

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2004-527599(P2004-527599A)

【公表日】平成16年9月9日(2004.9.9)

【年通号数】公開・登録公報2004-035

【出願番号】特願2002-564975(P2002-564975)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 F 4/68

C 0 8 F 10/00

【F I】

C 0 8 F 4/68

C 0 8 F 10/00 5 1 0

【手続補正書】

【提出日】平成17年1月24日(2005.1.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンまたはエチレンとアルファ-オレフィンを、

(a) 少なくとも1種類のバナジウム化合物と、少なくとも1種類のさらに別の遷移金属化合物および/または少なくとも1種類のアルコールと、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、ポリケトン、加水分解ポリケトン、およびエチレン-ビニルアルコールコポリマーを含む群から選択される高分子材料とを含む固体触媒前駆体、および

(b) 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に接触させることによる、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ための方法。

【請求項2】

前記アルファ-オレフィンが、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、および/またはそれらの混合物を含む、4から10の炭素原子を有するオレフィンの群から選択されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記バナジウム化合物が、一般化学式V(O R<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、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0～4を満たす数を表すことを特徴とする請求項1または2項記載の方法。

【請求項4】

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を含む群から選択されることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】

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4記載の方法。

【請求項6】

前記遷移金属化合物が、一般化学式  $Tm(O R^3)_{\underline{m}} X_{4-\underline{m}}$ 、 $TmOX_3$  および  $Tm(R^4)_{\underline{m}} X_{4-\underline{m}}$  により表され、ここで、 $Tm$  はチタンまたはバナジウムであり、 $R^3$  および  $R^4$  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、 $m$  は0～4を満たす数を表すことを特徴とする請求項1から5いずれか1項記載の方法。

【請求項7】

前記遷移金属化合物が、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、チタンテラプロポキシド、チタントリクロロブロキシド、チタンジクロロジブロキシド、チタンテラブロキシド、四塩化バナジウム、バナジウムテラエトキシド、バナジウムテラプロポキシド、バナジウムテラブロキシド、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を含む群から選択されることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】

前記遷移金属化合物がチタンテラエトキシド、チタンテラブロポキシドおよび／またはチタンテラブロキシドであることを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項9】

前記アルコールが、一般化学式  $R^5OH$  により表され、ここで、 $R^5$  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ことを特徴とする請求項1から8いずれか1項記載の方法。

【請求項10】

前記アルコールが、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、シクロヘキサンノール、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノールおよび／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9記載の方法。

【請求項11】

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ヤール化合物、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10いずれか1項記載の方法。

【請求項12】

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、塩化工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11記載の方法。

【請求項13】

前記高分子材料が、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  $cm^3/g$  の気孔容積、約20から10000 オングストロームの気孔径、および約0.1から100  $m^2/g$  の比表面積を有する粒子の形態にあることを特徴とする請求項1から12いずれか1項記載の方法。

【請求項14】

前記気孔径が約500から10000 オングストロームまであり、前記比表面積が約0.2から30  $m^2/g$  まであることを特徴とする請求項13記載の方法。

【請求項15】

前記高分子材料がポリ塩化ビニルであることを特徴とする請求項1から14いずれか1項記載の方法。

【請求項16】

前記ポリ塩化ビニルが、約5000から50000g/molの範囲の分子量を有することを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項17】

前記マグネシウム化合物が、高分子材料1g当たり約0.05ミリモルから約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16いずれか1項記載の方法。

【請求項18】

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約0.01から約50の範囲にあることを特徴とする請求項1から17いずれか1項記載の方法。

【請求項19】

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約0.01から約50の範囲にあることを特徴とする請求項1から18いずれか1項記載の方法。

【請求項20】

アルコールが用いられた場合、前記触媒前駆体中のバナジウム対OH基のモル比が約0.01から約50の範囲にあることを特徴とする請求項1から19いずれか1項記載の方法。

【請求項21】

前記アルミニウム化合物は、一般化学式 $R^9_A1X_{3-}$ により表され、ここで、R<sup>9</sup>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、oは0 o 3を満たす数を表すことを特徴とする請求項1から20いずれか1項記載の方法。

【請求項22】

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またはトリ-n-ヘキシリアルミニウムであることを特徴とする請求項21記載の方法。

【請求項23】

前記アルミニウム化合物が、一般化学式 $R^{10}R^{11}A1-O-A1R^{12}R^{13}$ により表され、ここで、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は、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ことを特徴とする請求項1から20いずれか1項記載の方法。

【請求項24】

前記アルミニウム化合物がメチルアルミノキサン(MAO)または修飾メチルアルミノキサン(MMAO)であることを特徴とする請求項23記載の方法。

【請求項25】

前記アルミニウム化合物がアルキルアルミニウムおよびアルミノキサンの混合物であることを特徴とする請求項1から24いずれか1項記載の方法。

【請求項26】

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、約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25いずれか1項記載の方法。

【請求項27】

前記重合が、気相、スラリー相および液相中で行われることを特徴とする請求項1から26いずれか1項記載の方法。

【請求項28】

前記重合のポリマー生成物が、約500から900000g/molの分子量を有することを特徴とする請求項1から27いずれか1項記載の方法。

【請求項29】

前記重合のポリマー生成物が、約0.88から約0.98g/cm<sup>3</sup>の範囲の密度を有することを特徴とする請求項1から28いずれか1項記載の方法。