理人　100070150
弁理士　伊東　忠彦
(74)代理人　100091214
弁理士　大貫　進介
(74)代理人　100107766
弁理士　伊東　忠重

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】
（ａ）（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調製し；
（ｉｉ）これに、少なくとも一つの水酸基を有するエステル化合物と少なくとも一つのアルコキシ基を有するシリコン化合物とを反応させ；
（ｉｉｉ）これに、一般式Ｔｉ（ＯＲ）$_{a}$Ｘ$_{4-a}$（Ｒは炭化水素基、Ｘはハロゲン原子、ａは０～４の自然数）で表されるチタン化合物とＲ$_{n}$ＳｉＣｌ$_{4-n}$（Ｒは水素；炭素数１～１０のアルキル、アルコキシ、ハロアルキル若しくはアリル基；又は炭素数１～８のハロシリル若しくはハロシリルアルキル基；であり、ｎは０～３の自然数）で表されるシリコン化合物とを反応させ
；て製造される固形のチタン触媒；
（ｂ）周期律表ＩＩ族又はＩＩＩ族の有機金属化合物；及び
（ｃ）アルコキシシラン化合物とハロアルカン化合物；
の存在下で重合反応を行うことを特徴とするエチレン重合体及び共重合体の製造方法。
【請求項２】
前記少なくとも一つの水酸基を有するエステル化合物が、
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及びペンタエリスリトールトリアクリレートからなるグループより選

ばれた少なくとも一つの水酸基を有する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及びジエチルビス－（ヒドロキシメチル）マロネートからなるグループより選ばれた少なくとも一つの水酸基を有する脂肪族モノエステル及びポリエステル類；
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及びトリエチレングリコールモノベンゾエートからなるグループより選ばれた少なくとも一つの水酸基を有する芳香族エステル類；又は
ヒドロキシブチルラクトンを例とした少なくとも一つの水酸基を有する脂環式エステル類であり、
前記少なくとも一つのアルコキシ基を有するシリコン化合物が、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、ブチルシリケート及びメチルトリアリールオ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及び共重合体の製造方法。

【請求項３】
前記チタン化合物が、$TiCl_4$、$TiBr_4$及びTiI_4からなるグループより選ばれた四ハロゲン化チタン；
$Ti(OCH_3)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Cl_3$、　$Ti(OC_2H_5)Br_3$及び$Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$からなるグループより選ばれた三ハロゲン化アルコキシチタン；
$Ti(OCH_3)_2Cl_2$、$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$、$Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$及び$Ti(OC_2H_5)_2Br_2$からなるグループより選ばれた二ハロゲン化アルコキシチタン；又は
$Ti(OCH_3)_4$、$Ti(OC_2H_5)_4$及び$Ti(OC_4H_9)_4$からなるグループより選ばれたテトラアルコキシチタンであり；
前記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及びフェニルトリクロロシランからなるグループより選ばれたトリクロロシラン；
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及びメチルフェニルジクロロシランからなるグループより選ばれたジクロロシラン；又は
トリメチルクロロシランを例としたモノクロロシラン；
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及び共重合体の製造方法　。

【請求項４】
前記チタン化合物が、四塩化チタンであり、前記シリコン化合物が、四塩化シリコ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及び共重合体の製造方法。

【請求項５】
前記固形のチタン触媒が、段階（ａ）（ｉｉｉ）の生成物とチタン化合物とをさらに反応させて製造されるもの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及び共重合体の製造方法。
【請求項６】
前記アルコキシシラン化合物が、$R_nSi(OR)_{4-n}$（ここで、Ｒは炭素数１～２０の炭化水素、ｎは０～３の整数）の一般式で表される化合物であり、前記ハロアルカン化合物が、少なくとも一つのハロゲンを有し炭素数１～２０の炭素原子を有す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及び共重合体の製造方法。
【請求項７】
前記アルコキシシラン化合物が、
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及びフェニルメチルジメトキシシランからなるグループより選ばれた芳香族シラン；
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－ノボナンメチルジメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランからなるグループより選ばれた脂肪族シラン；又は
これらの混合物であり；
前記ハロアルカン化合物が、モノクロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、モノクロロエタン、１，２－ジクロロエタン、モノクロロプロパン、モノクロロブタン、モノクロロ－ｓ－ブタン、モノクロロ－ｔ－ブタン、モノクロロシクロヘキサン、クロロベンゼン、モノブロモメタン、モノブロモプロパン、モノブロモブタン及びモノヨードメタンからなるグループより選ばれ、又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項５に記載のエチレン重合体及び共重合体の製造方法。
【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り、より詳しくは高活性の触媒を用いて、かさ密度が高く、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又は共重合用触媒は非常に高い触媒活性と高いかさ密度の重合体を与えるものとして知られており、液相及び気相重合用としても適合であると知られている。エチレン液相重合はバルクエチレン、イソペンタン又はヘキサンのような媒質内で行われる重合工程を称し、これに用いられる触媒の工程適用性を考慮すると、重要な特性は、高触媒活性、製造された重合体の高いかさ密度などである。この中で触媒の活性は触媒の一番重要な特徴であると言える。
【０００３】
マグネシウムを含み、チタンをベースにした多くのオレフィン重合触媒及び触媒の製造工程が報告されてきた。特に、上で言及したかさ密度の高いオレフィンを重合できる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。炭化水素溶媒の存在下でマグネシウム化合物をアルコール、アミン、環状エーテル又は有機カルボン酸のような電子供与体と反応させてマグネシウム溶液を得る方法がある。アルコールを使用した例は、米国特許第４、３３０、６４９号及び第５、１０６、８０７号に開示されている。又、該液相マグネシウム溶液を四塩化チタンなどのハロゲン化合物と反応させて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。又、エステル類の化合物を加えることに

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、高いかさ密度を提供するが、触媒の活性面や重合体の分子量分布の面で改善すべき点がある。米国特許第４、４７７、６３９号及び第４、５１８、７０６号では、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として使用されている。

【０００４】

米国特許第４、８４７、２２７号、第４、８１６、４３３号、第４、８２９、０３７号、第４、９７０、１８６号及び第５、１３０、２８４号では、ジアルキルフタレート、フタロイルクロライドのような電子供与体を塩化チタン化合物と反応させ、重合活性が優れ、重合体のかさ密度を向上させるオレフィン重合触媒を製造することを報告している。

【０００５】

米国特許第５、４５９、116号では、少なくとも一つの水酸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ン化合物とを接触反応させ、チタン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高い重合活性と高いかさ密度の重合体を与える触媒を得ることができるが、これはさらに改善すべき余地がある。

【０００６】

α－オレフィン重合の際、特に、プロピレンの重合時に、立体規則性を高めるため、外部電子供与体を用いることが通常的に知られており、商業的にも広く用いられている。外部電子供与体として、アルコキシシラン化合物が広く知られており、このような場合、重合体の立体規則性は増加するが、分子量分布が相対的に広くなることが知られている。韓国特許広告第９３－６６５号では、プロピレンの重合時に、有機シランを外部電子供与体として用いることによって分子量分布を広げる方法及びその利点が開示されている。

【０００７】

（発明の開示）

本発明の目的は触媒活性が非常に優れ、重合された重合体のかさ密度が高く、分子量分布の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。より詳しくは、重合体粒子の形態が調節され、重合活性の高い触媒を利用し、重合体の分子量分布の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。

【０００８】

本発明の他の目的と有益性は次の説明と本発明の請求範囲を参照すれば、さらに明確になるだろう。

【０００９】

（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、(a)マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を用い、簡単でありながら、効果的な次の工程；（ｉ）ハロゲン化マグネシウム化合物とアルコールを接触反応させ、マグネシウム溶液を製造し、（ｉｉ）ここに少なくとも一つの水酸基を有するエステル化合物と少なくとも一つの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）チタン化合物とシリコン化合物の混合物を加えて固形のチタン触媒によって製造される固体錯体チタン触媒；

（b）周期律表II族又はIII族の有機金属化合物；及び（c）アルコキシシラン化合物とハロアルカ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。

【００１０】

本発明に利用される触媒を製造のために用いられるハロゲン化マグネシウム化合物の種類としては、塩化マグネシウム、沃化マグネシウム、フッ化マグネシウム及び臭化マグネシウムなどの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及びアミルマグネシウムハライドなどの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、オクトキシマグネシウムハライドなどのアルコキシマグネシウムハライド；及びフェノキシマグネシウムハライド及びメチルフェノキシマグネシウムハライドなどのアリールオ

キシマグネシウムハライドを挙げることができる。前記のマグネシウム化合物の中、二つ以上が混合物として使用しても構わない。又、マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物の形態で使用しても効果的である。

【００１１】

上で列挙した化合物は簡単な化学式で表すことができるが、場合によってはマグネシウム化合物の製造方法によって簡単な式で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列挙したマグネシウム化合物の混合物とみなすことができる。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、エステル又はアルコール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の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も本発明に使用され得る。しかしながら好ましいマグネシウム化合物としては、マグネシウムハライド、特に、塩化マグネシウム；又は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のもの；及び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のものがよい。本発明で使用されるマグネシウム溶液は前述の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、溶液として製造することができる。

【００１２】

本発明で使用される炭化水素溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン及びケロセンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンゼン、メチルシクロペンゼン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン及びシメンのなどの芳香族炭化水素；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、四塩化炭素及びクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素を挙げることができる。

【００１３】

ハロゲン化マグネシウム化合物をマグネシウム溶液へ交換する際、前述の炭化水素の存在又は不在下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及びクミルアルコールなどの1～２０個の炭素原子を有するアルコールを挙げることができ、１～12個の炭素原子を有するアルコールが好ましい。目標の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及びマグネシウムとアルコールとの比によって変わるが、マグネシウム溶液を得るために必要なアルコールの全体量は、マグネシウム化合物1モル当たり最少０．５モル、好ましくは約１．０モル～２０モル、さらに好ましくは約２．０モル～１０モルである。

【００１４】

マグネシウム溶液の製造時、ハロゲン化マグネシウム化合物とアルコールとの反応は、炭化水素の中で行なうのが好ましい。反応温度は、アルコールの種類及び量によって異なるが、最低約－２５℃、好ましくは－１０～２００℃、さらに好ましくは約０～１５０℃である。反応は、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。

【００１５】

本発明で利用される触媒の製造に用いられる電子供与体のうち、少なくとも一つの水酸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などの少なくとも一つの水酸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)マロネートなどの少なくとも一つの水酸基を有する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-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などの少なくとも一つの水酸基を有する芳香族エステル類；ヒドロキシブチルラクトンなどの少なくとも一つの水酸基を有する脂環式エステルを使用することができる。少なくとも一つの水酸基を含むエステル化合物の量は、マグネシウム1モル当たり０.００1～５モル、好ましくは１モル当たり０.０１～２モルである。

【００１６】

本発明で使用される触媒の製造に用いられる他の電子供与体である少なくとも一つのアルコキシ基を有するシリコン化合物としては、$R_nSi(OR)_{4-n}$(ここで、Rは炭素数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、メチルトリアリールオキシシランなどの化合物を使用することができる。これらの化合物の量は、マグネシウム1モル当たり０.０５～３モルが好ましく、より好ましくは０.1～２モルである。マグネシウム化合物溶液と少なくとも一つの水酸基を含むエステル化合物及びアルコキシ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℃がさらに好ましい。

【００１７】

電子供与体と反応させたマグネシウム化合物溶液は、液体状態にある、一般式$Ti(OR)_aX_{4-a}$のチタン化合物（Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子、aは０～４の整数）と一般式R_nSiCl_{4-n}の化合物(Rは、水素、又は炭素数１～１０のアルキル基、アルコキシ、ハロアルキル、若しくはアリル基、又は炭素数１～８のハロシリル若しくはハロシリルアルキル基であり、nは０～３の整数)の混合物と反応させて触媒粒子を再結晶させる。

【００１８】

前記一般式$Ti(OR)_aX_{4-a}$を満足させるチタン化合物の種類としては、$TiCl_4$、$TiBr_4$及びTiI_4などの四ハロゲン化チタン；$Ti(OCH_3)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Br_3$及び$Ti(O(i\text{-}C_4H_9))Br_3$などの三ハロゲン化アルコキシチタン；$Ti(OCH_3)_2Cl_2$、$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$、$Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$及び$Ti(OC_2H_5)_2Br_2$などの二ハロゲン化アルコキシチタン；$Ti(OCH_3)_4$、$Ti(OC_2H_5)_4$及び$Ti(OC_4H_9)_4$などのテトラアルコキシチタンを挙げることができる。又、前記したチタン化合物の混合物も本発明に使用することができる。好ましいチタン化合物は、ハロゲン含有チタン化合物であり、より好ましいチタン化合物は、四塩化チタンである。

【００１９】

一般式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、ハロアルキル、若しくはアリル基、又は炭素数１～８のハロシリル、若しくはハロシリルアルキル基であり、nは０～３の整数)を満足させるシリコン化合物の具体的な例としては、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などのトリクロロシラン；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及びメチルフェニルジクロロシランなどのジクロロシラン；トリメチルクロロシランなどのモノクロロシラン；を挙げることができ、前記した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。好ましいシリコン化合物は、四塩化シリコンである。

【００２０】

マグネシウム化合物溶液を再結晶させる際に使用するチタン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モル～１００モルであり、さらに好ましくは０．２モル～８０モルである。チタン化合物に対するシリコン化合物の混合のモル比は、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溶液とチタン化合物及びシリコン化合物の混合物を反応させる際、反応条件によって、再結晶された固体成分の形状とサイズが大きく変わる。従って、マグネシウム化合物溶液とチタン化合物及び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い、固体成分を生成させるのがよい。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。接触反応後には、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。

【００２１】

前記で得た固体触媒粒子は、チタン化合物とさらに反応させることができる。これらチタン化合物は、ハロゲン化チタン又はアルコキシ基の炭素数が１～２０のハロゲン化アルコキシチタンである。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。これらの化合物のうち、ハロゲン化チタン又はアルコキシ基の炭素数が１～８のハロゲン化アルコキシチタンが適切であり、より好ましくは、四ハロゲン化チタンが適当である。

【００２２】

本発明の工程によって製造された触媒は、 エチレンの重合又は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－ペンテン又は1－ヘキセンのような炭素数３以上のα－オレフィンとの共重合に使用される。

【００２３】

本発明による重合反応は、（a）マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体からなる前記した固体錯体チタン触媒と、（b）周期律表II族又はIII族の有機金属化合物、及び（c）添加剤としてアルコキシシラン化合物とハロアルカン化合物の存在下でエチレン重合体及び供重合体を製造することである。

【００２４】

前記固体チタン触媒成分は重合反応に成分として使用される前、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の存在下で十分に低い温度とエチレン又はα－オレフィンの圧力下で前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で行うことができる。前重合は触媒粒子を重合体で囲んで触媒の形状を保持させることにより、重合後の良好な重合体の形状に寄与する。前重合後の重合体/触媒の重量比は、およそ０.1：1～２０：1である。

【００２５】

本発明において、有機金属化合物は、MR_nの一般式で表記でき、ここで Mはマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウム及びガリウムなどの周期律表II族又はIIIA族金属成分であり、Rはメチル、エチル、ブチル、ヘキシル、オクチル又はデシルなどの炭素数１～２０のアルキル基を表し、ｎは金属成分の原子価を表す。さらに好ましい有機金属化合物としては、トリエチルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムなどの炭素数１～６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又はジイソブチルアルミニウムヒドリドのような

少なくとも一つ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され得る。

【００２６】

触媒活性が非常に高く、分子量分布の狭いエチレン重合体を製造するために使われる第３成分である添加剤は、アルコキシ基を有する有機シラン化合物、即ち、アルコキシシラン化合物とハロアルカン化合物である。

【００２７】

アルコキシシラン化合物は、$R_nSi(OR)_{4-n}$（ここで、Rは炭素数１～２０の炭化水素、nは０～３の整数）の一般式で表記することができ、アルコキシシラン化合物の種類としては、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及びフェニルメチルジメトキシシランなどの芳香族シラン；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－ノボナンメチルジメトキシシラ及びビニルトリエトキシシランなどの脂肪族シラン；又はこれらの混合物がある。特に、前述したシラン化合物の中で、ジイソブチルジメトキシシランなどの分枝されたアルキルアルコキシシラン、及びジシクロペンチルジメトキシシランなどのシクロアルキルジアルコキシシランが効果的であることが示された。

【００２８】

ハロアルカン化合物は少なくとも一つのハロゲンを含む炭素数１～２０の化合物であり、これらの混合物も用いることができる。例としては、モノクロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、モノクロロエタン、１，２－ジクロロエタン、モノクロロプロパン、モノクロロブタン、モノクロロ－s－ブタン、モノクロロ－t－ブタン、モノクロロシクロヘキサン、クロロベンゼン、モノブロモメタン、モノブロモプロパン、モノブロモブタン、モノヨードメタンがある。

【００２９】

重合反応は、有機溶媒の不在下での気相又はバルク重合、有機溶媒の存在下で液相スラリー重合方法で実施可能である。これらの重合法は、酸素、水又は触媒毒として作用し得るその他の化合物の不在下で行われる。

【００３０】

液相スラリー重合の場合、好ましい固体錯体チタン触媒(a)の重合反応系での濃度は、溶剤1リットルに対して触媒のチタン原子で約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などのアルカン；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、ジエチルベンゼンなどのアルキル芳香族化合物；クロロベンゼン、 クロロナフタレン、オルト-ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族化合物又はこれらの混合物が有益である。

【００３１】

気相重合の場合、固体錯体チタン触媒(a)の量は、重合器１リットルに対して触媒のチタン原子で約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０.０1～０.５ミリモルにするのがよい。

【００３２】

有機金属化合物(b)の好ましい濃度は、有機金属原子で計算して触媒(a)中のチタン原子1モル当たり約1～２０００モル、 さらに好ましくは約５～５００モルである。

【００３３】

高い重合速度を得るため、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。一般的には、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。

【００３４】

本発明において、重合体の分子量は、当分野で通常的に広く知られている溶融指数（ASTM Ｄ １２３８）で表す。溶融指数は、一般的に、分子量が少ないほど、その値が大きくなる。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）で測定して得、この測定方法は当分野で通常的に知られている方法を用いた。

【００３５】

本発明の重合方法により得られた生成物は、固体のエチレン単独重合体又はエチレンとα－オレフィンとの共重合体であり、優れたかさ密度と流動性を持ち、重合体の収率も十分に高く、触媒残渣の除去が不必要である。

【００３６】

実施例及び比較例

本発明を次の実施例と比較例を通じてより詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【００３７】

（実施例１）

触媒の製造

固体錯体チタン触媒は次の３段階を通じて製造された。

【００３８】

(i)段階：マグネシウム化合物溶液の調製

窒素置換され、機械式攪拌機が設けられた1.０リットル容量の反応器に$MgCl_2$ ９.５gとデカン４００mlを入れた。５００rpmの速度で攪拌した後、２－エチルヘキサノール７７mlを投入した。温度を１１０℃に上げ、３時間反応させた。反応後に得られた均一溶液を室温(２５℃)で冷却した。

【００３９】

(ii)段階 :マグネシウム溶液と水酸基を有するエステル及びアルコキシシリラン化合物との接触反応

２５℃まで冷却したマグネシウム溶液に２－ヒドロキシエチルメタクリレート1.２mlとシリコンテトラエトキシド14.０mlを加えて1時間反応させた。

【００４０】

(iii)段階：チタン化合物とシリコン化合物の混合液を用いた処理

前記溶液を室温（２５℃）に調節し、四塩化チタン５０ｍｌと四塩化シリコン５０ｍｌの混合溶液を1時間にわたって滴下した。滴下終了後、反応器の温度を８０℃に昇温させ、１時間保持させた。反応器の温度を室温まで下げて、攪拌を停止した後、上層の溶液を除去し、残りの固体層にデカン２００ｍｌと四塩化チタン２００ｍｌを連続的に注入した。温度を１００℃に上昇させた後、２時間保持した。反応後、反応器を室温まで冷却し、未反応の遊離四塩化チタンが除去されるまで、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ン含量は、５.２重量%であった。

【００４１】

（重合）

２リットル容量の高圧反応器をオーブンで乾かした後、熱い状態で組立てた。 窒素と真空を交互に３回操作して反応器内を窒素置換した。この反応器にn－ヘキサン１０００mlを注入した後、トリエチルアルミニウム１mmol、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン０.１mmolとクロロホルム($CHCl_3$)を０.０５mmol、前記固体触媒をチタン原子基準で０.０３mmol注入した。そして、水素５００mlを注入した。攪拌機で７００rpmの速度で攪拌しながら、反応器の温度を８０℃に上げた。エチレン圧力を８０psiに調整した後、1時間重合を実施した。重合が終った後、反応器の温度を室温に下げ、重合内容物に過量のエタノール溶液を加えた。 生成された重合体を分離収集し、 ５０℃のオーブンで最小６時間乾燥して白色粉末のポリエチレンを得た。

【００４２】

触媒の重合活性(kgポリエチレン/g触媒)は、触媒の使用量(g触媒)当たり、生成された重合体の重量(kg)比にて計算した。重合結果は、重合体のかさ密度(g/ml)、溶融指数(g/１０分)及び分子量分布(Mn/Mw)とともに表1に示した。

【００４３】

（実施例２～１０）

アルコキシシラン及びハロアルカンの量を変えながら実施例１で製造された触媒とで、実施例１と同一の方法で重合を実施し、その結果を表１に示した。

【００４４】

（比較例１）

実施例１の重合方法のうち、アルコキシシランとハロアルカンを使用しなかったこと以外は、実施例１と同一の方法で実施例１で製造された触媒を用い重合を実施し、その結果を表１に示した。

【００４５】

（比較例２）

実施例１の重合方法のうち、アルコキシシランを使用し、ハロアルカンを使用しなかったこと以外は、実施例１と同一の方法で実施例１で製造された触媒を用い重合を実施し、その結果を表１に示した。

【００４６】

（比較例３）

実施例１の重合方法のうち、ハロアルカンを使用し、アルコキシシランを使用しなかったこと以外は、実施例１と同一の方法で実施例１で製造された触媒を用い重合を実施し、その結果を表１に示した。

【００４７】

【表１】

表 1

	アルコキシシラン化合物		ハロアルカン		活性 (kgPE/g触媒)	かさ密度 (g/ml)	分子量分布 (Mw/Mn)
	化合物	量(mmol)	化合物	量(mmol)			
実施例１	A	０．１	CH-1	０．０５	８．３	０．３６	３．８
実施例２	B	０．１	CH-1	０．０５	８．７	０．３７	３．９
実施例３	C	０．１	CH-1	０．０５	８．５	０．３７	４．２
実施例４	B	０．１	CH-2	０．３	８．４	０．３６	４．０
実施例５	B	０．１	CH-3	０．１	８．６	０．３６	３．７
実施例６	B	０．１	CH-4	０．１	８．７	０．３６	３．９
実施例７	B	０．１	CH-5	０．０５	９．２	０．３７	４．１
実施例８	B	０．１	CH-6	０．０５	８．３	０．３６	３．８
実施例９	C	０．０５	CH-5	０．０５	８．９	０．３８	４．２
実施例１０	B	０．０５	CH-1	０．０５	９．０	０．３８	４．０
比較例１	－	－	－	－	６．０	０．３６	６．７
比較例２	－	－	－	－	７．１	０．３６	４．１
比較例３	－	－	－	－	４．８	０．３５	６．５

＊アルコキシシランの種類－A：シクロヘキシルジメトキシシラン、B：ジシクロペンチルジメトキシシラン、C：ジイソプロピルジメトキシシラン

＊ハロアルカンの種類－CH-1：クロロホルム、CH-2：エチルクロライド、CH-3：t－ブチルクロライド、CH-4：ジクロロメタン、CH-5：シクロヘキシルクロライド、CH-6：クロロベンゼン

（産業上の利用可能性）

前記のように、本発明のエチレン重合体及び共重合体の製造方法によると、 高い重合活性を有し、重合された重合体のかさ密度が高く、分子量分布の狭いエチレン重合体及び共重合体を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者　ヤン，チュンービョン
大韓民国，テジョン市　３０５－３９０，ユソンーク，ジョンミンードン，セジョン・アパートメント１１１－２０８（番地なし）
(72)発明者　キム，ウォンーヨン
大韓民国，テジョン市　３０５－３９０，ユソンーク，ジョンミンードン，セジョン・アパートメント１０１－１３０６（番地なし）
(72)発明者　リー，ウォン
大韓民国，テジョン市　３０５－３９０，ユソンーク，ジョンミンードン，セジョン・アパートメント１０８－３０４（番地なし）

審査官　小出　直也

(56)参考文献　特開昭６１－１２７７０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１４９８１３（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５３８２４３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０８３００６（ＪＰ，Ａ）
特表２００４－５０１２３９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08F 4/60-4/70