

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4316885号  
(P4316885)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年5月29日(2009.5.29)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F 4/68	(2006.01)	CO8F 4/68	
CO8F 10/00	(2006.01)	CO8F 10/00	510

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-564974 (P2002-564974)	(73) 特許権者	502132128
(86) (22) 出願日	平成14年1月30日(2002.1.30)		サウディ ペーシック インダストリーズ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2004-526014 (P2004-526014A)		サウディアラビア王国 11422 リヤ ド ピーオー ボックス 5101
(43) 公表日	平成16年8月26日(2004.8.26)	(74) 復代理人	100116540
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/000931		弁理士 河野 香
(87) 国際公開番号	W02002/064646	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成14年8月22日(2002.8.22)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成17年1月24日(2005.1.24)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	01102731.5		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成13年2月7日(2001.2.7)	(72) 発明者	モーマン, アカラク エイ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		サウディアラビア王国 11422 リヤ ド ピーオー ボックス 5101

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合のための触媒組成物およびその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン重合のための触媒組成物であって、

(a) 少なくとも1種類のバナジウム化合物と、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシドおよびチタンテトラブトキシドより成る群から選択される少なくとも1種類の別の遷移金属化合物と、少なくとも1種類のマグネシウム化合物と、ポリ塩化ビニルを含む固体触媒前駆体、および

(b) 少なくとも1種類のアルミニウム化合物を含む助触媒、から成る触媒組成物。

【請求項 2】

前記バナジウム化合物が、一般化学式  $V(OR^1)_nX_{4-n}$ 、 $V(R^2)_nX_{4-n}$ 、 $VX_3$  および  $VOX_3$  により表され、ここで、 $R^1$  および  $R^2$  は、1 から 20 の炭素原子を有する、アルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を表し、 $X$  はハロゲンを表し、 $n$  は  $0 \leq n \leq 4$  を満たす数を表すことを特徴とする請求項 1 記載の触媒組成物。

【請求項 3】

前記バナジウム化合物が、バナジウムテトラエトキシド、バナジウムテトラプロポキシド、バナジウムテトラブトキシド、三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、およびバナジウムジクロロジエトキシドより成る群から選択されることを特徴とする請求項 2 記載の触媒組成物。

【請求項 4】

10

20

前記バナジウム化合物が四塩化バナジウムおよび/またはオキシ三塩化バナジウムであることを特徴とする請求項3記載の触媒組成物。

【請求項5】

前記マグネシウム化合物が、 $R^6$ は1から20の炭素原子を有する炭化水素基であり、 $X$ はハロゲン原子である一般化学式 $R^6MgX$ により表されるグリニャール化合物、および/または、 $R^7$ および $R^8$ の各々は1から20の炭素原子を有する炭化水素基である一般化学式 $R^7R^8Mg$ により表されるジアルキルマグネシウム化合物であることを特徴とする請求項1から4いずれか1項記載の触媒組成物。

【請求項6】

前記マグネシウム化合物は、ジエチルマグネシウム、ジ- $n$ -プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジ- $n$ -ブチルマグネシウム、ジイソブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム、塩化ヘキシルマグネシウムおよび/またはそれらの混合物を含む群から選択されることを特徴とする請求項5記載の触媒組成物。

10

【請求項7】

前記マグネシウム化合物が、高分子材料1g当たり0.05ミリモルから20ミリモルの範囲で用いられることを特徴とする請求項1から6いずれか1項記載の触媒組成物。

【請求項8】

前記触媒前駆体中のバナジウム対マグネシウムのモル比が0.01から50の範囲にあることを特徴とする請求項1から7いずれか1項記載の触媒組成物。

20

【請求項9】

前記触媒前駆体中のバナジウム対遷移金属化合物のモル比が0.01から50の範囲にあることを特徴とする請求項1から8いずれか1項記載の触媒組成物。

【請求項10】

前記アルミニウム化合物が、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- $n$ -ヘキシルアルミニウム、メチルアルミノキサン(MAO)および修飾メチルアルミノキサン(MMAO)より成る群から選択されることを特徴とする請求項1から9いずれか1項記載の触媒組成物。

30

【請求項11】

前記助触媒が、前記触媒前駆体中の遷移金属のモルに対する該助触媒中のアルミニウムのモルで表して、10から5000の量で使用されることを特徴とする請求項1から10いずれか1項記載の触媒組成物。

【請求項12】

エチレンまたはエチレンとアルファ-オレフィンに、請求項1-11いずれか1項記載の触媒組成物を接触させることを含む、エチレンの単独重合またはエチレンのアルファ-オレフィンとの共重合の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン重合のための触媒組成物およびそのような触媒組成物の調製方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

いくつかの文献が本明細書において引用されている。これらの文献は、本発明が関係する最新技術を説明しており、引用によりここに包含される。

【0003】

産業用途へのバナジウムベースのチーグラ-ナッタ触媒の応用は、エチレン-プロピレンコポリマーを製造するための溶液重合における均質触媒としての三塩化バナジウムおよびオキシ三塩化バナジウムに限られていた。重合に適切した活性を得るために、これら

50

の触媒には、促進剤としてクロロホルムやトリクロロフルオロメタンのようなハロゲン化有機分子を使用する必要がある。促進剤がないと、この触媒の活性は低い。さらに、これらの触媒の重合中の反応速度は、重合の初期には高速であるが、その後、時間の経過と共に急激に低減し、すなわち、減速型の速度 - 時間挙動を示し、その結果、モルホロジーが不十分な樹脂が生成されてしまう。

【0004】

高密度ポリエチレンや線状低密度ポリエチレンの製造のようなエチレン重合のためのバナジウムベースの触媒の用途は、非常に限られている。エチレン重合用の触媒を製造するために、シリカまたは塩化マグネシウム上にバナジウムベースの触媒を担持させる試行が行われてきた。特許文献1には、テトラヒドロフラン（THF）および $VC1_3$ の錯体をシリカにより処理し、次いで、蒸留により固体から溶媒を除去し、固体にトリハロゲン化ホウ素またはハロゲン化アルキルアルミニウムの改質剤を加える各工程を含む触媒調製が記載されている。さらに、エチレン重合用触媒についての促進剤としてクロロホルムを用いる。しかしながら、この触媒系の生産性および安定性は比較的不十分である。

10

【0005】

特許文献2および3には、シリカを有機マグネシウム化合物およびトリアルキルアルミニウム化合物と予め接触させることにより調製されたシリカ担持バナジウム触媒が記載されている。この触媒は、エチレン - ヘキサノコポリマーの製造には適している。しかしながら、重合は、トリクロロフルオロメタン促進剤またはジブプロモメタン促進剤を用いて行われる。

20

【0006】

さらに、噴霧乾燥プロセスや再結晶化プロセスのような、適切な塩化マグネシウム担体およびシリカ担体の調製に一般に用いられる工程は、複雑であり、費用がかかる。また、無機担体が生成物中に残留し、これは、光学的特性のような生成物の特性や加工に影響を与え得る。

【特許文献1】米国特許第4508842号明細書

【特許文献2】米国特許第5534472号明細書

【特許文献3】米国特許第5670439号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

本発明の目的は、従来技術の欠点を克服した触媒組成物を提供すること、特に、調製にかかる費用が安く、促進剤としてハロゲン化有機分子を使用する必要なく、向上した生産性、安定性および活性を示す触媒組成物を提供することにある。さらに、そのような触媒組成物を調製する方法を提供することがさらなる目的である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、オレフィン重合のための触媒組成物であって、(a)少なくとも1つのバナジウム化合物と、少なくとも1つのマグネシウム化合物と、高分子材料とを含む固体触媒前駆体、および(b)触媒前駆体を活性化するための少なくとも1つのアルミニウム化合物を含む助触媒を有してなる触媒組成物を提供する。

40

【0009】

最も好ましくは、成分(a)はさらに、少なくとも1つのさらなる遷移金属化合物および/または少なくとも1つのアルコールを含む。

【0010】

触媒調製に用いられるポリマー粒子は、約5から1000マイクロメートルの平均粒径、少なくとも約 $0.05 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の気孔容積、約20から10000オングストローム、好ましくは、約500から10000オングストロームの気孔径、および約 $0.1$ から $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは、約 $0.2$ から $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する。

【0011】

50

本発明の触媒組成物は、ポリエチレンホモポリマーを形成するエチレンの重合、およびコポリマーを形成するエチレンの高級オレフィンとの重合ような、オレフィンの重合に用いてもよい。

【0012】

本発明に用いられる固体触媒前駆体は、好ましくは、少なくとも1つのバナジウム化合物、少なくとも1つの遷移金属化合物および/または少なくとも1つのアルコール、少なくとも1つのマグネシウム化合物および約5から1000マイクロメートルの平均粒径、少なくとも約0.05 cm<sup>3</sup>/gの気孔容積、約20から10000オングストローム、好ましくは、約500から10000オングストロームの気孔径、および約0.1から1000 m<sup>2</sup>/g、好ましくは、約0.2から30 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する高分子材料を有してなる。

10

【0013】

本発明における固体触媒前駆体の合成に用いられるバナジウム化合物は、一般化学式 V(OR<sup>1</sup>)<sub>n</sub>X<sub>4-n</sub>、V(R<sup>2</sup>)<sub>n</sub>X<sub>4-n</sub>、VX<sub>3</sub>およびVOX<sub>3</sub>により表されるものであり、ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、1から20の炭素原子を有する、アルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を表し、Xはハロゲンを表し、nは0 n 4を満たす数を表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第三ブチル等のようなアルキル基が挙げられる。

【0014】

上述したバナジウム化合物の好ましい例は、バナジウムテトラエトキシド、バナジウムテトラプロポキシド、バナジウムテトラブトキシド、三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、バナジウムジクロロジエトキシド等を含む群から選択される。四塩化バナジウムおよび/またはオキシ三塩化バナジウムが最も好ましい。

20

【0015】

本発明における固体触媒前駆体の合成に使用してもよい遷移金属化合物は、一般化学式 Tm(OR<sup>3</sup>)<sub>n</sub>X<sub>4-n</sub>、TmOX<sub>3</sub>およびTm(R<sup>4</sup>)<sub>n</sub>X<sub>4-n</sub>により表されるものであり、ここで、TmはIVB、VBまたはVIB族の遷移金属を表し、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、1から20の炭素原子を有するアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を表し、Xはハロゲン原子を表し、nは0 n 4を満たす数を表す。この遷移金属の非限定的実例は、チタンとバナジウムであり、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第三ブチル等のようなアルキル基が挙げられる。

30

【0016】

上述した遷移金属化合物の好ましい例は、チタントリクロロメトキシド、チタンジクロロジメトキシド、チタンテトラメトキシド、チタントリクロロエトキシド、チタンジクロロジエトキシド、チタンテトラエトキシド、チタントリクロロプロポキシド、チタンジクロロジプロポキシド、チタンクロロトリプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、チタントリクロロブトキシド、チタンジクロロジブトキシド、チタンテトラブトキシド、四塩化バナジウム、バナジウムテトラエトキシド、バナジウムテトラプロポキシド、バナジウムテトラブトキシド、オキシ三塩化バナジウム、バナジウムジクロロジエトキシド等を含む群から選択される。チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシドおよび/またはチタンテトラブトキシドが最も好ましい。

40

【0017】

本発明における固体触媒前駆体の合成に使用してもよいアルコール化合物としては、一般化学式 R<sup>5</sup>OHにより表される化合物が挙げられ、ここで、R<sup>5</sup>は、1から20の炭素原子を有するアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基である。R<sup>5</sup>の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第三ブチル、シクロヘキシル、フェニル、メチルフェニル、エチルフェニル等のような基が挙げられる。

【0018】

50

上述したアルコールの好ましい例は、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、イソブタノール、第三ブタノール、シクロヘキサノール、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノール等を含む群から選択される。

【0019】

本発明における固体触媒前駆体の合成に使用されるマグネシウム化合物としては、一般化学式  $R^6 M g X$  により表されるグリニャール化合物が挙げられ、ここで、 $R^6$  は、1から20の炭素原子を有する炭化水素基であり、 $X$  はハロゲン原子、好ましくは塩素である。他の好ましいマグネシウム化合物は、一般化学式  $R^7 R^8 M g$  により表され、ここで、 $R^7$  および  $R^8$  の各々は、1から20の炭素原子を有する炭化水素基である。

【0020】

上述したマグネシウム化合物の好ましい例は、ジエチルマグネシウム、ジ-*n*-プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジイソブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウムのようなジアルキルマグネシウム；塩化エチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム、塩化ヘキシルマグネシウムのような塩化アルキルマグネシウムおよび/またはそれらの混合物を含む群から選択される。

【0021】

本発明における固体触媒前駆体の合成に用いられるポリマー粒子は、約5から1000マイクロメートルの平均粒径、少なくとも約  $0.05 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の気孔容積、約20から10000オングストローム、好ましくは、約500から10000オングストロームの気孔径、および約  $0.1$  から  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは、約  $0.2$  から  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有する。

【0022】

本発明の触媒調製に用いられる上述した高分子担体の例は、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリケトン、加水分解ポリケトン、エチレン-ビニルアルコールコポリマー、ポリカーボネート等を含む群から選択される。これらの高分子材料の中で、ポリ塩化ビニルがより好ましく、非架橋ポリ塩化ビニル粒子が最も好ましい。約5000から500000  $\text{g} / \text{mol}$  の範囲の分子量を有するポリ塩化ビニルが最も好ましい。

【0023】

本発明に述べたポリマー粒子を触媒調製に使用すると、シリカまたは塩化マグネシウムのような担体を用いた従来のオレフィン重合触媒よりも優れた著しい利点を得られる。シリカ担持触媒と比較すると、本発明の触媒調製に述べたポリマー粒子には、高温や、触媒合成に使用する前の長ったらしい脱水工程が必要なく、それによって、合成プロセスが単純になり、それゆえ、触媒調製の全体の費用が減少する。さらに、本発明に用いられる高分子担体の費用は、シリカ担体や塩化マグネシウム担体よりも、実質的に安い。それに加え、本発明の触媒では、触媒の調製に、シリカまたは塩化マグネシウム担持触媒よりもずっと低いレベルの触媒成分しか用いない。また、本発明の触媒は、従来のシリカまたは塩化マグネシウム担持触媒よりも活性が強い。

【0024】

本発明のある実施の形態によれば、ポリ塩化ビニル担体を用いる。本発明の固体触媒前駆体の合成は、上述した高分子材料を容器内に導入し、次いで、希釈剤を加える各工程を含む。適切な希釈剤としては、イソペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソオクタンおよびペンタメチルヘプタンが挙げられる。次いで、高分子材料を、約10から約130の範囲の温度で上述したマグネシウム化合物により処理する。マグネシウム化合物のポリマー担体に対する比は、1  $\text{g}$  のポリマー当たり約  $0.05$  ミリモルから約  $20$  ミリモルの範囲、好ましくは、1  $\text{g}$  のポリマー当たり  $0.1$  から  $10$  ミリモルの範囲であろう。次いで、約20から約100の範囲の温度で窒素パーズを用いて、溶媒を蒸発させる。

【0025】

次いで、得られたさらさらした固体生成物をスラリー化する。スラリー化に適した溶媒

10

20

30

40

50

としては、イソペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソオクタンおよびペンタメチルヘプタンが挙げられる。次いで、マグネシウム修飾高分子材料を、約10 から約130 の範囲の温度で上述した遷移金属化合物および/またはアルコールにより処理する。本発明によれば、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、およびチタンテトラブトキシドが好ましい遷移金属化合物であり、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、およびn-ブタノールが好ましいアルコールである。次いで、得られた材料を、約10 から約130 の範囲の温度で上述したバナジウム化合物により処理する。本発明によれば、四塩化バナジウムおよび/またはオキシ三塩化バナジウムが好ましいバナジウム化合物である。

【0026】

10

次いで、生成された固体触媒前駆体を、イソペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、およびイソオクタンのような適切な溶媒により数回洗浄する。次いで、固体触媒前駆体を、20 から100 の範囲の温度で窒素パージを用いて乾燥させる。最終的に乾燥した固体触媒前駆体において、バナジウム対マグネシウムのモル比は、約0.01 から約50 の範囲にある。触媒調製に遷移金属化合物を用いる場合、触媒前駆体中のバナジウム対遷移金属のモル比は約0.01 から約50 の範囲にあり、触媒調製にアルコールを用いる場合には、触媒前駆体中のバナジウム対OH基のモル比は約0.01 から約50 の範囲にある。

【0027】

本発明の触媒組成物には、ハロゲン処理、例えば、塩素化処理が施されない。そのように形成された本発明の触媒前駆体は、助触媒としても知られている、アルミニウム化合物により適切に活性化され、従来技術の触媒組成物とは異なり、本発明の触媒組成物には、重合中に、クロロホルム、トリクロロフルオロメタンまたはジブプロモメタンのような促進剤は必要ない。

20

【0028】

本発明に用いられる、助触媒としても知られているアルミニウム化合物は、一般化学式  $R^9_n Al X_{3-n}$  により表され、ここで、 $R^9$  は1から10の炭素原子を有する炭化水素基を表し、Xはハロゲンを表し、nは0 n 3を満たす数を表す。限定ではなく説明のための例としては、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またはトリ-n-ヘキシルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム；塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウムのような塩化ジアルキルアルミニウムが挙げられる。上述した一般化学式の好ましい活性剤は、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およびトリ-n-ヘキシルアルミニウムである。

30

【0029】

本発明の他の適切なアルミニウム化合物の例は、一般化学式  $R^{10} R^{11} Al - O - Al R^{12} R^{13}$  により表され、ここで、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は、メチル、エチル、プロピルまたはイソブチルのような、1から12の炭素原子を有する、同じかまたは異なる線状、枝分れまたは環状のアルキル基である。好ましい例は、メチルアルミノキサン(MAO)および修飾メチルアルミノキサン(MMAO)である。さらに、上述したアルキルアルミニウム化合物およびアルミノキサン化合物の混合物も、本発明に都合よく使用することができる。

40

【0030】

本発明における助触媒は、触媒前駆体中の遷移金属のモルに対する助触媒中のアルミニウムのモルで表して、約10から5000の量で使用して差し支えなく、好ましくは、20から3000の範囲にある。

【0031】

本発明の別の目的によれば、本発明による触媒組成物を調製する方法であって、

- (i) 固体触媒前駆体の成分を組み合わせ、
- (ii) 触媒前駆体をアルミニウム化合物により活性化させる、

50

各工程を有してなる方法を提供する。この触媒前駆体は、重合の前または最中に、アルミニウム化合物により、一部をまたは全部を活性化させてもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下の実施例は、本発明の説明を目的とするものである。それらの実施例は、もちろん、本発明の範囲をいかようにも制限するものではない。本発明について、様々な変更および改変を行って差し支えない。

【0033】

#### 比較例 1

##### 固体触媒前駆体 (A) の合成

冷却器および攪拌子を備えた三首丸底フラスコに、平均粒径が36マイクロメートルのポリ塩化ビニル球体を10.0g配置した。ポリ塩化ビニルを含有するフラスコを、油浴を用いて70℃まで加熱し、30分間に亘り30mmHgの圧力で排気した。次いで、フラスコおよびその内容物を乾燥窒素でパージし、30cm<sup>3</sup>のイソペンタンを用いて、ポリ塩化ビニルをスラリーにした。1.5cm<sup>3</sup>の塩化ブチルマグネシウム(ジエチルエーテル中2.0モル濃度)をこのスラリーに加え、得られた混合物を、還流条件下において35℃の油浴温度で60分間に亘り攪拌した。次いで、イソペンタンを蒸発させて、35℃で窒素パージを用いることにより、さらさらした粉末を得た。

【0034】

次いで、マグネシウム修飾ポリ塩化ビニルを、30cm<sup>3</sup>のイソペンタンを用いてスラリーにし、このスラリーに8.0cm<sup>3</sup>の四塩化バナジウム(n-ヘキサン中1.0モル濃度)を加え、得られた混合物を20分間に亘り35℃で攪拌した。上清液体をデカンテーションし、得られた固体生成物を、80cm<sup>3</sup>のイソペンタンと共に攪拌し、次いで、イソペンタンを除去することにより洗浄し、次いで再び、各々の洗浄において80cm<sup>3</sup>のイソペンタンにより二度洗浄した。最後に、固体触媒を35℃で窒素パージを用いて乾燥させて、さらさらした茶色の固体生成物を得た。固体触媒前駆体を原子吸光分光法により分析し、0.59重量%のマグネシウムおよび0.27重量%のバナジウムを含有することが分かった。

【0035】

#### 比較例 2

##### エチレン重合

3リットルの容積を持つオートクレーブを30分間に亘り130℃で窒素によりパージした。オートクレーブを85℃まで冷却した後、この反応器を水素でパージし、次いで、反応器に1.5リットルのn-ヘキサンを導入した。次いで、反応器を、ゲージ圧で3バールの水素圧に加圧した。5.0cm<sup>3</sup>のトリイソブチルアルミニウム、TIBAL(n-ヘキサン中1.0モル濃度)を反応器に注入した。反応器の圧力をゲージ圧で15バールに上昇させるように、エチレンを反応器に導入した。その後、比較例 1に記載した固体前駆体「A」を0.1g、20cm<sup>3</sup>のn-ヘキサン溶媒中でスラリーにした後に注入した。反応器の全圧をゲージ圧で15バールに維持するように、必要に応じてエチレンを供給しながら、1時間に亘り重合を行った。110gのポリエチレンを回収した。樹脂の嵩密度は0.240g/cm<sup>3</sup>であり、触媒の生産性は、1100gPE/g触媒であった。

【0036】

#### 比較例 3

##### 固体触媒前駆体 (B) の合成

冷却器および攪拌子を備えた三首丸底フラスコに、平均粒径が36マイクロメートルのポリ塩化ビニル球体を10.0g配置した。ポリ塩化ビニルを含有するフラスコを、油浴を用いて70℃まで加熱し、30分間に亘り30mmHgの圧力で排気した。次いで、フラスコおよびその内容物を乾燥窒素でパージし、30cm<sup>3</sup>のイソペンタンを用いて、ポリ塩化ビニルをスラリーにした。1.5cm<sup>3</sup>の塩化ブチルマグネシウム(ジエチルエー

10

20

30

40

50

テル中 2.0 モル濃度) をこのスラリーに加え、得られた混合物を、還流条件下において 35 の油浴温度で 60 分間に亘り攪拌した。次いで、イソペンタンを蒸発させて、35 で窒素パージを用いることにより、さらさらした粉末を得た。

#### 【0037】

次いで、マグネシウム修飾ポリ塩化ビニルを、 $30\text{ cm}^3$  のイソペンタンを用いてスラリーにし、このスラリーに  $2.0\text{ cm}^3$  のエタノール (n-ヘキサン中 1.0 モル濃度) を加え、得られた混合物を 40 分間に亘り 35 で攪拌した。次いで、このフラスコの内容物に  $8.0\text{ cm}^3$  の四塩化バナジウム (n-ヘキサン中 1.0 モル濃度) を加え、得られた混合物を 20 分間に亘り 35 で攪拌した。上清液体をデカンテーションし、得られた固体生成物を、 $80\text{ cm}^3$  のイソペンタンと共に攪拌し、次いで、イソペンタンを除去することにより洗浄し、次いで再び、各々の洗浄において  $80\text{ cm}^3$  のイソペンタンにより二度洗浄した。最後に、固体触媒を 35 で窒素パージを用いて乾燥させて、さらさらした茶色の固体生成物を得た。固体触媒前駆体を原子吸光分光法により分析し、0.78 重量% のマグネシウムおよび 1.03 重量% のバナジウムを含有することが分かった。

#### 【0038】

##### 比較例 4

##### エチレン重合

3 リットルの容積を持つオートクレーブを 30 分間に亘り 130 で窒素によりパージした。オートクレーブを 85 まで冷却した後、この反応器を水素でパージし、次いで、反応器に 1.5 リットルの n-ヘキサンを導入した。次いで、反応器を、ゲージ圧で 3 バールの水素圧に加圧した。  $5.0\text{ cm}^3$  のトリイソブチルアルミニウム、TIBAL (n-ヘキサン中 1.0 モル濃度) を反応器に注入した。反応器の圧力をゲージ圧で 15 バールに上昇させるように、エチレンを反応器に導入した。その後、比較例 3 に記載した固体前駆体「B」を 0.1 g、 $20\text{ cm}^3$  の n-ヘキサン溶媒中でスラリーにした後に注入した。反応器の全圧をゲージ圧で 15 バールに維持するように、必要に応じてエチレンを供給しながら、1 時間に亘り重合を行った。150 g のポリエチレンを回収した。樹脂の嵩密度は  $0.243\text{ g/cm}^3$  であり、触媒の生産性は、1500 g PE / g 触媒であった。

#### 【0039】

##### 実施例 5

##### 固体触媒前駆体 (C) の合成

冷却器および攪拌子を備えた三首丸底フラスコに、平均粒径が 36 マイクロメートルのポリ塩化ビニル球体を 10.0 g 配置した。ポリ塩化ビニルを含有するフラスコを、油浴を用いて 70 まで加熱し、30 分間に亘り 30 mmHg の圧力で排気した。次いで、フラスコおよびその内容物を乾燥窒素でパージし、 $30\text{ cm}^3$  のイソペンタンを用いて、ポリ塩化ビニルをスラリーにした。  $1.5\text{ cm}^3$  の塩化ブチルマグネシウム (ジエチルエーテル中 2.0 モル濃度) をこのスラリーに加え、得られた混合物を、還流条件下において 35 の油浴温度で 60 分間に亘り攪拌した。次いで、イソペンタンを蒸発させて、35 で窒素パージを用いることにより、さらさらした粉末を得た。

#### 【0040】

次いで、マグネシウム修飾ポリ塩化ビニルを、 $30\text{ cm}^3$  のイソペンタンを用いてスラリーにし、このスラリーに  $2.0\text{ cm}^3$  のチタンテトラエトキシド (n-ヘキサン中 1.0 モル濃度) を加え、得られた混合物を 40 分間に亘り 35 で攪拌した。濃い緑 / 茶色の固体が生成された。次いで、フラスコの内容物に  $8.0\text{ cm}^3$  の四塩化バナジウム (n-ヘキサン中 1.0 モル濃度) を加え、得られた混合物を 20 分間に亘り 35 で攪拌した。上清液体をデカンテーションし、得られた固体生成物を、 $80\text{ cm}^3$  のイソペンタンと共に攪拌し、次いで、イソペンタンを除去することにより洗浄し、次いで再び、各々の洗浄において  $80\text{ cm}^3$  のイソペンタンにより二度洗浄した。最後に、固体触媒を 35 で窒素パージを用いて乾燥させて、さらさらした茶色の固体生成物を得た。固体触媒前駆体を原子吸光分光法により分析し、0.57 重量% のマグネシウム、0.54 重量% のチ

タンおよび 1.77 重量%のバナジウムを含有することが分かった。

【0041】

実施例 6

エチレン重合

3リットルの容積を持つオートクレーブを30分間に亘り130℃で窒素によりパージした。オートクレーブを85℃まで冷却した後、この反応器を水素でパージし、次いで、反応器に1.5リットルのn-ヘキサンを導入した。次いで、反応器を、ゲージ圧で3バールの水素圧に加圧した。5.0cm<sup>3</sup>のトリイソブチルアルミニウム、TIBAL(n-ヘキサン中1.0モル濃度)を反応器に注入した。反応器の圧力をゲージ圧で15バールに上昇させるように、エチレンを反応器に導入した。その後、実施例5に記載した固体前駆体「C」を0.1g、20cm<sup>3</sup>のn-ヘキサン溶媒中でスラリーにした後に注入した。反応器の全圧をゲージ圧で15バールに維持するように、必要に応じてエチレンを供給しながら、1時間に亘り重合を行った。390gのポリエチレンを回収した。樹脂の嵩密度は0.290g/cm<sup>3</sup>であり、触媒の生産性は、3900gPE/g触媒であった。

10

【0042】

実施例 7~9

エチレン重合

3リットルの容積を持つオートクレーブを30分間に亘り130℃で窒素によりパージした。オートクレーブを85℃まで冷却した後、この反応器を水素でパージし、次いで、反応器に1.5リットルのn-ヘキサンを導入した。次いで、反応器を、ゲージ圧で3バールの水素圧に加圧した。次いで、下記の表1に記載した所望の量のトリエチルアルミニウム、TEAL(n-ヘキサン中1.0モル濃度)を反応器に注入した。反応器の圧力をゲージ圧で15バールに上昇させるように、エチレンを反応器に導入した。その後、実施例5に記載した固体前駆体「C」を0.1g、20cm<sup>3</sup>のn-ヘキサン溶媒中でスラリーにした後に注入した。反応器の全圧をゲージ圧で15バールに維持するように、必要に応じてエチレンを供給しながら、1時間に亘り重合を行った。それらの結果が表1に記載されている。

20

【表1】

表1: TEAL濃度の影響

30

実施例	TEAL / (ミリモル)	収量 / (g PE)	生産性 / (g PE / g 触媒)	嵩密度 / (g / cm <sup>3</sup> )
7	2	340	3400	0.272
8	4	500	5000	0.310
9	6	455	4550	0.303

【0043】

実施例 10、11

エチレン重合

3リットルの容積を持つオートクレーブを30分間に亘り130℃で窒素によりパージした。オートクレーブを85℃まで冷却した後、この反応器を水素でパージし、次いで、反応器に1.5リットルのn-ヘキサンを導入した。次いで、反応器を、下記の表2に記載した所望の水素圧に加圧した。次いで、4.0cm<sup>3</sup>のトリエチルアルミニウム、TEAL(n-ヘキサン中1.0モル濃度)を反応器に注入した。反応器の圧力をゲージ圧で15バールに上昇させるように、エチレンを反応器に導入した。その後、実施例5に記載した固体前駆体「C」を0.1g、20cm<sup>3</sup>のn-ヘキサン溶媒中でスラリーにした後に注入した。反応器の全圧をゲージ圧で15バールに維持するように、必要に応じてエチレンを供給しながら、1時間に亘り重合を行った。それらの結果が表2に記載されている

40

50

## 【表2】

表2： 水素圧の影響

実施例	水素圧 /(barg)	収量 /(g PE)	生産性/ (g PE/g 触媒)	嵩密度/ (g/cm <sup>3</sup> )
10	2	490	4900	0.290
8	3	500	5000	0.310
11	4	305	3050	0.260

10

## 【0044】

## 実施例12

## エチレン-ブテン共重合

3リットルの容積を持つオートクレーブを30分間に亘り130℃で窒素によりパージした。オートクレーブを85℃まで冷却した後、この反応器を水素でパージし、次いで、反応器に1.5リットルのn-ヘキサンを導入した。次いで、以下の表3に記載した所望の量のブテンを反応器に加えた。次いで、反応器を、ゲージ圧で3バールの水素圧に加圧した。次いで、4.0cm<sup>3</sup>のトリエチルアルミニウム、TEAL(n-ヘキサン中1.0モル濃度)を反応器に注入した。反応器の圧力をゲージ圧で15バールに上昇させるように、エチレンを反応器に導入した。その後、実施例5に記載した固体前駆体「C」を0.1g、20cm<sup>3</sup>のn-ヘキサン溶媒中でスラリーにした後に注入した。反応器の全圧をゲージ圧で15バールに維持するように、必要に応じてエチレンを供給しながら、1時間に亘り重合を行った。それらの結果が表3に記載されている。

20

## 【表3】

表3： ブテンの影響

実施例	ブテン /(cm <sup>3</sup> )	収量 /(g PE)	生産性/ (g PE/g 触媒)	嵩密度/ (g/cm <sup>3</sup> )
8	0	500	5000	0.310
12	10	502	5020	0.300

30

## 【0045】

## 実施例13

## エチレン-ヘキセン共重合

3リットルの容積を持つオートクレーブを30分間に亘り130℃で窒素によりパージした。オートクレーブを85℃まで冷却した後、この反応器を水素でパージし、次いで、反応器に1.5リットルのn-ヘキサンを導入した。次いで、以下の表4に記載した所望の量のヘキサンを反応器に加えた。次いで、反応器を、ゲージ圧で3バールの水素圧に加圧した。次いで、4.0cm<sup>3</sup>のトリエチルアルミニウム、TEAL(n-ヘキサン中1.0モル濃度)を反応器に注入した。反応器の圧力をゲージ圧で15バールに上昇させるように、エチレンを反応器に導入した。その後、実施例5に記載した固体前駆体「C」を0.1g、20cm<sup>3</sup>のn-ヘキサン溶媒中でスラリーにした後に注入した。反応器の全圧をゲージ圧で15バールに維持するように、必要に応じてエチレンを供給しながら、1時間に亘り重合を行った。それらの結果が表4に記載されている。

40

【表 4】

表 4 : ヘキセンの影響

実施例	ヘキセン / (cm <sup>3</sup> )	収量 / (g PE)	生産性 / (g PE / g 触媒)	嵩密度 / (g / cm <sup>3</sup> )
8	0	500	5000	0.310
13	10	476	4760	0.302

10

## 【 0 0 4 6 】

## 実施例 1 4

## 固体触媒前駆体 ( D ) の合成

冷却器および攪拌子を備えた三首丸底フラスコに、平均粒径が 36 マイクロメートルのポリ塩化ビニル球体を 10.0 g 配置した。ポリ塩化ビニルを含有するフラスコを、油浴を用いて 70℃ まで加熱し、30 分間に亘り 30 mmHg の圧力で排気した。次いで、フラスコおよびその内容物を乾燥窒素でパージし、30 cm<sup>3</sup> のイソペンタンを用いて、ポリ塩化ビニルをスラリーにした。1.5 cm<sup>3</sup> の塩化ブチルマグネシウム (ジエチルエーテル中 2.0 モル濃度) をこのスラリーに加え、得られた混合物を、還流条件下において 35℃ の油浴温度で 60 分間に亘り攪拌した。次いで、イソペンタンを蒸発させて、35℃ で窒素パージを用いることにより、さらさらした粉末を得た。

20

## 【 0 0 4 7 】

次いで、マグネシウム修飾ポリ塩化ビニルを、30 cm<sup>3</sup> のイソペンタンを用いてスラリーにし、このスラリーに 2.0 cm<sup>3</sup> のチタンテトラエトキシド (n-ヘキサン中 1.0 モル濃度) を加え、得られた混合物を 40 分間に亘り 35℃ で攪拌した。濃い緑 / 茶色の固体が生成された。次いで、フラスコの内容物に 8.0 cm<sup>3</sup> のオキシ三塩化バナジウム (n-ヘキサン中 1.0 モル濃度) を加え、得られた混合物を 20 分間に亘り 35℃ で攪拌した。上清液体をデカンテーションし、得られた固体生成物を、80 cm<sup>3</sup> のイソペンタンと共に攪拌し、次いで、イソペンタンを除去することにより洗浄し、次いで再び、各々の洗浄において 80 cm<sup>3</sup> のイソペンタンにより二度洗浄した。最後に、固体触媒を 35℃ で窒素パージを用いて乾燥させて、さらさらした茶色の固体生成物を得た。固体触媒前駆体を原子吸光分光法により分析し、0.74 重量% のマグネシウム、0.56 重量% のチタンおよび 1.50 重量% のバナジウムを含有することが分かった。

30

## 【 0 0 4 8 】

## 実施例 1 5

## エチレン重合

3 リットルの容積を持つオートクレーブを 30 分間に亘り 130℃ で窒素によりパージした。オートクレーブを 85℃ まで冷却した後、この反応器を水素でパージし、次いで、反応器に 1.5 リットルの n-ヘキサンを導入した。次いで、反応器を、ゲージ圧で 3 バールの水素圧に加圧した。4.0 cm<sup>3</sup> のトリエチルアルミニウム、TEAL (n-ヘキサン中 1.0 モル濃度) を反応器に注入した。反応器の圧力をゲージ圧で 15 バールに上昇させるように、エチレンを反応器に導入した。その後、実施例 1 4 に記載した固体前駆体「D」を 0.1 g、20 cm<sup>3</sup> の n-ヘキサン溶媒中でスラリーにした後に注入した。反応器の全圧をゲージ圧で 15 バールに維持するように、必要に応じてエチレンを供給しながら、1 時間に亘り重合を行った。200 g のポリエチレンを回収した。樹脂の嵩密度は 0.260 g / cm<sup>3</sup> であり、触媒の生産性は、2000 g PE / g 触媒であった。

40

## 【 0 0 4 9 】

上述した説明および / または特許請求の範囲に開示された特徴は、別々でも、任意の組合せでも、本発明を様々な形態で実施するために重要であろう。

## フロントページの続き

- (72)発明者 アル - バヒリ, クハリド  
サウディアラビア王国 11422 リヤド ピーオー ボックス 5101
- (72)発明者 アブ - ラカバウ, アティア  
サウディアラビア王国 11422 リヤド ピーオー ボックス 5101
- (72)発明者 レッドフォード, ジョン  
サウディアラビア王国 11551 リヤド ピーオー ボックス 42503
- (72)発明者 ハマド, オラス エム  
サウディアラビア王国 11551 リヤド ピーオー ボックス 42503

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 国際公開第00/023481(WO, A1)  
特開平05-032718(JP, A)  
国際公開第00/023480(WO, A1)  
特表平10-512616(JP, A)  
特表2004-527599(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F4, C08F10