

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3699934号
(P3699934)

(45) 発行日 平成17年9月28日(2005.9.28)

(24) 登録日 平成17年7月15日(2005.7.15)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 4/658

C08F 10/00

F I

C08F 4/658

C08F 10/00 510

請求項の数 18 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2001-578518 (P2001-578518)	(73) 特許権者	502144936
(86) (22) 出願日	平成12年12月28日 (2000.12.28)		サムソン ジェネラル ケミカルズ カン
(65) 公表番号	特表2004-501227 (P2004-501227A)		パニー リミテッド
(43) 公表日	平成16年1月15日 (2004.1.15)		大韓民国 チュンナン プロヴィンス, 3
(86) 国際出願番号	PCT/KR2000/001544		56-870 ソサンーシ, デサンーウブ
(87) 国際公開番号	W02001/081432		, ドッコッーリ, サン222-2
(87) 国際公開日	平成13年11月1日 (2001.11.1)	(74) 代理人	100077931
審査請求日	平成14年12月18日 (2002.12.18)		弁理士 前田 弘
(31) 優先権主張番号	2000/21615	(74) 代理人	100094134
(32) 優先日	平成12年4月24日 (2000.4.24)		弁理士 小山 廣毅
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100110939
			弁理士 竹内 宏
		(74) 代理人	100110940
			弁理士 嶋田 高久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超高分子量ポリエチレン製造用触媒及びこれを利用した超高分子量ポリエチレン製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記のような段階を含む製造方法によって製造される超高分子量ポリエチレン製造用触媒：

(1) ハロゲン化マグネシウム化合物と、アルミニウムハライド、 $\text{AlR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ (ここで R^1 は炭素数1～20の炭化水素又はハロゲン元素、 R^2 は炭素数1～20の炭化水素、 n は0～3の整数)の一般式を有する化合物及びこれらの混合物から構成された群から選ばれる一つ以上のアルミニウム化合物又はボロンハライド、 $\text{BR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ (ここで R^1 は炭素数1～20の炭化水素又はハロゲン元素、 R^2 は炭素数1～20の炭化水素、 n は0～3の整数)の一般式の化合物及びこれらの混合物から構成された群から選ばれる一つ以上のボロン化合物の混合物をアルコールと接触反応させマグネシウム化合物溶液を製造する段階；

(2) ここに少なくとも一つのヒドロキシ基を含むエステル化合物と、 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ (ここで R, R' は炭素数1～12の炭化水素、 n は1～3の整数)の一般式を有する、アルコキシ基を有するシリコン化合物を反応させる段階；

(3) 一般式 $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_{4-a}$ (R は炭化水素基、 X はハロゲン原子、そして a は0 a 4の整数)のチタニウム化合物と一般式 $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ (R は炭化水素基、そして n は0 n 3の整数)のシリコン化合物の混合物を反応させ固体チタニウム触媒を得る段階。

【請求項2】

ハロゲン化マグネシウム化合物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および臭化マグネシウムからなる群から選ばれるジハロゲン化マグネシウム；メチ

10

20

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およびアミルマグネシウムハライドからなる群から選ばれる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およびオクトキシマグネシウムハライドからなる群から選ばれるアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシマグネシウムハライドおよびメチルフエノキシマグネシウムハライドからなる群から選ばれるアリールオキシマグネシウムハライド；及びこれらの混合物から構成された群から選ばれる一つ以上の化合物又は他の金属との錯化合物形態のマグネシウム化合物であることを特徴とする請求項1記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

10

【請求項3】

アルミニウムハライドはアルミニウムフルオライド、アルミニウムブロマイド、アルミニウムクロライド又はアルミニウムアイオダイドであることを特徴とする請求項1記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

【請求項4】

$\text{AlR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ の一般式の化合物はアルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド又はアルミニウムトリ2-エチルヘキサノエートであることを特徴とする請求項1記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

【請求項5】

ボロンハライドはボロンフルオライド、ボロンクロライド又はボロンブロマイドであることを特徴とする請求項1記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

20

【請求項6】

$\text{BR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ の一般式の化合物はトリメチルボレート、トリエチルボレート、トリブチルボレート、トリフェニルボレート、メチルボロンジエトキシド、エチルボロンジエトキシド、エチルボロンジブトキシド、ブチルボロンジブトキシド、ボロントリエトキシド、ボロントリブトキシド、フェニルボロンジフェノキシド、ジエチルボロンエトキシド、ジブチルボロンエトキシド、ジフェニルボロンフェノキシド、ジエトキシボロンクロライド、ジエトキシボロンブロマイド、ジフェノキシボロンクロライド、エトキシボロンジクロライド、エトキシボロンジブトキシド、ブトキシボロンジクロライド、フェノキシボロンジクロライド又はエチルエトキシボロンクロライドであることを特徴とする請求項1記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

30

【請求項7】

マグネシウム化合物対アルミニウム化合物又はボロン化合物のモル比は1：0.25以下であることを特徴とする請求項1記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

【請求項8】

少なくとも一つのヒドロキシ基を含むエステル化合物は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およびペンタエリスリトールトリアクリレートからなる群から選ばれる不飽和脂肪酸エステル；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、エチルマンデルレート、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およびジエチルビス-(ヒドロキシメチル)マロネートからなる群から選ばれる脂肪族モノエステル又はポリエステル；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

40

50

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、およびトリエチレングリコールモノベンゾエートからなる群から選ばれる芳香族エステル；又は脂環族エステルであることを特徴とする請求項1記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

【請求項9】

$R_nSi(OR')_{4-n}$ の一般式の化合物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、ブチルシリケート又は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記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

10

【請求項10】

少なくとも一つのヒドロキシ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モルであり、アルコキシ基を有するシリコン化合物の量はマグネシウム1モル当たり0.05～3モルであることを特徴とする請求項1記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

【請求項11】

20

チタニウム化合物は、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 、 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ および $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ 、 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ およびこれらの混合物から構成された群から選ばれる一つ以上の化合物であり、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、フェニルトリクロロシラン、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、メチルフェニルジクロロシラン、トリメチルクロロシランおよびこれらの混合物から構成された群から選ばれる一つ以上の化合物であることを特徴とする請求項1記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

【請求項12】

30

チタニウム化合物は四塩化チタニウムであり、シリコン化合物は四塩化シリコンであることを特徴とする請求項11記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

【請求項13】

チタニウム化合物とシリコン化合物の混合物の量はマグネシウム化合物1モル当たり0.1～200モルであり、チタニウム化合物対シリコン化合物の混合比はモル比で1：0.05～0.95であることを特徴とする請求項1記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

【請求項14】

段階(3)で得られた固体チタニウム触媒をチタニウム化合物とさらに反応させて製造されることを特徴とする請求項1記載の超高分子量ポリエチレン製造用触媒。

【請求項15】

40

請求項1記載の固体チタニウム触媒と周期律表第II族又は第IIIA族有機金属化合物を使用して重合反応を行うことを特徴とする超高分子量ポリエチレンの製造方法。

【請求項16】

有機金属化合物は MR_n の一般式（ここでMは周期律表II族又はIIIA族金属成分であり、Rは炭素数1～20のアルキル基を表し、nは金属成分の原子価）の化合物、一つ以上のハロゲン又はヒドリド基を含む有機アルミニウム化合物及びこれらの混合物から構成された群から選ばれる一つ以上の化合物であることを特徴とする請求項15記載の超高分子量ポリエチレンの製造方法。

【請求項17】

重合反応は気相重合又は液状スラリー重合であり、液状スラリー重合の場合、固体チタ

50

ニウム触媒の濃度は溶剤 1 リットルに対して、触媒のチタニウム原子で 0.001 ~ 5 ミリモルであり、気相重合の場合、固体チタニウム触媒の量は重合帯域 1 リットルに対して触媒のチタニウム原子で 0.001 ~ 5 ミリモルであることを特徴とする請求項 1 5 又は 1 6 記載の超高分子量ポリエチレンの製造方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 記載の固体チタニウム触媒を重合反応に使用する前に炭化水素溶媒存在下でエチレン又は α -オレフィン圧力条件下で有機アルミニウム化合物の存在下に前重合して使用することを特徴とする請求項 1 5 又は 1 6 記載の超高分子量ポリエチレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

技術分野

本発明は超高分子量ポリエチレン製造用触媒及び超高分子量ポリエチレン製造方法に関するものであり、より詳しくは、超高分子量ポリエチレンを製造するマグネシウムを含む担持体に支持されたチタニウム固体錯物触媒及びこれを利用して重合体の嵩密度が高く、粒子分布が狭くて大きな粒子や微細粒子が少ない超高分子量ポリエチレンを製造する方法に関するものである。

【0002】

発明の背景及び従来の技術

超高分子量ポリエチレンは、ポリエチレン樹脂の一種であって、分子量が最少 10^6 g/mol 以上であるポリエチレンを指し、ASTM 4020では“デカヒドロナフタレン溶液 100ml に 0.05% で含有され、135 で相対粘度が 2.30 以上の値を有する線形ポリエチレン”であると定義されている。超高分子量ポリエチレンは汎用ポリエチレンに比べ、分子量が非常に大きいため、剛性、耐摩耗性、自己潤滑性、耐化学薬品性及び電気的物性等が優れる特徴を有する。このような優れた物性等に因り超高分子量ポリエチレンは汎用原料から得られる高品質の特殊素材であるといえることができる。

20

【0003】

重合工程を経て製造された超高分子量ポリエチレンは、分子量が大きいので汎用ポリエチレンのようにペレット化することができないため、パウダーで生産販売され、重合体パウダーのサイズ及び分布が非常に重要である。重合工程、重合体の粒子分布及び微細粒子存在有無等が重要な触媒の特性であるといえることができる。

30

【0004】

マグネシウムを含みチタニウムに基づいた超高分子量ポリエチレン製造用触媒及び触媒製造工程が報告されてきた。特に、嵩密度が高いオレフィン重合用触媒を得るためにマグネシウム溶液を利用した方法が知られている。米国特許第 4,962,167 号では、マグネシウムハライド化合物とチタニウムアルコキシド化合物の反応物と、アルミニウムハライドとシリコンアルコキシド化合物の反応物を反応させる触媒製造工程を公開している。このように製造された触媒は比較的の高い嵩密度を有する重合体を提供するが、未だ改善すべき点があり、かつ触媒の活性面においても改善すべき余地がある。

【0005】

米国特許第 5,587,440 号では、チタニウム(IV)ハライドを有機アルミニウム化合物で還元させた後、後処理工程を経て、粒子分布が狭く、嵩密度が高い重合体を製造する方法を報告しているが、触媒の活性が相対的に低い短所がある。

40

【0006】

上で考察したとおり、製造工程が簡単でありながらも、高い重合体嵩密度を与えることができ、特に、重合体の粒子分布が狭くて大きい粒子や微細粒子が少ない超高分子量ポリエチレン製造用触媒の開発が要求されている。

【0007】

そこで、本発明では、費用が低廉な化合物から簡単な製造工程を経て、触媒活性が優れ、高い重合体嵩密度を与えることができ、特に、重合体の粒子分布が狭くて大きい粒子や微細粒子が少ない超高分子量重合体を製造できる触媒の製造方法を提案しようとする。そ

50

して、本発明で明らかにしようとする具体的な触媒製造段階や工程等は既存の特許や文献で知られたことがない。

【0008】

発明の開示

本発明の目的は高い触媒活性を有し、かつ重合されたポリマーの嵩密度が高く、重合体の粒子分布が狭くて大きい粒子や微細粒子が少ない超高分子量ポリエチレン製造用触媒を提供することである。

【0009】

そして、本発明で明らかにした簡単でありながらも具体的な製造方法及び製造工程を経て、超高分子量ポリエチレンを提供することも本発明のまた他の目的である。本発明の他の目的等と有益性は次の説明と本発明の請求範囲を参照すれば一層明らかになるであろう。

【0010】

本発明の超高分子量ポリエチレン製造用触媒は、(i)ハロゲン化マグネシウム化合物と、アルミニウムハライド、 $\text{AlR}_n^1(\text{OR}^2)_{3-n}$ (ここで R^1 は炭素数1~20の炭化水素又はハロゲン元素、 R^2 は炭素数1~20の炭化水素、 n は0~3の整数)の一般式を有する化合物及びこれらの混合物から構成された群から選ばれる一つ以上のアルミニウム化合物又はボロンハライド、 $\text{BR}_n^1(\text{OR}^2)_{3-n}$ (ここで R^1 は炭素数1~20の炭化水素又はハロゲン元素、 R^2 は炭素数1~20の炭化水素、 n は0~3の整数)の一般式の化合物及びこれらの混合物から構成された群から選ばれる一つ以上のボロン化合物の混合物をアルコールと接触反応させマグネシウム化合物溶液を製造し、(ii)これに少なくとも一つのヒドロキシ基を含むエステル化合物と、 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ (ここで R, R' は炭素数1~12の炭化水素、 n は1~3の整数)の一般式を有する、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)一般式 $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_{4-a}$ (R は炭化水素基、 X はハロゲン原子、そして a は0 a 4の整数)のチタニウム化合物と一般式 $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ (R は炭化水素基、そして n は0 n 3の整数)のシリコン化合物の混合物を添加して固体チタニウム触媒を製造する簡単でありながらも、効果的な製造工程によって製造されることを特徴とする。

【0011】

本発明の触媒において、使用可能なハロゲン化マグネシウム化合物の種類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又は臭化マグネシウムのような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、又はアミルマグネシウムハライド等のような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又はオクトキシマグネシウムハライドのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシマグネシウムハライド又はメチルフェノキシマグネシウムハライドのようなアリールオキシマグネシウムハライド等を例に挙げることができる。前記マグネシウム化合物中2個以上が混合物として使用されても構わない。また、マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物形態で使用されても効果的である。

【0012】

前記のマグネシウム化合物等は簡単な化学式で表せるが、ある場合にはマグネシウム化合物の製造方法に従って簡単な式で表すことができない場合がある。

【0013】

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に見做することができる。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等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等も本発明に使用され得る。好まishきなマグネシウム化合物はマグネシウムハライド、特に塩化マグネシウム、アルキルマグネシウムクロライド、好ましくは $\text{C}_1 \sim$

10

20

30

40

50

C₁₀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 C₁ ~ C₁₀アルコキシ基を有するもの、そしてアリアルオキシマグネシウムクロライド、好ましくは C₁ ~ C₂₀アリアルオキシ基を有するものがよい。本発明で使用した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に製造することができる。これに使用されることができる炭化水素溶媒の種類としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン又はケロセンのような脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン又はメチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン又はシメンのような芳香族炭化水素；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、四塩化炭素又はクロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素を例に挙げることができる。

10

【0014】

本発明の触媒において、マグネシウム化合物と一緒に使用されるアルミニウム化合物にはアルミニウムフルオライド、アルミニウムブロマイド、アルミニウムクロライド又はアルミニウムアイオダイドのようなアルミニウムハライド； $\text{AlR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ （ここでR¹は炭素数1~20の炭化水素又はハロゲン元素、R²は炭素数1~20の炭化水素、nは0~3の整数）の一般式を有する化合物；およびこれらの混合物から構成された群から選ばれる一つ以上の化合物が好ましい。 $\text{AlR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ の一般式の化合物は具体的には、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、又はアルミニウムトリ2-エチルヘキサノエート等の化合物を使用することができる。

20

【0015】

本発明の触媒において、マグネシウム化合物と一緒に使用されるボロン化合物にはボロンフルオライド、ボロンクロライド又はボロンブロマイドのようなボロンハライド； $\text{BR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ （ここでR¹は炭素数1~20の炭化水素又はハロゲン元素、R²は炭素数1~20の炭化水素、nは0~3の整数）の一般式の化合物；およびこれらの混合物から構成された群から選ばれる一つ以上の化合物が好ましい。 $\text{BR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ の一般式の化合物は具体的には、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリブチルボレート、トリフェニルボレート、メチルボロンジエトキシド、エチルボロンジエトキシド、エチルボロンジブトキシド、ブチルボロンジブトキシド、ボロントリエトキシド、ボロントリブトキシド、フェニルボロンジフェノキシド、ジエチルボロンエトキシド、ジブチルボロンエトキシド、ジフェニルボロンフェノキシド、ジエトキシボロンクロライド、ジエトキシボロンブロマイド、ジフェノキシボロンクロライド、エトキシボロンジクロライド、エトキシボロンジブロマイド、ブトキシボロンジクロライド、フェノキシボロンジクロライド又はエチルエトキシボロンクロライド等の化合物を使用することができる。重合体の嵩密度が高く粒子分布が狭くて、大きい粒子や微細粒子が少ない超高分子量ポリエチレンの製造に効果的な本発明の触媒を得るためには、好ましくマグネシウム化合物とアルミニウム又はボロン化合物のモル比は1:0.25以下が好ましく、さらに好ましくは1:0.15である。

30

【0016】

本発明の触媒において、マグネシウム化合物をマグネシウム溶液に転換時、炭化水素の存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又はクミルアルコールのような1~20個の炭素原子を含有するアルコールを使用することができ、好ましいアルコールは1~12個の炭素原子を含むアルコールがよい。望ましい触媒の平均サイズ、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、マグネシウムとアルコールの比等に従って変わるが、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1.0~20モル、さらに好ましくは約2.0~10モルがよい。マグネシウム溶液の製造時マグネシウム化合物とアルコールの反応は炭化水素媒質中で行うのが好ましく、反応温度はアルコールの種類及び量に従って異なるが、最少約-25℃、好ましくは-10~200℃、さらに

40

50

好ましくは約 0 ~ 150 で約 15 分 ~ 5 時間、好ましくは約 30 分 ~ 4 時間実施するのがよい。

【 0 0 1 7 】

本発明で電子供与体として使用される少なくとも一つのヒドロキシ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又はペンタエリスリトールトリアクリレート等のような少なくとも1個のヒドロキシ基を含む不飽和脂肪酸エステル；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、エチルマンデルレート、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又はジエチルビス-(ヒドロキシメチル)マロネート等のような少なくとも1個のヒドロキシ基を含む脂肪族モノエステル又はポリエステル；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、トリエチレングリコールモノベンゾエート等のような少なくとも一つのヒドロキシ基を含む芳香族エステル；ヒドロキシブチルラクトン等のような少なくとも一つのヒドロキシ基を含む脂環族エステル等を使用することができる。重合体の嵩密度が高く粒子分布が狭くて大きい粒子や微細粒子が少ない超高分子量ポリエチレンの製造に効果的な触媒を得るためには、少なくとも一つのヒドロキシ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モルであり、好ましくは0.01 ~ 2モルが適当である。

【 0 0 1 8 】

本発明でまた他の電子供与体として使用される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,R'は炭素数1~12の炭化水素、nは1~3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、ブチルシリケート又はメチルトリアリールオキシシラン等の化合物を使用することができる。重合体の嵩密度が高く、粒子分布が狭くて大きい粒子や微細粒子が少ない超高分子量ポリエチレンの製造に効果的な触媒を得るためには、前記アルコキシ基を有するシリコン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、さらに好ましくは0.1 ~ 2モルである。液状のマグネシウム化合物溶液と少なくとも一つのヒドロキシ基を含むエステル化合物とアルコキシシリコン化合物の接触反応の温度は0 ~ 100 が適当であり、10 ~ 70 がさらに好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明の触媒において、少なくとも一つのヒドロキシ基含有エステル化合物及びアルコキシシリコン化合物と反応したマグネシウム化合物溶液は液体状態の一般式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ のチタニウム化合物 (Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子、そしてaは0 ~ 4の整数) と一般式 R_nSiCl_{4-n} (Rは炭化水素基、そしてnは0 ~ 4の整数) のシリコン化合物の混合物と反応させ触媒粒子を形成させる。前記一般式中Rは炭素原子1 ~ 10個のアルキル基が好ましい。

10

20

30

40

50

【0020】

前記一般式 $Ti(OR)_a X_{4-a}$ を満足するチタニウム化合物の種類としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ および TiI_4 のような四ハロゲン化チタニウム； $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ および $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ のような三八ロゲン化アルコキシチタニウム； $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ および $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ のようなジハロゲン化アルコキシチタニウム； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、および $Ti(OC_4H_9)_4$ のようなテトラアルコキシチタニウムを例に挙げることができる。また前記のチタニウム化合物の混合物も本発明に使用されることができる。好ましいチタニウム化合物はハロゲン含有チタニウム化合物であり、さらに好ましいチタニウム化合物は四塩化チタニウムである。

【0021】

10

前記一般式 R_nSiCl_{4-n} を満足するシリコン化合物の種類としては、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およびフェニルトリクロロシラン等のようなトリクロロシラン；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およびメチルフェニルジクロロシラン等のようなジクロロシラン；トリメチルクロロシラン等のようなモノクロロシランを例に挙げることができる。前記の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。

【0022】

重合体の嵩密度が高く、粒子分布が狭くて大きい粒子や微細粒子が少ない超高分子量ポリエチレンの製造に効果的な触媒を得るためには、触媒粒子を形成させる時使用するチタニウム化合物とシリコン化合物の混合物の量は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0.1～100モルであり、さらに好ましくは0.2～80モルである。チタニウム化合物とシリコン化合物の混合比はモル比で1：0.05～0.95が適当であり、さらに好ましくは1：0.1～0.8である。

20

【0023】

本発明の触媒において、マグネシウム化合物溶液にチタニウム化合物とシリコン化合物の混合物を反応させる時反応条件によって決定された固体触媒成分の形状、サイズが多く変化する。従って、マグネシウム化合物溶液と、チタニウム化合物と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って、固体成分を生成させるのがよい。好ましくは、 $-70 \sim 70$ で接触反応を実施するのがよく、さらに好ましくは、 $-50 \sim 50$ で行うのが有利である。接触反応後、徐々に反応温度を上げて $50 \sim 150$ で30分～5時間十分に反応させる。

30

【0024】

前記で得た固体触媒粒子はチタニウム化合物とさらに反応させることができる。チタニウム化合物はチタニウムハライド又はアルコキシ基の炭素数が1～20個であるハロゲン化アルコキシチタニウムである。場合によっては、これらの混合物も使用し得る。これらの中、好ましくは、チタニウムハライド又はアルコキシ基の炭素数が1～8個であるハロゲン化アルコキシチタニウムが適当であり、より好ましくはチタニウムテトラハライドが適当である。

【0025】

40

前記のように本発明で提示された方法によって、製造された固体錯物チタニウム触媒はエチレンの重合及び共重合に有益に使用される。特に、この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、1-ヘキセンのような炭素数3個以上の α -オレフィンとの共重合に使用される。

【0026】

本発明の触媒存在下における重合反応は(i)マグネシウム、チタニウム、ハロゲン、そして電子供与体からなる本発明による固体錯物チタニウム触媒と、(ii)周期律表第II族又は第III族有機金属化合物から構成された触媒系を使用して行われる。

【0027】

本発明の固体錯物チタニウム触媒成分は重合反応に成分として使用される前にエチレン

50

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で、またエチレン又は α -オレフィン圧力条件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ポリマーで囲んで触媒形状を保持させ重合後にポリマーの形状をよくするのに役に立つ。前重合後のポリマー/触媒の重さ比は大概0.1:1~20:1である。

【0028】

本発明で有益な有機金属化合物は MR_n の一般式で表記できるが、ここでMはマグネシウム、カルシウム、亜鉛、硼素、アルミニウム又はカリウムのような周期律表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のような炭素数1~20のアルキル基を表し、nは金属成分の原子価を表す。より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、トリイソブチルアルミニウムのような炭素数1~6個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およびジイソブチルアルミニウムヒドリドのような一つ以上のハロゲン又はヒドリド基を含む有機アルミニウム化合物が使用され得る。また前記の有機金属化合物の混合物も本発明に使用し得る。

【0029】

本発明の重合反応は有機溶媒不在下で気相又はバルク重合や有機溶媒の存在下で液状スラリー重合方法が可能である。これら重合法は酸素、水、又は触媒毒として作用し得るその他化合物の不在下で行われる。液状スラリー重合の場合に好ましい固体錯物チタニウム触媒(i)の重合反応系上の濃度は溶剤1リットルに対して触媒のチタニウム原子で約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、シクロヘキサン又はメチルシクロヘキサンのようなアルカンおよびシクロアルカン；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-プロピルベンゼンおよびジエチルベンゼンのようなアルキルアロマチック；クロロベンゼン、クロロナフタレンおよびオルト-ジクロロベンゼンのようなハロゲン化アロマチック；そしてこれらの混合物が有益である。気相重合の場合、固体錯物チタニウム触媒(i)の量は重合帯域1リットルに対して触媒のチタニウム原子で約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ミリモルにした方がよい。有機金属化合物(ii)の好ましい濃度は有機金属原子で計算して触媒(i)中、チタン原子のモル当たり約1~2000モルであり、さらに好ましくは約5~500モルが有益である。前記のように固体チタニウム触媒の濃度及び量を限定した理由は、重合体の嵩密度が高く、粒子分布が狭くて大きい粒子や微細粒子が少ない超高分子量重合体を得るためである。

【0030】

高い重合速度を得るために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気圧が適当である。

【0031】

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

【0032】

本発明を実施するための最良の形態

実施例 1

固体錯物チタニウム触媒は次の3段階の過程を通じて製造された。

【0033】

(i) 段階

マグネシウム溶液の製造

窒素雰囲気置換された機械式攪拌機が設けられた1.0 L 反応器に $MgCl_2$ 9.5 g、アルミ

10

20

30

40

50

ニウムトリブトキシド2.46g、デカン400mlを入れ300rpmで攪拌させた後、2-エチルヘキサノール80mlを投入した後、温度を120 に上げ、3時間反応させた。反応後に得られた均一溶液を常温(25)に冷やした。

【0034】

(ii) 段階

マグネシウム溶液と、ヒドロキシ基を含むエステルとアルコキシシリコン化合物との接触反応

常温に冷やした前記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10.0mlを添加して1時間反応させた。

【0035】

10

(iii) 段階

チタニウム化合物とシリコン化合物の混合物の処理

前記溶液を室温(25)に冷却し、四塩化チタニウム30mlと四塩化シリコン30mlの混合溶液を1時間滴下した。滴下が完了したら1時間に亘って反応器の温度を80 に昇温させ、1時間保持した。攪拌を停止した後、上層の溶液を分離し、残りの固体層にデカン300mlと四塩化チタニウム100mlを連続的に注入し温度を100 に上昇した後、2時間保持した。反応後反応器を室温に冷却して未反応遊離四塩化チタニウム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ニウム含量は3.4%であった。

【0036】

重合

20

容量2Lの高圧反応器をオープンで乾かした後、熱い状態で組立てた後、窒素と真空を交代に3回操作して反応器内を窒素雰囲気にした。n-ヘキサン1000mlを反応器に注入した後、トリエチルアルミニウム1ミリモルと固体触媒をチタニウム原子基準で0.01ミリモルを注入した。700rpmで攪拌させながら反応器の温度を70 に上げエチレンを110psiの圧力で注入しながら1時間重合を実施した。重合が終わった後、反応器の温度を常温に下げ、重合内容物に過量のエタノールを加えた。生成された重合体は分離収集し、50 の真空オープンで最少限6時間乾燥して白色粉末の超高分子量ポリエチレンを得た。

【0037】

重合活性(Kgポリエチレン/g触媒)は使用した触媒量(g)当たり生成された重合体の重さ(kg)比で計算した。重合体の平均粒子サイズはレーザ粒子分析器(Mastersizer X, Malvern)を利用して測定し、重合体の粒子分布度は $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ で計算した。ここでd10、d50、d90は10、50、90パーセントにおける粒子サイズを意味し、d50は中間(median)粒子サイズと定義される。重合結果は重合体の嵩密度(g/ml)及び固有粘度と共に下記表1に示した。

30

【0038】

実施例2

実施例1の触媒製造過程中(i)段階でアルミニウムトリブトキシドの代わりにアルミニウムトリエトキシド1.62gを使用して実施例1のように触媒を製造した。製造された触媒のチタニウム含量は3.2%であり、実施例1のように重合を実施し、その結果は下記表1に示した。

40

【0039】

実施例3

実施例1の触媒製造過程中(i)段階でアルミニウムトリブトキシドの代わりにボロントリブトキシド2.30gを使用して実施例1のように触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は3.6%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は下記表1に示した。

【0040】

実施例4

実施例1の触媒製造過程中(i)段階でアルミニウムトリブトキシドの代わりにボロントリエトキシド1.46gを使用して実施例1のように触媒を製造し、製造された触媒のチタニ

50

ウム含量は3.3%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は下記表1に示した。

【0041】

実施例5

実施例1の触媒製造過程(i)段階でアルミニウムトリブトキシドの代わりにアルミニウムトリクロライド1.30gを使用して実施例1のようにして触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は3.3%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は下記表1に示した。

【0042】

実施例6

実施例1の触媒製造過程(i)段階でアルミニウムトリブトキシド2.46gの代わりに4.92gを使用して実施例1のようにして触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は3.4%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は下記表1に示した。

【0043】

実施例7

実施例1の触媒製造過程(ii)段階に2-ヒドロキシエチルメタクリレート2.4mlとシリコンテトラエトキシド10.0mlを使用して実施例1のように触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は3.8%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は下記表1に示した。

【0044】

実施例8

実施例1の触媒製造過程(ii)段階に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20.0mlを使用して実施例1のように触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は3.9%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は下記表1に示した。

【0045】

比較例1

実施例1の触媒製造過程(ii)段階で2-ヒドロキシエチルメタクリレートを使用しないで、シリコンテトラエトキシドだけを使用して実施例1のように触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は3.4%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は下記表1に示した。

【0046】

比較例2

実施例1の触媒製造過程(ii)段階でシリコンテトラエトキシドを使用しないで、2-ヒドロキシエチルメタクリレートだけを使用して実施例1のように触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は3.2%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は下記表1に示した。

【0047】

比較例3

実施例1の触媒製造過程(iii)段階で四塩化シリコンを使用しないで四塩化チタニウム60mlだけを使用して実施例1のように触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は4.2%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は下記表1に示した。

【0048】

比較例4

実施例1の触媒製造過程(i)段階でアルミニウムトリブトキシドを使用しないで、実施例1のように触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は3.8%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は下記表1に示した。

【0049】

【表1】

10

20

30

40

	活性 (Kg PE/g 触媒)	嵩密度 (g / ml)	固有粘度 (dl/g)	平均粒子サイズ (μ m)	粒子分布 (span ratio)
実施例 1	28.9	0.37	22.1	168.3	0.6
実施例 2	29.8	0.38	23.8	154.9	0.6
実施例 3	28.7	0.37	21.9	179.1	0.7
実施例 4	27.4	0.38	19.3	152.4	0.5
実施例 5	32.5	0.37	19.4	162.9	0.6
実施例 6	30.6	0.36	19.6	158.4	0.6
実施例 7	27.6	0.40	22.4	156.8	0.5
実施例 8	28.8	0.40	21.6	150.7	0.6
比較例 1	23.8	0.30	16.4	148.3	1.6
比較例 2	22.4	0.26	18.7	136.7	1.8
比較例 3	23.6	0.28	16.8	128.7	2.0
比較例 4	21.2	0.29	18.1	129.7	1.4

【 0 0 5 0 】

以上のように、本発明の製造方法による触媒は触媒活性が優れ、前記触媒を使用して嵩密度及び固有粘度が高く、重合体の粒子分布が狭くて大きい粒子や微細粒子が少ない超高分子量ポリエチレンを得ることができる。

フロントページの続き

- (74)代理人 100113262
弁理士 竹内 祐二
- (74)代理人 100115059
弁理士 今江 克実
- (74)代理人 100115510
弁理士 手島 勝
- (74)代理人 100115691
弁理士 藤田 篤史
- (72)発明者 ヤン チュンピョン
大韓民国 305-390 テジョン ユソン-ク ジョンミン-ドン セジョンアパート 11
1-208
- (72)発明者 チャン ホシッ
大韓民国 305-390 テジョン ユソン-ク ジョンミン-ドン セジョンアパート 10
1-1508
- (72)発明者 リ ウォン
大韓民国 305-390 テジョン ユソン-ク ジョンミン-ドン セジョンアパート 10
8-304

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開昭58-083006(JP,A)
特開平03-039303(JP,A)
特開平06-220120(JP,A)
特開平07-149813(JP,A)
特表2003-501495(JP,A)

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