

【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 - オレフィンとを、

(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 $V(OR^1)_nX_{4-n}$ 、 $V(R^2)_nX_{4-n}$ 、 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 から 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 $Tm(O R^3)_m X_{4-m}$ 、 $Tm O X_3$ および $Tm(R^4)_m X_{4-m}$ 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 から 4 を満たす数である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、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 $R^5 O H$ 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 $R^6 M g X$ 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 $R^7 R^8 M g$ 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 $0.05 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 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 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 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であり、前記比表面積が約 0.2 から $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ まで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 500000 g / モル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 1 g 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 $R^9_{\alpha} Al X_{3-\alpha}$ 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、 α は 0 から 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 -ヘキシル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 $R^{10} R^{11} Al - O - Al R^{12} R^{13}$ により表され、ここで、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、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 900000 g / モル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 0.98 g / cm^3 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。