

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-521388
(P2013-521388A)

(43) 公表日 平成25年6月10日(2013.6.10)

(51) Int.Cl.

C08F 4/654 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

F 1

C08F 4/654
C08F 10/00 510

テーマコード(参考)

4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2012-556440 (P2012-556440)
 (86) (22) 出願日 平成23年3月1日 (2011.3.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年11月7日 (2012.11.7)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2011/052985
 (87) 國際公開番号 WO2011/110444
 (87) 國際公開日 平成23年9月15日 (2011.9.15)
 (31) 優先権主張番号 61/340,617
 (32) 優先日 平成22年3月19日 (2010.3.19)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 10155773.4
 (32) 優先日 平成22年3月8日 (2010.3.8)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁(EP)

(71) 出願人 506126071
 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
 イタリア国 20124 ミラノ, ヴィア
 ・ペルゴレシ 25
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72) 発明者 ブリタ, ディエゴ
 イタリア、1-44100、フェララ、ヴ
 ィア、エリジョ、マリ、61/B
 (72) 発明者 コリナ, ジアンニ
 イタリア、1-44044、フェララ、ヴ
 ィア、XX1、アブリレ、1945、n°
 3

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

(57) 【要約】

本発明は、エチレン及びそのオレフィン $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_\text{R}$ (式中、Rは1-12個の炭素原子をもつアルキル、シクロアルキル又は炭化水素基である)との混合物の重合用の触媒成分であって、Ti、Mg、ハロゲン及び内部電子供与体化合物としての1,2-ジエーテルに属する電子供与体を含むものに関する。本発明の触媒は、狭い分子量分布(MWD)と高い嵩密度をもつ(コ)ポリマーを製造するためのエチレンの(共)重合プロセスで好適に使用される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Mg と Ti とハロゲンとを含み、平均粒度が $6 \sim 11 \mu m$ で、水銀法で測定した $1 \mu m$ 以下の空孔による空孔率 (P_f) が少なくとも $0.3 \text{ cm}^3 / g$ である実質的に球状の触媒成分。

【請求項 2】

上記空孔率 (P_f) が $0.4 \text{ cm}^3 / g$ より大きい請求項 1 の触媒成分。

【請求項 3】

BET 法で求めた表面積が $100 \text{ m}^2 / g$ 未満である請求項 1 の触媒成分。

【請求項 4】

上記平均粒度が $7 \sim 10 \mu m$ の範囲にある請求項 1 の触媒成分。

【請求項 5】

さらに式 (I) の電子供与体化合物を含む請求項 1 の触媒成分：



(式中、 R_a は、メチル基もしくは水素であるか、または R_4 と縮合して環を形成しており、

R_1 と R_2 と R_3 は独立して、水素であるか、またはヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 - C_2$ 炭化水素基であり、

R_4 と R_5 は、 $C_1 - C_2$ アルキル基もしくは $R_6 CO -$ 基 (式中、 R_6 は $C_1 - C_2$ アルキル基である) であるか、またはこれらが R 及び R_3 とそれぞれ結合して環を形成してもよい；ただし、 R_a が水素の場合には R_4 と R_5 は同時にメチルではなく、 R_a と R_4 が環を形成する場合には R_5 は $C_1 - C_2$ アルキル基である)。

【請求項 6】

R_4 と R_5 が、 $C_1 - C_5$ アルキル基から選ばれるアルキル基である請求項 5 の触媒成分。

【請求項 7】

$R_1 \sim R_3$ が水素である請求項 5 の触媒成分。

【請求項 8】

R_4 と R_5 がメチルである請求項 5 の触媒成分。

【請求項 9】

式 (I) の電子供与体が、エチレングリコールジアセテート、 $1,2$ -ジメトキシプロパン、 $1,2$ -ジエトキシプロパン、メチルテトラヒドロフルフリルエーテルから選ばれる請求項 5 の触媒成分。

【請求項 10】

Ti 原子が少なくとも一個の Ti - ハロゲン結合を含むチタン化合物に由来し、 Mg 原子が塩化マグネシウムに由来することを特徴とする請求項 5 の触媒成分。

【請求項 11】

式 $CH_2 = CHR$ (式中、 R は水素または $1 \sim 12$ 個の炭素原子をもつ炭化水素基である) のオレフィンの重合用の触媒であって、該触媒が、

(a) 前記請求項のいずれか一項に記載の固体触媒成分と

(b) アルキルアルミニウム化合物との間の反応生成物を含む触媒。

【請求項 12】

オレフィン $CH_2 = CHR$ (式中、 R は水素または $1 \sim 12$ 個の炭素原子をもつ炭化水素基である) の重合方法であって、該方法が請求項 11 に記載の触媒の存在下で行われる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレンとそのオレフィン $CH_2 = CHR$ (式中、 R は、 $1 \sim 12$ 個の炭素原子をもつアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である) との混合物の重合用の、

10

20

30

40

50

Ti と Mg とハロゲンを含む触媒成分で、特定の粒度と空孔率の組合せに特徴があるものに関する。本発明の触媒成分は、エチレンをスラリー（共）重合して非常に高収率と高嵩密度で（コ）ポリマーを与えるプロセスでの使用に特に好適である。

【背景技術】

【0002】

エチレンポリマー製造のためのスラリー重合は既知の方法であり、この方法では、非重合性の炭化水素希釈剤が反応媒体に用いられている。この種の重合は、一般的には乱流反応器中で行われ、例えばループ状の連続管反応器あるいは連続攪拌槽反応器中で行われる。このいわゆるループ反応器はよく知られており、Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版 16巻、390頁に記載されている。これにより、同一種類の装置中で LDPE樹脂と HDPE樹脂の両方を製造できる。

10

【0003】

この種の重合では、触媒のキーとなる性質は、高収率と高嵩密度で重合可能な能力である。各単一のステージでそれぞれ異なる分子量のポリマー分画の生産を行う多段プロセスが関係する場合、これが特に重要である。

【0004】

この場合には実際、低分子量分画は、通常触媒活性に悪影響を与える水素の存在下で行われる重合工程で製造される。これらの条件下では、もし触媒が十分な活性を持たない場合、全体のプロセス生産性が低くなる。

20

【0005】

他方、高いプラント生産性を得るためにには、ポリマーの高嵩密度が必要である。EP 1 6 1 1 1 7 5 B 1によると、粒度分布D 5 0が20 μm未満で5 μmより大きなチーグラー-ナッタ触媒を用いてスラリーループ反応器技術でエチレンを重合すると、少量の大きなポリマー粒子と大きなポリマー嵩密度を得ることができ、この結果より大きな沈降効果を得ることができる。EP 1 6 1 1 1 7 5 B 1に記載の実験例には、大きさ以外に、触媒の形状についての情報はまったく含まれていない。事実、この出願人は、高活性触媒を得るには、上記文書に提案されている解決法が不完全であることを経験している。

20

【0006】

WO 2 0 0 7 / 0 9 6 2 5 5には、Mg と Ti とハロゲンを必須元素として含み、式(I)の電子供与体化合物を含む、実質的に球状の触媒が開示されている。

30



【0007】

式中、R_aは、メチル基または水素であるか、R₄と縮合して環を形成しており、R₁とR₂とR₃は独立して、水素またはヘテロ原子を含んでいてもよいC 1 - C 2 0 炭化水素基であり、R₄とR₅は、C 1 - C 2 0 アルキル基もしくはR₆CO-基（式中、R₆はC 1 - C 2 0 アルキル基である）であるか、またはこれらがR_a及びR₃とそれぞれ結合して環を形成してもよい；ただし、R_aが水素の場合にはR₄とR₅は同時にメチルではなく、R_aとR₄が環を形成する場合にはR₅はC 1 - C 2 0 アルキル基である。このような触媒は、スラリーPE重合に有用であるといわれる。実施例1では、粒度が12 μの触媒が使用されている。この出願人は、上記触媒を再生させて適当な条件下で試験し、その活性が改善されることを見出している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】EP 1 6 1 1 1 7 5 B 1

【特許文献2】WO 2 0 0 7 / 0 9 6 2 5 5

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版 16巻、390頁

50

【発明を実施するための形態】

【0010】

この出願人は、驚くべきことに、一定の粒度と空孔率をもつ触媒成分が改善された活性を示し、スラリーP E重合に好適であることを見出した。

【0011】

したがって、本発明の目的は、M gとT iとハロゲンを必須元素として含み、粒度が6~11 μm であり、水銀法で測定した1 μm 以下の空孔による空孔率(P f)が少なくとも0.3 cm^3/g である、実質的に球状の触媒成分を提供することである。

【0012】

この空孔率(P f)は、好ましくは0.4 cm^3/g より大きく、好ましくは0.4~0.9 cm^3/g の範囲、より好ましくは0.4~0.7 cm^3/g の範囲である。

【0013】

上記固体触媒成分(A)の、B E T法で測定した表面積が100 m^2/g 未満であることが、好ましくは30~80 m^2/g の範囲であることが好ましくは、B E T法で求めた空孔率は、一般的には0.1~0.7 m^3/g に収まる。

【0014】

一つの好ましい側面では、本発明の触媒成分が、塩化マグネシウム(好ましくはマグネシウムジクロリド、より好ましくは活性型マグネシウムジクロリド)上に担持された、少なくとも一個のT i-ハロゲン結合をもつT i化合物を含んでいる。本出願において、「塩化マグネシウム」は、少なくとも一個の塩化マグネシウム結合を有するマグネシウム化合物を意味する。

【0015】

本発明の触媒成分において、最大1 μm の空孔による空孔率の平均空孔半径は0.06 μm より大きく、好ましくは0.08 μm より大きく、より好ましくは0.085~0.18 μm の範囲である。

【0016】

好ましくは、この固体触媒成分は、7~10 μm に収まる平均径をもつ。実質的に球状の形状を持つ粒子とは、長軸と短軸の比が1であるか1.5より小さいことを、好ましくは1.3より小さいことを意味する。このような値は、既知の方法で、例えば光学顕微鏡または電子顕微鏡で決定できる。

【0017】

そのT i原子が少なくとも一個のT i-ハロゲン結合を含むチタン化合物に由来し、そのM g原子が塩化マグネシウムに由来する固体触媒成分が特に好ましい。本発明の触媒中のチタン原子の少なくとも70%が、より好ましくは少なくとも90%が、+4の原子価状態であることが好ましい。ある特定の実施様態においては、このマグネシウムジクロリドが活性型である。本発明の触媒成分中に活性型マグネシウムジクロリドが存在することは、触媒成分のエックス線スペクトルにおいて、非活性化マグネシウムジクロリド(通常、表面積が3 m^2/g より小さい)のスペクトル中に現れる主な強度反射が消失し、代わりに、上記主な強度反射の位置から移動した最大強度の位置にハローが存在することで、あるいは主な強度反射が、非活性化M gジクロリドの相当する反射の一つより少なくとも30%大きな半値幅を持つことで、確認される。最も高活性な型は、固体触媒成分のエックス線スペクトル中にハローが現れるものである。

【0018】

最も高活性な型のマグネシウムジクロリドでは、非活性化塩化マグネシウムのスペクトルにおいて、面間距離が2.56 \AA に位置する反射に代えてハローが出現する。

【0019】

好ましいチタン化合物は、式T iX_n(OR₇)_{4-n}のハロゲン化物または化合物である。なお、式中、1≤n≤3であり、Xは、ハロゲン、好ましくは塩素であり、R₇は、C₁-C₁₀炭化水素基である。特に好ましいチタン化合物は、四塩化チタンとT iC₁₃OR₇の化合物である。なお、式中、R₇は、上と同じ意味を持ち、特にメチル、n-ブチ

10

20

30

40

50

ルまたはイソプロピルから選ばれる。

【0020】

分子量分布を制御するため、本発明の触媒成分が電子供与体を含んでいてもよい。特に内部供与体の存在は、通常MWDを狭くする。

【0021】

MWDは、流動学的挙動に影響を与え、このため加工性や最終的な機械的性質に影響を与えるため、エチレンポリマーの重要な特徴の一つである。特に、狭いMWDのポリマーは、製品の変形や収縮率の問題を最小限にすることができるため、塗膜や射出成型に好適である。エチレンポリマーの分子量分布の幅は、一般的には、荷重が21.6Kgで測定したメルトイントックス（メルトイントックスF）と荷重が2.16Kgで測定した（メルトイントックスE）との間の比率であるメルトフローレートF/Eで表わされる。メルトイントックスの測定は、ASTM-D1238により190で行った。

10

【0022】

狭い分子量分布をもつポリマーを与えることのできる触媒成分は、広い分子量分布をもつポリマー組成物を製造するのにも有用である。事実、最もよく使用される広いMWDのポリマーの製造方法の一つは、触媒粒子上で異なる長さの高分子を順次形成しながら各工程で異なる分子量のポリマー画分を製造する多段階プロセスである。

【0023】

電子供与体化合物（ED）は、エーテルやエステル、アミンから選ぶことができる。この電子供与体は、最終の固体触媒成分中のED/Tiモル比が0.01~5の範囲となる、好ましくは0.05~1、特に0.1~0.5の範囲となるような量で存在できる。

20

【0024】

この電子供与体は、式（I）のものから選ばれることが好ましい。



【0025】

式中、R_aは、メチル基または水素であるか、R₄と縮合して環を形成しており、R₁とR₂とR₃は独立して、水素またはヘテロ原子を含んでいてもよいC1-C20炭化水素基であり、R₄とR₅は、C1-C20アルキル基もしくはR₆CO-基（式中、R₆はC1-C20アルキル基である）であるか、またはこれらがR及びR₃とそれぞれ結合して環を形成してもよい；ただし、R_aが水素の場合にはR₄とR₅は同時にメチルではなく、R_aとR₄が環を形成する場合にはR₅はC1-C20アルキル基である。

30

【0026】

好ましくは、式（I）の電子供与体化合物中のR_aはメチルである。

【0027】

好ましくは、式（I）の電子供与体化合物中のR₁~R₃は水素である。R₄とR₅がアルキル基である場合、これらは、C1-C5アルキル基から選ばれることが好ましく、メチルまたはエチルから選ばれることがより好ましい。これらが両方ともにメチルであることが好ましい。R₆CO基中では、アセチルが好ましい。

【0028】

具体的な式（I）の電子供与体化合物は、エチレングリコールジアセテート、1,2-ジメトキシプロパン、1,2-ジエトキシプロパン、メチルテトラヒドロフルフリルエーテルである。1,2-ジメトキシプロパンが最も好ましい。

40

【0029】

実質的に球状の触媒成分を製造するための一つの好ましい方法は、必要なら式（I）の電子供与体の存在下で、少なくとも一個のTi-ハロゲン結合をもつチタン化合物を、十分に小さなサイズの実質的に球状粒子状の、式MgCl₂·nROH付加物（式中、nは一般的には1から6であり、ROHはアルコールである）と反応させることである。この球状のMgCl₂·nROH付加物は、溶融付加物から、これらの付加物を液状の炭化水素中に乳化させた後、急冷固化させて製造できる。

【0030】

50

混合機内の条件を、レイノルズ(R_{EM})数で10,000~80,000、好ましくは30,000~80,000に維持しながらこの系に高エネルギーの剪断応力をかけることで、適度に小さな平均粒度が得られる。混合機中の液体の流動の種類は、式 $Re = N L^2 \cdot d / \eta$ で定義される上述の修正レイノルズ数(Re_M)で記述される(式中、 N は、単位時間当たりの攪拌器の回転数であり、 L は、攪拌器の長さ、 d は、エマルジョンの密度、 η は動的粘度である)。上述の理由で、付加物の粒度を下げる方法の一つは、系に加わる剪断応力を増加させることであるということとなる。これは、一般に攪拌器の回転数の増加により行うことができ、あるいはWO05/039745に記載のように(なお、本文献の内容を引用として組み込む)、適度に微細な大きさの分散相粒子を含むエマルジョンを製造する特定の装置を用いて行うことができる。

10

【0031】

WO02/051544によると(なお、本文献の内容を引用として組み込む)、急冷ステージでのエマルジョンの移動の間に、また急冷の間に高レイノルズ数を維持することで特に良い結果が得られる。系に十分なエネルギーを加えると、付加物の所望微細度の球状粒子を得ることができる。

【0032】

このようにして得られた付加物粒子は、下の特性評価の部に記載の方法で求めた平均粒度として6~11μm、好ましくは6~10mをもち、式($P90 - P10$) / P50で計算した粒度分布(SPAN)が1.2より小さいことが好ましい。なお、上記の式において、同一の方法で求めた粒度分布曲線において、P90は、粒子全量の90%がこの値より小さな直径をもつ直径の値であり、P10は、粒子全量の10%がこの値より小さな直径をもつ直径の値であり、P50は、粒子全量の50%がこの値より小さな直径をもつ直径の値である。

20

【0033】

WO05/039745とWO02/051544の記述通りに行うと、この粒度分布は生得的に狭くなりうる。しかしながら、この方法に代えて、あるいはこのSPANをさらに狭くするために、適当な手段で、例えば機械的篩い及び/又は流体流中の湿式粉碎で、最も大きな画分及び/又は最も小さな分画を除くこともできる。

【0034】

特に、必要なら炭化水素系溶媒の存在下で、 $MgCl_2 \cdot nROH$ が、過剰量の、式(I)の電子供与体を含む液体 $TiCl_4$ と反応させられる。反応温度は当初0~25度であり、その後80~135度に上げられる。次いで、この固体をもう一度 $TiCl_4$ と反応させ、洗液中に塩素イオンが検出できなくなるまで液状炭化水素で洗浄することができる。使用する場合、式(I)の電子供与体化合物をチタン化合物とともに反応系に加えることが好ましい。しかしながら、これをまず付加物のみと反応させ、次いで得られる生成物をチタン化合物と反応させてもよい。あるいは、この電子供与体化合物を、付加物とチタン化合物の間の反応が完了した後で添加することができる。

30

【0035】

この反応は、各工程の後で固体中間産物を単離しながら回分式に行うことができ、あるいは固体出発付加物が回分的に添加され、液体反応物が連続的に供給される、液体供給口と濾過手段とを備えた反応装置中で半連続的な方式で行うことができる。このような技術が、例えばWO02/48208に開示されている(なお、本文献の内容を引用として組み込む)。

40

【0036】

本発明の一つの好ましい側面においては、チタン化合物との反応の前に、この球状化付加物を、50~150度の範囲の温度での熱的な脱アルコール化にかけ、アルコール含量を、塩化マグネシウム1モルに対して2モル未満の値に、好ましくは0.3~1.5モルの値とする。

【0037】

必要なら、上記の脱アルコール後の付加物を、最後に、アルコールのOH基と反応しこ

50

の付加物をさらに脱アルコール化することの可能な化学反応剤で処理し、アルコール含量を一般的には0.5モル未満の値にまで下げることができる。

【0038】

本発明の固体触媒成分は、既知の方法により有機アルミニウム化合物との反応で、オレフィン重合用触媒に変換される。

【0039】

特に、本発明の目的は、オレフィン $\text{C}_2 = \text{C}_n\text{H}_2$ (式中、Rは水素または1~12個の炭素原子をもつ炭化水素基である)の重合用触媒であって、

(a) 上述の固体触媒成分と、

(b) アルキルアルミニウム化合物と、必要なら、

(c) 外部電子供与体化合物との反応の生成物を含む触媒である。

10

【0040】

このアルキルA1化合物は、トリメチルアルミニウム(TMA)やトリエチルアルミニウム(TEAL)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物から選ばれることが好ましい。また、アルキルアルミニウムハロゲン化物、また特にアルキルアルミニウムクロリド、具体的にはジエチルアルミニウムクロリド(DEAC)やジイソブチルアルミニウムクロリド、A1-セスキクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド(DMAC)が使用できる。トリアルキルアルミニウムとアルキルアルミニウムハロゲン化物の混合物を使用することもできるし、また特定の場合は使用が好ましい。中でもTEALとDEACの混合物が特に好ましい。TEALとTIBAの単独での利用、あるいは混合物としての利用も好ましい。外部電子供与体化合物は、エーテル、エステル、アミン、ケトン、ニトリル、シラン、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。特に、C2-C20の脂肪族エーテル、特に好ましくは3~5個の炭素原子をもつ環状エーテルや、テトラヒドロフランやジオキサンなどの環状エーテルから選ばれることが好ましい。

20

【0041】

上述の成分(a)~(c)は、重合条件下にある反応器に個別に供給して、その活性を活用してもよい。0.1~120分間の範囲の、好ましくは1~60分間の範囲の時間、必要なら少量のオレフィンの存在下で、上記成分を前接触させることも好ましい。この前接触は、温度が0~90の範囲にある、好ましくは20~70の範囲にある液体希釈剤中で行うことができる。

30

【0042】

上述のように、本発明の触媒は、いかなる種類のスラリー重合プロセスでも使用できる。これらは、不活性媒体中のスラリー重合に特に適しており、この重合は攪拌槽反応器中あるいはループ反応器中で連続的に実施できる。ある好ましい実施様態においては、上述の小さな平均粒度をもつ固体触媒成分は、各反応器中で異なる分子量及び/又は異なる組成のポリマーを製造する、2個以上のカスケードループまたは攪拌槽反応器での使用に特に適している。これらの触媒は、いずれのオレフィンも重合できることが好ましく、-オレフィン、例えばエチレンやプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1等を重合できることが好ましい。しかしながら上述のように、本発明の触媒は、高嵩密度で、場合によつては狭い分子量分布をもつエチレンポリマーを、非常に高収率で製造するのに特に適している。

40

【0043】

上述のエチレンホモポリマー、コポリマーに加えて、本発明の触媒は、また、エチレンと一種以上の3~12個の炭素原子をもつ-オレフィンのコポリマーで、エチレン由来単位のモル含量が80%を越えるものと、エチレンとプロピレンの弹性コポリマーと、エチレンとプロピレンと少量のジエンからなる弹性三元重合体で、エチレン由来単位の重量含量が約30~70%であるものとからなる非常に低密度のポリエチレン、また超低密度のポリエチレン(0.920g/cm³~0.880g/cm³)のVLDPEとULDPE

50

) の製造に適している。

【0044】

以下に、本発明をさらに説明するために実施例を示すが、これらは本発明を制限するのではない。

【実施例】

【0045】

特性評価

特性は以下の方法で測定する：

付加物と触媒の平均粒度：「マルベルンマスターサイザー 2000」装置を使用し、単色レーザー光の光回折の原理を基に測定する。平均径は P50 である。

窒素での空孔率と表面積： BET 法で測定する（使用装置は、カルロエルバ社製ソープトマチック 1900）。

水銀での空孔率と表面積：カルロエルバ社製「ポロシメーター 2000 シリーズ」を使用して測定。空孔率は、加圧下での水銀の吸収で測定する。この測定のために、水銀貯槽と高真空ポンプ (1×10^{-2} mbar) に連結した校正済みの膨張計 CD₃（直径：3 mm、カルロエルバ社製）を使用する。一定重量の試料をこの膨張計に入れる。次いでこの装置を高真空 (< 0.1 mmHg) 下におき、これらの条件下に 20 分間維持する。次いで、この膨張計を水銀貯槽に連結し、膨張計の高さが 10 cm のレベルに達するまで、その中に水銀をゆっくりと流入させる。膨張計と真空ポンプをつなぐバルブを閉め、次いで水銀圧力を窒素で徐々に 140 Kg/cm^2 まで上げる。圧力効果のため水銀が空孔中に入り、そのレベルが材料の空孔率に応じて低下する。空孔率 (cm³/g)、総空孔率と $1\text{ }\mu\text{m}$ までの空孔による空孔率の両方と、空孔分布曲線、平均孔径は、水銀の体積減少量と印加圧力との関数である積分空孔分布曲線から直接計算する（これらのデータの全て、ポロシメーターに連結したコンピューターにより得られる。）

嵩密度： DIN - 53194

Mg と Ti_(tot) の測定：「ICP スペクトロメーター ARL アキュリス」を使用し高周波プラズマ発光分光法 (ICP) で行った。試料は、「溶融」白金るつぼ中で、 $0.1 \div 0.3\text{ g}$ の触媒と 3 g のメタホウ酸 / テトラホウ酸リチウム (1/1) 混合物を精秤して作製した。このるつぼを、燃焼工程のための弱いブンゼン火炎の上におき、次いで数滴の KI 溶液を添加後に、完全燃焼のための特別な装置「クライセフラキシ」に入れた。残渣を、5% (v/v) の HNO₃ 溶液で捕集し、次いで、以下の波長で ICP 分析を行った：マグネシウム、279.08 nm；チタン、368.52 nm；アルミニウム、394.40 nm。

C1 の測定：電位差滴定で行った。

OR 基の測定：ガスクロマトグラフィー分析

窒素での空孔率と表面積：BET 法（使用装置：カルロエルバ社製ソープトマチック 1900）。

メルトイインデックス：メルトイインデックス (M.I.) は、190 で ASTM - D1238 に準じて、荷重が：

2.16 Kg ($M.I_E = M.I_{2.16}$) と

21.6 Kg ($M.I_F = M.I_{21.6}$) で測定した。

比率 F/E、即ち $M.I_F / M.I_E = M.I_{21.6} / M.I_{2.16}$ を、メルトフローレート (MFR) と定義する。

HDP E 重合試験のための一般的な方法：70 で N_2 流で脱気した 4.5 リットルのステンレス鋼オートクレーブに、1.6 リットルの無水ヘキサンと、報告量の触媒成分と 0.5 g のトリエチルアルミニウム (TEAL) を投入した。全体を攪拌し、50 に加熱し、その後 4 bar の H_2 と 8 bar のエチレンを供給した。反応器温度を 75 にまで上げて重合を 3 時間続けた。この間はエチレンを供給して圧力を一定に保った。最後に反応器の圧力を下げ、回収されたポリマーを真空下 60 で乾燥させた。

【0046】

10

20

30

40

50

比較例 1球状の $MgCl_2 \cdot EtOH$ 付加物の調整

球状での平均径が約 $12 \mu m$ の、約 3 モルのアルコールを含む塩化マグネシウム / アルコール付加物を、EP1673157 の実施例 2 に記載の方法により作製した。

固体成分の調整

一般的な方法で製造した球状の支持体を N_2 流下で $50 \sim 150$ $^{\circ}C$ の温度範囲で熱処理して、残留エタノール含量が約 35 % (各 $MgCl_2$ モル当り 1.1 モルのエタノール) である球状粒子を得た。

【0047】

攪拌器を備えた 2 L のガラス反応器に、1 L の $TiCl_4$ と 70 g の上記のようにして作製した支持体を投入し、また 0 $^{\circ}C$ の温度で 3.6 mL の 1,2-ジメトキシプロパン (1,2-DMP) を投入した (Mg / DMP : 16 mol / mol)。全体の混合物を加熱し、攪拌下で 60 分間 100 $^{\circ}C$ に維持した。その後攪拌を停止し、液体をサイホンで除いた。60 $^{\circ}C$ でフレッシュなヘキサン (1 リットル) で二回洗浄し、ついで、さらに二回、室温でヘキサン洗浄を行った。球状の固体成分を取り出し、真空下、約 50 $^{\circ}C$ で乾燥させた。

【0048】

この固体の組成は次の通りである。

【0049】

合計チタン	4.2 重量 %
Mg	18.3 重量 %
1,2-DMP	2.4 重量 %

次いで、このようにして調整した触媒を、一般的な重合方法でのエチレンの重合に用了。その結果を表 1 に示す。

【0050】

実施例 2球状の $MgCl_2 \cdot EtOH$ 付加物の調整

EP1673157 の実施例 3 の方法で、溶融付加物 / 鉱油の重量供給比率が 0.06 であり、球状で平均径が約 $9 \mu m$ である、約 3 モルのアルコールを含む塩化マグネシウム / アルコール付加物を調整した。実施例 1 に開示したのと同じ方法及び手順で、アルコール含量を低下させ触媒を調製した。最終の個体組成は次のとおりである。

合計チタン	6 重量 %
Mg	17.7 重量 %
1,2-DMP	2.7 重量 %

本明細書に記載の方法で求めた空孔率は $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であった。表 1 に、実施例 1 の触媒と比較の上で、重合データを報告する。

【0051】

実施例 3

攪拌器とフィルターを備えた 2 L のガラス反応器に、1.6 L の $TiCl_4$ を入れた。内温を 0 $^{\circ}C$ とし、320 g の上記のようにして調整した支持体と 15.4 mL の 1,2-ジメトキシプロパン (1,2-DMP) とを投入した (Mg / DMP : 20 mol / mol)。全体の混合物を加熱し、攪拌下で 120 分間 100 $^{\circ}C$ で維持した。その間、前もって加熱した $TiCl_4$ を 1.6 L / h の速度で投入し、この液体を反応器から連続的に抜き出し、この懸濁液の初期の体積を一定に保った。60 $^{\circ}C$ で三回フレッシュなヘキサン (1.6 L) で洗浄し、さらに二回、室温でヘキサン洗浄を行った。球状の固体成分を取り出し、真空下約 50 $^{\circ}C$ で乾燥させた。

【0052】

この固体の組成は次の通りであった。

【0053】

合計チタン	5.6 重量 %
-------	----------

10

20

30

40

50

M g 1 8 . 5 重量 %
 1 , 2 - D M P 2 . 8 重量 %
 この重合結果を表 1 に報告する。

【0054】

比較例 4

平均径が約 5 ミクロンで空孔率が $0 . 3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満である市販の触媒を、 7 bar のエチレンのみを供給し、重合時刻が 2 時間であった以外は、上記の一般的な手法に記載のものと同じ条件下での重合試験に使用した。この重合結果を表 1 に報告する。

【0055】

実施例 5

実施例 2 の触媒を、比較例 4 に記載のものと同じ条件下での重合試験に使用した。このデータを表 1 に報告する。

【0056】

【表 1】

10

表 1

実施例	マイレージ (KgPE/gctz)	MIE (g/10 ³)	F/E	B.D.P.
				g/cc
比較例 1	52	1.0	30.5	0.39
2	72	1.1	28.5	0.39
3	86	1.5	28.2	0.40
比較例 4	26	0.3	34	0.288
5	31	0.42	28.6	0.355

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/052985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F4/654 C08F4/649 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 571 877 A (MIRRA MAURO [IT] ET AL) 5 November 1996 (1996-11-05)	1-4,11, 12
Y	examples claims column 4, line 25 - line 42 column 2, line 61 - line 65 -----	5-10
X	EP 0 065 700 A1 (EUTECO IMPIANTI SPA [IT]) 1 December 1982 (1982-12-01)	1-4,11, 12
Y	examples claims -----	5-10
Y	WO 2007/096255 A1 (BASELL POLIOLEFINE SRL [IT]; BRITA DIEGO [IT]; COLLINA GIANNI [IT]) 30 August 2007 (2007-08-30) cited in the application the whole document -----	5-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

7 June 2011

15/06/2011

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
--------------------------------------	--------------------

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomas, Dominik

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/052985

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5571877	A	05-11-1996	NONE		
EP 0065700	A1	01-12-1982	BR	8202999 A	10-05-1983
			CA	1175035 A1	25-09-1984
			DE	3279471 D1	06-04-1989
			DK	221982 A	22-11-1982
			ES	8304155 A1	16-05-1983
			IN	158969 A1	28-02-1987
			IT	1136627 B	03-09-1986
			JP	1737494 C	26-02-1993
			JP	4022922 B	20-04-1992
			JP	57198709 A	06-12-1982
			MX	160648 A	04-04-1990
			US	4421674 A	20-12-1983
WO 2007096255	A1	30-08-2007	EP	1987069 A1	05-11-2008
			JP	2009527607 T	30-07-2009
			KR	20080102406 A	25-11-2008
			US	2010168350 A1	01-07-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 エヴァンジェリスティ,ダニエレ
イタリア、I-44123、フェララ、ヴィア、マファルダ、ファヴェロ、56

(72)発明者 ガッディ,ベネデッタ
イタリア、I-44100、フェララ、ヴィア、アルジノネ、n°319

(72)発明者 カルボナラ,マリア
イタリア、I-44100、フェララ、ヴィア、ヴィンセンツォ、モンティ、4

(72)発明者 ヴィンセンツィ,パオロ
イタリア、I-45036、フィカロロ、ヴィア、ア.グラムシ、284/A

Fターム(参考) 4J128 AA01 AA02 AB01 AB02 AC05 BA01A BB00B BB01A BC00B BC15A
CA02C CA16A CB23A CB27A CB43A DB03A DB04A DB08A EA01 EB02
FA02 FA09 GA05 GA07 GA09 GB02