

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4511934号
(P4511934)

(45) 発行日 平成22年7月28日 (2010. 7. 28)

(24) 登録日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 31/08 (2006. 01)

C O 7 C 31/08 C S P

C O 1 F 5/30 (2006. 01)

C O 1 F 5/30

C O 8 F 4/654 (2006. 01)

C O 8 F 4/654

C O 7 F 3/02 (2006. 01)

C O 7 F 3/02 B

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2004-536949 (P2004-536949)
 (86) (22) 出願日 平成15年8月21日 (2003. 8. 21)
 (65) 公表番号 特表2005-539071 (P2005-539071A)
 (43) 公表日 平成17年12月22日 (2005. 12. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/009282
 (87) 国際公開番号 W02004/026920
 (87) 国際公開日 平成16年4月1日 (2004. 4. 1)
 審査請求日 平成18年7月24日 (2006. 7. 24)
 (31) 優先権主張番号 02078875.8
 (32) 優先日 平成14年9月17日 (2002. 9. 17)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 60/413, 690
 (32) 優先日 平成14年9月26日 (2002. 9. 26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 506126071
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
 チエタ・ア・レスポンサビタ・リミター
 タ
 イタリア国 20124 ミラノ、ヴィア
 ・ペルゴレシ 25
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウムジクロライド-エタノール付加物およびそれから得られる触媒成分

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

5°と10°の間の2回折角の範囲で、少なくとも2つの回折線が、 $9.3 \pm 0.2^\circ$ および $9.9 \pm 0.2^\circ$ の回折角2で存在し、最も強い回折線が、 $9.3 \pm 0.2^\circ$ の2のものであり、他方の回折線の強度が、最も強い回折線の強度の0.4倍よりも低い、CuK ($\lambda = 1.5418$) 照射、 $0.02^\circ/18$ 秒のスキャン速度の条件下で撮ったX線回折スペクトルで特徴付けられた、 $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$ (式中、 $3.4 < m < 4.4$ 、 $0 < n < 0.7$) 付加物。

【請求項 2】

$3.8 < m < 4.2$ および $0 < n < 0.4$ である請求項 1 に記載の付加物。

10

【請求項 3】

$9.9 \pm 0.2^\circ$ の回折角2でのピークの強度が、最も強い回折線の強度の0.3倍より低い請求項 2 に記載の付加物。

【請求項 4】

遷移金属化合物と請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の付加物との反応産物からなるオレフィン重合用の触媒成分。

【請求項 5】

遷移金属化合物と付加物との反応を、電子供与体化合物の存在下で行う請求項 4 に記載の触媒成分。

【請求項 6】

20

請求項 4 又は 5 に記載の触媒成分と有機アルミニウム化合物との反応産物からなるオレフィン重合用触媒。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の触媒の存在下で行われる、式 $\text{C H}_2 = \text{C H R}$ (R は水素または 1 ~ 12 の炭素原子を有する炭化水素基である) のオレフィンの重合の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の化学的および物理的特性にて特徴付けられるマグネシウムジクロライド/エタノール付加物に関する。本発明の付加物は、オレフィン重合用の触媒成分の前駆物質として特に有用である。

10

【背景技術】

【0002】

オレフィン重合用の触媒成分の製造において、 MgCl_2 ・アルコール付加物およびその使用は、当該分野でよく知られている。

MgCl_2 ・ $n\text{EtOH}$ 付加物をハロゲン化遷移金属化合物と反応させることで得られるオレフィン重合用の触媒成分は、アメリカ特許第 4,399,054 号に記載されている。付加物は、融解した付加物を不混和性の分散媒質中で乳化させ、そして乳状液を冷却液体中で急冷して球状粒子の形態にある付加物を回収することで製造される。 MgCl_2 のモル当りのアルコールのモル数は、一般に 3 である。脆弱でないポリマー粒子を生産するのに適した触媒を提供するために、付加物のアルコール含量は、チタン化合物と反応させる前に、2 ~ 2.5 モルの範囲での値に低くされている。しかし、下記のように、触媒活性は低くなりすぎる。

20

【0003】

WO98/44009 では、改良された特徴を有し、特有の X 線回折スペクトルにて特徴付けられる MgCl_2 ・アルコール付加物を開示しており、その中で、 5° と 15° の間の 2 回折角の範囲で、3 つの主要な回折線は、 $8.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4 \pm 0.2^\circ$ および $9.8 \pm 0.2^\circ$ の回折角 2 θ で存在し、最も強い回折線は $2\theta = 8.8 \pm 0.2^\circ$ であり、その他の 2 つの回折線の強度は最も強い回折線の強度の少なくとも 0.2 倍である。上記付加物は、式 $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{EtOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (m は 2.2 ~ 3.8 の間であり、n は 0.01 ~ 0.6 の間である) であり得る。これら付加物から得られる触媒成分は、アメリカ特許第 4,399,054 号の付加物から得られるものを超える増大した活性を有する。また、この場合、チタン化合物と反応させる前の付加物の脱アルコール化 (実施例 6) は、最終的な触媒の多孔度 (porosity) を増加させるが、その活性をより低くする。

30

【0004】

ヨーロッパ特許第 A-700936 号は、(A) MgCl_2 とエタノール混合物をスプレー冷却して MgCl_2 ・4EtOH 固形付加物を製造し、(B) 先で得られた固形付加物からアルコールを部分的に除去して MgCl_2 のモル当り 0.4 ~ 2.8 モルのアルコールを含む付加物を得ることからなるオレフィン重合用の固形触媒成分を生産する方法を開示している。上記ヨーロッパ特許出願の図 2 は、(A) で製造された付加物の典型的な X 線回折スペクトルを示している。最も高いピークは、 $2\theta = 8.8^\circ$ で現れ、より低い 2 つのピークは、それぞれ $2\theta = 9.5 \sim 10^\circ$ および $2\theta = 13^\circ$ で現れる。(B) で得られる付加物は、(A) で得られる付加物の回折スペクトルと比較して、新規なピークが回折角 $2\theta = 7 \sim 8^\circ$ では現れないか、例え現れたとしても、新規なピークの強度は (B) で得られる付加物の回折スペクトルの回折角 $2\theta = 8.5 \sim 9^\circ$ で存在する最も高いピークの強度の 2.0 倍以下となる X - 線回折スペクトルにて特徴付けられる。図 3 は、(B) で製造され、そして約 1.7 モルのエタノールを含む付加物の典型的な X - 線回折スペクトルを示している。最も高いピークは、 $2\theta = 8.8^\circ$ で現れ、他のピークは $2\theta = 6.0 \sim 6.5^\circ$ 、 $2\theta = 9.5 \sim 10^\circ$ および $2\theta = 11 \sim 11.5^\circ$ で現れる。

40

50

【0005】

今回、出願人は、特定の化学的および物理的な特性を有する新規な $MgCl_2 \cdot mEtOH$ を見出した。本発明の付加物は、それらを遷移金属化合物と反応させることで、オレフィン重合用の触媒成分を製造するのに用いることができる。本発明の付加物から直接得られる触媒成分は、非-脱アルコール化付加物由来の先行技術の触媒と比べて、活性が增强されることで特徴付けられるオレフィン重合用の触媒を提供することができる。付加的な利点は、先行技術と比較して、より高い多孔度を有する触媒の製造を可能にする付加物の脱アルコール化によって得ることができる。それゆえ、本発明の付加物を使うことで、先行技術の触媒と比較して、より高い多孔度で同等の活性、または同等の多孔度レベルで、より高い活性のいずれかを得るために、最終的な触媒の特性を調節することができる。

10

【0006】

それゆえ、本発明は、 5° と 10° の間の 2° 回折角の範囲で、少なくとも2つの回折線が、 $9.3 \pm 0.2^\circ$ および $9.9 \pm 0.2^\circ$ の回折角 2° で存在し、最も強い回折線が、 $9.3 \pm 0.2^\circ$ の 2° のものであり、他方の回折線の強度が、最も強い回折線の強度の 0.4 倍よりも低い下記の条件で撮ったX線回折スペクトルで特徴付けられた、 $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$ (式中、 $3.4 < m \leq 4.4$ 、 $0 < n \leq 0.7$) 付加物に関するものである。

【0007】

好ましくは、 $3.8 < m \leq 4.2$ 、より好ましくは $3.9 < m \leq 4.1$ および $0 < n \leq 0.4$ 。好ましくは、 $9.9 \pm 0.2^\circ$ の回折角 2° でのピークの強度は、最も強い回折線の強度の 0.3 倍よりも低い。好ましくは、 $9.9 \pm 0.2^\circ$ の回折角 2° での回折線の強度の 0.7 倍よりも低い強度を有する、 $8.1 \pm 0.2^\circ$ の回折角 2° で付加回折線が存在する。さらに、ある例で、 $9.1 \pm 0.2^\circ$ の回折角 2° で付加回折線が存在する。この後者の線は、 5° と 10° の間の 2° 回折角の範囲内の最も強い回折線の強度の $0.6 \sim 0.9$ 倍、好ましくは $0.6 \sim 0.8$ 倍の強度を有する。

20

【0008】

特に興味深いものは、下記する条件下で得られたDSCプロフィールで、 $90 \sim 105^\circ C$ の範囲内で、一般には $125 J/g$ 、好ましくは $110 J/g$ より低い関連した融解エンタルピーを有する唯一の融解ピーク (Tm) を提示する本発明の付加物である。もし $80^\circ C$ より下の領域で付加的なピークが存在する場合、それらに関連した融解エンタルピーは、総融解エンタルピーの 30% より低く、好ましくは 20% より低く、さらに好ましくは 10% より低い。DSC解析を下記した装置および方法論を使って行う。

30

【0009】

本発明の付加物を製造するための一つの好ましい方法は、マグネシウムジクロライドの粒子を、融解した付加物と混和せず、かつ、それに対して化学的に不活性な不活性液体に分散させ、 $MgCl_2$ ・エタノール付加物の融解温度以上の温度でシステムを加熱し、そして、所望量の蒸気相のアルコールを添加することからなる。温度を、付加物が完全に融解されるような値に保つ。そして、融解した付加物を、それと混和せず、かつ、それに対して化学的に不活性である液体媒質中で乳化させ、そして付加物と冷却液体とを接触させて急冷し、その結果、付加物の凝固物を得る。

40

【0010】

$MgCl_2$ を分散させる液体は、融解した付加物と混和せず、かつ、それに対して化学的に不活性なあらゆる液体でありうる。例えば、脂肪族、芳香族または脂環族の炭化水素や、シリコンオイルを用いることができる。ワセリンオイルのような脂肪族の炭化水素が特に好ましい。 $MgCl_2$ 粒子を不活性な液体中に分散させた後、混合物を、好ましくは $95^\circ C$ より高い、より好ましくは $100 \sim 130^\circ C$ の範囲内の温度に加熱し、気化アルコールを混合物の温度以下の温度で添加する。

【0011】

別の方法に従って、本発明の付加物を、不活性な液体分散剤の不在下で $MgCl_2$ とアルコールとを接触させ、 $MgCl_2$ - アルコール付加物の融解温度以上にシステムを加熱

50

し、そして前記の条件を維持することで完全に融解した付加物を得ることにより製造する。特に、付加物を、攪拌条件下で、2時間以上、好ましくは2～15時間、より好ましくは5～10時間の間、その融解温度以上の温度で保つことが好ましい。そして、前記の融解した付加物を、それと混和せず、かつ、それに対して化学的に不活性な液体媒質中で乳化させ、最終的に、付加物を不活性な冷却液体と接触させ、その結果、付加物の凝固物を得る。また、固形粒子を回収する前に、それらを-10～25の範囲の温度で、1～24時間の範囲で冷却液体中に置くことも好ましい。特にこの方法では、球状粒子の付加物の固体化を、粒子の素早い凝集を引き起こす程度の低い温度を有する環境で、乳化されていないMgCl₂-アルコール付加物をスプレーすることで得ることができる。

【0012】

これらの方法の全ては、実質的に球状の形態およびオレフィン重合、特に気相重合方法用の球状の触媒成分の製造に大変適した5～150μmからなる平均直径を有する固形付加物を提供する。実質的に球状の形態の語は、長軸と短軸の比が1.5以下、好ましくは1.3以下を有するこれら粒子を意味する。

【0013】

上記の式にて企図されるnの最大値を超えないように、反応材の含水量に特に注意を払うべきである。MgCl₂とEtOHの両方は、事実、高い吸湿性を有し、そしてその構造内に水を取り込む傾向がある。結果として、もし反応材の含水量が相対的に高い場合、最終的なMgCl₂-EtOH付加物は、水が分離成分として添加されていなくても、非常に高い含水量を含みうる。固体または流体中の含水量を制御または低下させる手段は、当該技術で公知である。MgCl₂中の含水量は、例えばそれをオープン内で、高温で乾燥させるか、または水に対して反応性である化合物と反応させることで、低下させることができる。例えば、HClの蒸気を、MgCl₂から水分を除去するのに使用することができる。水分を、蒸留のような種々の技術によって、または流体をモレキュラーシーブのような水分を減じうる物質と接触させることによって、流体から除去することができる。一旦この対策を取れば、本発明の付加物を製造するためのマグネシウムクロライドとエタノールとの反応を、種々の方法に従って行うことができる。

【0014】

遷移金属化合物との反応で、本発明の付加物は、オレフィン重合用の適切な触媒成分を形成する。

付加物を、遷移金属化合物と、そのまま反応させるか、一方で、付加物を脱アルコールの予備工程に付することができる。

遷移金属化合物の間で、特に好ましくは、式Ti(OR)_nX_{y-n}(nは0～yの間からなり、yはチタンの原子価であり、Xはハロゲンであり、Rは炭化水素基、好ましくは1～10の炭素原子を有するアルキル基またはCOR基である)のチタン化合物である。それらの中で、特に好ましくは、チタニウムテトラハライドまたはハロゲンアルコラートのようなTi-ハロゲン結合を少なくとも1つ有するチタン化合物である。好ましい具体的なチタン化合物は、TiCl₃、TiCl₄、Ti(OBu)₄、Ti(OBu)Cl₃、Ti(OBu)₂Cl₂、Ti(OBu)₃Clである。好ましくは、冷却TiCl₄(一般に0℃)中で付加物を懸濁させて反応を行い、そして、その様に得られた混合物を、80～130℃まで加熱し、この温度で0.5～2時間保つ。その後、過剰なTiCl₄を除去して固形成分を回収する。TiCl₄との処理を1回以上行ってもよい。

【0015】

遷移金属化合物と付加物との反応は、特にオレフィン重合用の立体特異性触媒の製品を製造する場合、電子供与体化合物(内部供与体)の存在下でも行うことができる。前記電子供与体化合物は、エステル類、エーテル類、アミン類、シラン類およびケトン類から選択することができる。特に、例えば安息香酸、フタル酸、マロン酸およびコハク酸のエステル類のようなモノもしくはポリカルボン酸のアルキルまたはアリーのエステル類が好ましい。その様なエステル類の具体的な例は、n-ブチルフタレート、ジ-イソブチルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジエチル2,2-ジイソプロピルスクシネート、

10

20

30

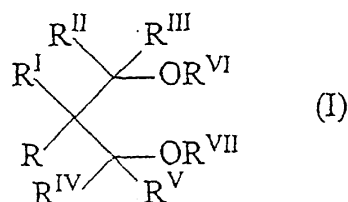
40

50

ジエチル 2, 2 - ジシクロヘキシルスクシネート、エチルベンゾエートおよび p - エトキシエチルベンゾエートである。更には、式

【 0 0 1 6 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 7 】

(式中、R、R^I、R^{II}、R^{III}、R^{IV}およびR^Vは、互いに同一または異なる、水素または1～18の炭素原子を有する炭化水素基であり、R^{VI}およびR^{VII}は互いに同一または異なり、それらが水素でない以外は、R～R^Vと同様な意味を有し、R～R^{VII}基の1以上は、結合して環を形成することができる)

の1, 3ジエーテル類も有利に使用することができる。R^{VI}およびR^{VII}がC₁～C₄のアルキル基から選択される1, 3 - ジエーテル類が特に好ましい。

【 0 0 1 8 】

電子供与体化合物は、一般に、マグネシウムについて1 : 4～1 : 20の間からなるモ

20

ル比で存在する。
好ましくは、固形触媒成分の粒子は、先に説明した固形付加物の粒子を複製し、従って実質的に球状の形態と5～150 μmの間からなる平均直径を示す。

【 0 0 1 9 】

遷移金属化合物との反応の前に言及したように、本発明の付加物を、アルコール含量を低下させ、かつ、付加物自体の多孔度を増大させるために、脱アルコール処理に付すこともできる。脱アルコール化を、ヨーロッパ特許第A - 395083号で記載されているような公知の方法論に従って行うことができる。脱アルコール処理の程度に依存して、一般に、MgCl₂ 1モル当りアルコール0.1～3モルの範囲にあるアルコール含量と0.05～2 cc/gの範囲にある多孔度(下記したHg法で測定した)を有する部分的に脱

30

【 0 0 2 0 】

驚くことに、遷移金属化合物と、本発明の付加物を部分的に脱アルコール化することで、次に得られるMgCl₂ - アルコール付加物との反応産物からなる触媒成分は、先行技術の脱アルコール化された付加物から製造される触媒成分と比較して、特に活性および多

40

【 0 0 2 1 】

本発明の触媒成分は、A1 - アルキル化合物との反応によって、CH₂=CHR(Rは水素または1～12の炭素原子を有する炭化水素基である)の - オレフィン重合用の触媒を形成する。アルキル - A1化合物は、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチ

50

ルアルミニウム、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のようなトリアルキルアルミニウム化合物から選択されるのが好ましい。任意に前記トリアルキルアルミニウム化合物との混合物中で、 $AlEt_2Cl$ および $Al_2Et_3Cl_3$ のようなアルキルアルミニウムハライド類、アルキルアルミニウムハイドライド類またはアルキルアルミニウムセスキクロリド類を用いることもできる。

【0022】

Al/Ti 比は、1 より高く、一般に 20 ~ 800 の間からなる。

例えばプロピレンや 1 - ブテンのような α - オレフィンの立体規則重合の場合、内部供与体として用いられる化合物と同一または異なる電子供与体化合物（外部供与体）を、前記の触媒の製造で用いることができる。内部供与体がポリカルボン酸のエステル、特にフタレートである場合、外部供与体は、式 $R_a^1 R_b^2 Si(OR^3)_c$ (a および b は 0 ~ 2 の整数であり、 c は 1 ~ 3 の整数であり、 $(a + b + c)$ の合計は 4 であり、 R^1 、 R^2 および R^3 は、1 ~ 18 の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である) を有し、 $Si - OR$ 結合を少なくとも含むシラン化合物から選択されるのが好ましい。特に好ましくは、 a が 1 であり、 b が 1 であり、 c が 2 であり、 R^1 および R^2 の少なくとも 1 つが、3 ~ 10 の炭素原子を有する分枝状のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基から選択され、 R^3 が $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、特にメチルであるケイ素化合物である。その様な好ましいシリコン化合物の例は、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル - t - ブ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である。さらには、 a が 0 であり、 c が 3 であり、 R^2 が分枝状のアルキルまたはシクロアルキル基であり、 R^3 がメチルであるケイ素化合物も好ましい。その様な好ましいケイ素化合物の例は、シクロヘキシルトリメトキシシラン、 t - ブチルトリメトキシシランおよびテキシルトリメトキシシランである。

【0023】

また、先に記載した式を有する 1, 3 ジエーテル類を外部供与体として用いることもできる。しかし、1, 3 ジエーテル類を内部供与体として用いる場合、触媒の立体特異性はすでに十分に高いため、外部供与体の使用を回避することができる。

先に示したように、本発明の成分およびそこから得られる触媒は、式 $CH_2 = CHR$ (R は水素または 1 ~ 12 の炭素原子を有する炭化水素基である) のオレフィンの (共) 重合のための方法に用いられる。

【0024】

本発明の触媒を、当該技術で公知のいずれかのオレフィン重合方法で用いることができる。それらは、例えば不活性な炭化水素溶媒を希釈剤として用いるスラリー重合、または反応媒質として液体モノマー（例えばプロピレン）を用いるバルク重合で 사용할ことができる。さらには、それらは、1 つ以上の流動床または機械的攪拌床反応器中、気相で操作を行う重合方法で用いることもできる。

重合は、一般に 20 ~ 120 °C、好ましくは 40 ~ 80 °C の温度で行う。重合を気相で行う場合、操作圧は、一般に、0.1 ~ 10 MPa の間、好ましくは 1 ~ 5 MPa の間にある。バルク重合において、操作圧は一般に 1 ~ 6 MPa の間、好ましくは 1.5 ~ 4 MPa の間である。

【0025】

本発明の触媒は、広い範囲のポリオレフィン産物を製造するのに大変有用である。製造することができるオレフィンポリマーの具体的な例としては：エチレンホモポリマーおよびエチレンと 3 ~ 12 の炭素原子を有する α - オレフィンとのコポリマーからなる高密度エチレンポリマー (0.940 g/cc より高い密度を有する HDPE)；80% より高いエチレン由来のユニットのモル含量を有する、エチレンと 3 ~ 12 の炭素原子を有する 1 以上の α - オレフィンとのコポリマーからなる線状低密度ポリエチレン (0.940 g/cc より低い密度を有する LLDPE)、ならびに超低密度 (very low density) および極低密度 (ultra low density) ポリエチレン (0.920 g/cc 未満、0.880

10

20

30

40

50

g / c c までの密度を有する V L D P E および U L D P E、) ; アイソタクチックポリプロピレンならびに 8 5 重量 % より高いプロピレン由来のユニットの含量を有する、プロピレンおよびエチレンおよび / または他の - オレフィンの結晶性コポリマー ; 1 ~ 4 0 重量 % の間からなる 1 - ブテン由来のユニットの含量を有するプロピレンと 1 - ブテンのコポリマー ; 結晶性ポリプロピレンマトリクスと、プロピレンならびにエチレンおよび、または他の - オレフィンのコポリマーからなるアモルファス相とからなるヘテロ相コポリマー (heterophasic copolymers) である。

続く実施例は、本発明を説明するためのものであり、本発明自体を限定するためのものではない。

【 0 0 2 6 】

10

分析

以下に報告した特性を、次の方法に従って測定した :

X 線回折スペクトルを、CuK (= 1 , 5 4 1 8) 照射と、4 0 K v 張力発生装置、3 0 m A 電流発生装置、自動拡散スリットおよび 0 . 2 m m の受信スリットを備えたモノクロメーターとを用い、Philips PW 1710 装置を使って行った。X 線回折パターンを、0 . 0 2 ° 2 / 1 8 秒のスキニング速度を使って、2 = 5 ° と 2 = 1 5 ° の間の範囲で記録した。装置を、ケイ素用の A S T M 2 7 - 1 4 0 2 標準を使って校正した。分析するサンプルを、ドライボックス内で操作する 5 0 μ m 厚のポリエチレン袋内に詰めた。

【 0 0 2 7 】

20

D S C 測定を、5 / 分の走査速度で Perkin Elmer 装置を使って、5 ~ 1 2 5 の範囲で行った。サンプルの吸湿を防ぐため、ドライボックス内のサンプルを満たした 4 0 μ l の容量を有するアルミニウムカプセルを使用した。

【 0 0 2 8 】

窒素での多孔度および表面積 : B . E . T . 法に従って測定した (装置は、Carlo Erba による S O R P T O M A T I C 1 9 9 0 を用いた) 。

水銀での多孔度および表面積 :

測定を、Carlo Erba による「ポロシメーター 2 0 0 0 シリーズ」を使って行う。

多孔度を、加圧下での水銀の吸着によって測定する。この測定において、水銀の貯蔵槽および高減圧ポンプ (1 ~ 1 0 ⁻² m バール) に接続した校正済み膨張計 (直径 3 m m) で作られたものを使用する。秤量した量のサンプルを、膨張計に置く。そして、装置を高減圧下 (< 0 . 1 m m H g) に置き、そしてこれらの条件で 2 0 分間維持する。そして、膨張計を、水銀貯蔵槽に接続し、水銀を、膨張計に高さ 1 0 c m でマークしたレベルに達するまで、ゆっくりと流し込む。膨張計を減圧ポンプに接続させるバルブを閉め、そして水銀圧を、窒素を使って 1 4 0 k g / c m ² まで徐々に増加させる。圧の影響の下で、材料の多孔度に従って、水銀が孔に入り、レベルが低下する。

30

【 0 0 2 9 】

0 . 1 n m までの孔のための多孔度 (c m ³ / g)、孔分散曲線および平均孔サイズを、水銀の減少量と適用した圧力値の関数である積分孔分散曲線 (integral pore distribution curve) から直接算出する (これらデータの全てを、C. Erba による「M I L E S T O N E 2 0 0 / 2 . 0 4」プログラムを備えたコンピューターに接続したポロシメーターにて提供し、そして細かく述べる) 。

40

D S C 測定を、5 ~ 1 2 5 の範囲で、5 / 分のスキニング速度で M E T T L E R D S C 3 0 装置を使って行った。サンプルの吸湿を防ぐため、ドライボックス内のサンプルを満たした 4 0 μ l の容量を有するアルミニウムカプセルを使用した。

【 0 0 3 0 】

実施例

触媒成分の製造のための一般的な方法

攪拌装置を備えた 1 1 のスチール反応槽内に、8 0 0 c m ³ の T i C l ₄ を 0 で導入する ; 室温で攪拌しながら、供与体 / M g モル比が 1 0 となるように、1 6 g の付加物を内

50

部供与体としてのジイソブチルフタレートと共に導入した。全体を100で90分以上加熱し、そしてこれらの条件を120分以上維持した。攪拌を停止させ、30分後、温度を100に維持しながら、沈殿した固体から液相を分離させた。固体の更なる処理を、750 cm³のTiCl₄を添加し、混合物を120で10分以上加熱し、そして、その条件を攪拌条件(500 rpm)下で60分間維持することで行った。そして、攪拌を停止させ、30分後、温度を120に維持しながら、沈殿した固体から液相を分離させた。その後、60で500 cm³の無水ヘキサンを使う3回洗浄と室温で500 cm³の無水ヘキサンを使う3回洗浄を行った。そして、得られた固形触媒成分を40~45の温度範囲で、窒素雰囲気中、減圧下で乾燥させた。

【0031】

10

重合試験用の一般的な方法

攪拌装置、圧力ゲージ、温度計、触媒供給システム、モノマー供給ラインおよび恒温ジャケットを備えた4リットルのスチール製のオートクレーブを用いた。反応槽を0.01 gr.の固形触媒成分、0.76 gのTEAL、0.076 gのジシクロペンチルジメトキシシラン、3.2 lのプロピレンおよび1.5 lの水素で充満させた。システムを、攪拌下で10分以上70まで加熱し、そしてこれらの条件下で120分間維持した。重合の最後に、あらゆる未反応のモノマーを除去し、そして減圧下で乾燥させることでポリマーを回収した。

【0032】

実施例 1

20

I K A R E 1 6 6 攪拌装置を備え、181.64 gの無水EtOHを含む中空容器反応器内に、-8で、0.3%の水分を含有する93.26 gr.のMgCl₂を、攪拌下で導入した。一旦MgCl₂の添加を終え、温度を108まで上昇させ、そしてこの値で3時間維持した。その後、1600 cm³のOB55ワセリンオイルを導入し、そして温度を108に維持しながら、攪拌を1500 rpmにし、その値で2分間維持した。その後、混合物を、ヘキサンを含む容器に排出し、攪拌下を維持しながら冷却して最終温度が12を越えないようにした。そして12時間後、回収したMgCl₂・EtOH付加物の固形粒子をヘキサンで洗浄し、そして40、減圧条件下で乾燥させた。成分分析は、それらが64重量%のEtOHと0.4重量%の水分を含有することを示した。

【0033】

30

付加物のX線スペクトルは、5°と10°の間の範囲の2回折角を示し、主要な回折線の1つは9.34°(100)の回折角2で存在し、サイドピークは9.87(10)周辺で存在する：括弧の中の数値は、最も強い線と比較した強度I/I₀を示す。

DSCプロファイルは、95.8で、102.3 J/gの関連した融合エンタルピーを有するピークを示した。そして、付加物を、一般的な方法に従い、表1で報告した特徴の触媒成分を製造するために用いた。そして、触媒を、先に示した一般的な重合方法に従って試験し、表2で報告する結果を得た。

【0034】

実施例 2

40

I K A R E 1 6 6 攪拌装置を備え、181 gの無水EtOHを含む中空容器反応器内に、-6.5の温度で、0.3%の水分を含有する93.14 gのMgCl₂を、攪拌下で導入した。一旦MgCl₂の添加を終え、温度を108まで上昇させ、そしてこの値で3時間維持した。その後、1600 cm³のOB55ワセリンオイルを導入し、そして温度を105.5に維持しながら、攪拌を1500 rpmにし、その値で2分間維持した。その後、混合物を、ヘキサンを含む容器に排出し、攪拌下を維持しながら冷却して最終温度が12を越えないようにした。そして12時間後、回収したMgCl₂・EtOH付加物の固形粒子をヘキサンで洗浄し、そして40、減圧下で乾燥させた。成分分析は、それらが64重量%のEtOHと0.4重量%の水分を含有することを示した。

【0035】

付加物のX線スペクトルは、5°と10°の間の範囲の2回折角を示し、4つの回折

50

線は 8 . 1 1 (1 0)、9 . 4 1 (1 0 0)、9 . 1 1 (7 6) および 9 . 9 ° (1 6) の回折角 2 θ で存在する：括弧の中の数は、最も強い線と比較した強度 I / I_0 を表す。

DSC プロフィールは、98 $^{\circ}$ で、104.4 J/g の関連した融合エンタルピーを有するピークを示した。そして、付加物を一般的な方法に従い、表 1 で報告した特徴の触媒成分を製造するために用いた。そして、触媒を、先に示した一般的な重合方法に従って試験し、表 2 で報告する結果を得た。

【0036】

実施例 3

実施例 1 の方法に従って製造した $MgCl_2 \cdot EtOH$ 付加物を、 $EtOH$ の容量が 40% b.w に達するまで窒素気流下で熱脱アルコール化した。そのような脱アルコール化された付加物は、0.167 cm^3/g の多孔度を示した。そして、前記脱アルコール化された付加物を、一般的な方法に従って、表 1 で報告した特徴の触媒成分を製造するのに用いた。そして、触媒を、先に示した方法に従って重合試験を行うのに使用した。結果を表 2 で報告する。

【0037】

比較例 1

I K A R E 166 攪拌装置を備え、139.16 g の無水 $EtOH$ を含む中空容器反応器内に、室温で、0.3% の水分を含有する 94.64 g r. の $MgCl_2$ を、攪拌下で導入した。一旦 $MgCl_2$ の添加を終え、温度を 125 $^{\circ}C$ まで上昇させ、そしてこの値で 3 時間維持した。その後、1600 cm^3 の OB55 ワセリンオイルを導入し、そして温度を 125 $^{\circ}C$ に維持しながら、攪拌を 1500 rpm にし、その値で 2 分間維持した。その後、混合物を、ヘキサンを含む容器に排出し、攪拌下を維持しながら冷却して最終温度が 12 $^{\circ}C$ を越えないようにした。そして 12 時間後、回収した $MgCl_2 \cdot EtOH$ 付加物の固形粒子をヘキサンの洗浄し、そして 40 $^{\circ}C$ 、減圧下で乾燥させた。成分分析は、それらが 58.5 重量% の $EtOH$ と 0.3% の水分を含有することを示した。

【0038】

そして、付加物を一般的な方法に従い、表 1 で報告した特徴の触媒成分を製造するために用いた。そして、触媒を、先に示した一般的な重合方法に従って試験し、表 2 で報告する結果を得た。

【0039】

比較例 2

実施例 1 の方法に従って製造した $MgCl_2 \cdot EtOH$ 付加物を、 $EtOH$ の容量が 40% b.w に達するまで窒素気流下で熱脱アルコール化した。そのような脱アルコール化された付加物は、0.3 cm^3/g の多孔度を示した。

【0040】

【表 1】

実施例	Ti 重量%	Mg 重量%	ID 重量%	多孔度 cm^3/g
1	2.9	18.1	12.8	n.d.
2	3	18.5	12.5	n.d.
3	2.6	17.9	6.7	0.821
比較例 1	3	14.5	19.4	n.d.
比較例 2	2.8	19.2	6	0.562

【0041】

10

20

30

40

【表 2】

実施例	活性	I. I:	孔化(poured)盛 込嵩密度
1	75	97.6	0.435
2	72	97.5	0.42
3	21	96.5	0.32
比較例1	58	97.7	0.445
比較例2	17.5	96.5	0.325

フロントページの続き

- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁
- (74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙
- (74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
- (74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子
- (72)発明者 エヴァンゲリスティ, ダニエル
イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア デル キャンボ、2 8
- (72)発明者 コリーナ, ジャンニ
イタリア、アイ - 4 4 0 4 4 フェラーラ、エルオーシー・カッサーナ、ヴィア トゥエンティー
ファースト アプリル 1 9 4 5、3
- (72)発明者 フスコ, オフェリア
イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア ムリネット、6 3
- (72)発明者 サチェッティ, マリオ
イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア シンジオ ベレッティ、3 0

審査官 山本 英一

- (56)参考文献 特開平09 - 1 7 6 2 2 5 (J P , A)
特開平08 - 0 2 0 6 0 7 (J P , A)
特開平08 - 0 2 0 6 0 8 (J P , A)
特開平08 - 1 2 7 6 1 5 (J P , A)
特開昭56 - 1 1 2 9 1 3 (J P , A)
国際公開第93 / 0 1 1 1 6 6 (WO , A 1)
特表2005 - 5 2 1 7 3 0 (J P , A)
特表2000 - 5 1 2 3 0 9 (J P , A)
特開平08 - 3 0 1 9 1 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C07C 31/08
C01F 5/30 - 5/34
C08F 4/654
CA(STN)