

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3857723号

(P3857723)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8F 4/658 (2006.01)</b>		CO8F 4/658	
<b>CO8F 10/00 (2006.01)</b>		CO8F 10/00	510

請求項の数 11 (全 10 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-530911  (86) (22) 出願日 平成8年4月9日(1996.4.9)  (65) 公表番号 特表平11-504664  (43) 公表日 平成11年4月27日(1999.4.27)  (86) 国際出願番号 PCT/NL1996/000151  (87) 国際公開番号 W01996/032427  (87) 国際公開日 平成8年10月17日(1996.10.17)  審査請求日 平成15年4月7日(2003.4.7)  (31) 優先権主張番号 PCT/NL95/00132  (32) 優先日 平成7年4月10日(1995.4.10)  (33) 優先権主張国 オーストリア(AT)</p>	<p>(73) 特許権者  ディーエスエム エヌ. ブイ.  オランダ国、6411 テーイー ヘー  レン、ヘット オーバールーン 1</p> <p>(74) 代理人  弁理士 松井 光夫</p> <p>(72) 発明者  ツァハロフ、ウラディミール アレクサン  ドロヴィッチ  ロシア国、630090、ノボシビルスク  、プロスペクト 50-30</p> <p>(72) 発明者  ブカトフ、ゲンナディー ドミトリーヴィ  ッチ  ロシア国、630090、ノボシビルスク  、ユー1. テレシコヴォイ 12-113</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合に適する触媒の調製法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

マグネシウム化合物をハロゲン化Ti化合物と接触させることにより、オレフィン重合に適する触媒を調製する方法において、

- マグネシウム化合物が、

a) 金属マグネシウムを芳香族ハロゲン化物RX(ここで、Rは6~20個の炭素原子を含む芳香族基であり、かつXはハロゲンである)と接触させ、その後、溶解した反応生成物Iが固体残渣生成物から分離されること、そして次に、b) マイナス20~20の温度で、得られた反応生成物Iにアルコキシ基又はアリアルコキシ基含有シラン化合物が加えられ、その後、形成された沈殿物を精製して反応生成物IIを得ること

により得られ、

- 続いて段階cにおいて、該マグネシウム化合物が、ハロゲン化Ti化合物としてのTiCl<sub>4</sub>と接触され、そして精製されて触媒を得ることを特徴とする方法。

## 【請求項2】

電子供与体がまた段階cにおいて存在することを特徴とする請求項1記載の方法。

## 【請求項3】

段階cにおけるマグネシウムに対する電子供与体のモル比が、0.1~0.4であることを特徴とする請求項2記載の方法。

## 【請求項4】

電子供与体がジブチルフラレートであることを特徴とする請求項2又は3記載の方法。

10

20

## 【請求項 5】

芳香族ハロゲン化合物がフェニルクロリドであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 6】

アルコキシ基又はアリーロキシ基含有シラン化合物がテトラエトキシシランであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 7】

段階 b)におけるマグネシウムに対する Si のモル比が 0.4 ~ 1.0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 8】

段階 c)におけるマグネシウムに対する  $TiCl_4$  のモル比が 10 ~ 50 であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 9】

段階 c)の間の温度が 90 ~ 120 であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法により得られたオレフィン重合用触媒。

## 【請求項 11】

オレフィンがプロピレンである請求項 10 記載の触媒。

## 【発明の詳細な説明】

本発明は、マグネシウム化合物をハロゲン化 Ti 化合物と接触させることにより、オレフィン重合に適する触媒を調製する方法に関する。

そのような方法は、オランダ国特許出願公開第 7805523 号公報から公知であり、該公報は、なかんずく、オレフィンの重合に適した触媒が、ある反応段階において金属マグネシウムを有機ハロゲン化合物  $RX$  (ここで、R は、1 ~ 20 個の炭素原子を含むアルキル、アルケニル、アリーロキシ基又はシクロアルキル基であり、かつ X はハロゲンである) と反応させることにより得られるところのマグネシウム化合物、及びアルコキシ基又はアリーロキシ基含有シラン化合物をハロゲン化 Ti 化合物と接触させることにより得られ得ることを開示している。

該触媒の調製のための上記の方法の欠点は、得られた触媒の活性が乏しいということである。

本発明の目的は、この欠点が生じないところの触媒の調製のための方法を得ることである。

本発明は、

- マグネシウム化合物が、

a) 金属マグネシウムを芳香族ハロゲン化合物  $RX$  (ここで、R は 6 ~ 20 個の炭素原子を含む芳香族基であり、かつ X はハロゲンである) と接触させ、その後、溶解した反応生成物 I が固体残渣生成物から分離されること、そして次に、

b) マイナス 20 ~ 20 の温度で、得られた反応生成物 I にアルコキシ基又はアリーロキシ基含有シラン化合物を加え、その後、沈殿物を精製して反応生成物 II を得ることにより得られ、

- 続いて段階 c)において、該マグネシウム化合物が、ハロゲン化 Ti 化合物としての  $TiCl_4$  と接触され、そして精製されて触媒を得ることを特徴とする。

このようにして、高活性触媒が得られる。

上記において述べられた方法により得られた触媒の更なる利点は、プロピレン重合のために使用される時、この触媒が、高アイソタクチックであるところのポリプロピレンをもたらすことである。更に、本発明の触媒により製造されたポリオレフィンパウダーは、小さな粒子を殆ど含まない。

欧州特許出願公開第 0,319,227 号公報から、オレフィンの重合のために適する触媒の製造のための類似する方法が公知である。しかし、この特許公報によれば、もし、良

10

20

30

40

50

好な活性を示す触媒が得られるべきであるなら、ハロゲン含有アルコールを使用して追加の反応段階を実行することが必要である。

本発明の触媒の調製のための方法における第一段階は、金属マグネシウムを芳香族ハロゲン化物 R X と接触させることにより実行される。

全形態の金属マグネシウムが、金属マグネシウムとして使用されることができるが、しかし、好ましくは微細に分割された金属マグネシウム、例えばマグネシウムパウダーが使用される。迅速な反応を得るために、使用前に窒素雰囲気下でマグネシウムを加熱することが好ましい。芳香族ハロゲン化物 R X において、R は、好ましくは 6 ~ 18 個の炭素原子を含む芳香族基であり、かつ X は、好ましくは塩素又は臭素である。クロロベンゼン、ブ  
10

ロモベンゼン及びヨードベンゼンが例として挙げられ得る。好ましくはクロロベンゼンが、芳香族ハロゲン化物 R X として使用される。  
マグネシウム及び芳香族ハロゲン化物 R X は好ましくは、不活性の分散剤及びエーテルの存在下に互いに接触させられる。分散剤の例は、4 ~ 10 個の炭素原子を含む脂肪族、脂  
環族又は芳香族溶媒である。エーテルの例は、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエー  
テル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジアリルエー  
テル、テトラヒドロフラン ( T H F ) 及びアニソールである。ジブチルエーテル及びノ又は  
ジイソアミルエーテルが使用するために好ましい。好ましくはクロロベンゼンが分散剤と  
して使用される。即ち、クロロベンゼンは、分散剤並びに芳香族ハロゲン化物 R X として  
働く。

芳香族ハロゲン化物ノエーテル比は、活性触媒を得ることに重要である。クロロベン  
20

ゼンノジブチルエーテル体積比は、例えば 75 : 25 ~ 35 : 65 の間で変化され得る。  
クロロベンゼンノジブチルエーテル比が減少するとき、該触媒により調製されたポリオレ  
フィンパウダーのかさ密度はより低くなり、そしてクロロベンゼンノジブチルエーテル比  
が増加するとき、溶解した反応生成物 I の量がより少なくなる。従って、クロロベンゼン  
ノジブチルエーテル体積比が 70 : 30 ~ 50 : 50 の間であるとき、最良の結果が得ら  
れる。

ヨウ素及びノ又はアルキルハロゲン化物の少量が、金属マグネシウムと芳香族ハロゲン化  
物 R X との間の反応をより高速度で進行させるために加えられ得る。アルキルハロゲン化  
物の例は、塩化ブチル、臭化ブチル及び 1, 2 - ジブromoエタンである。段階 a のための  
30

反応温度は通常、20 ~ 150 の間であり、反応時間は 0.5 ~ 2.0 時間の間である。  
該反応が完結した後、溶解した反応生成物 I が固体残渣生成物から分離される。  
反応の段階 b において、反応の段階 a を実行することで得られた溶解した反応生成物 I は  
、アルコキシ基又はアリーロキシ基含有シラン化合物と接触させられる。これは、マイ  
ナス 20 ~ 20 の温度で、溶解した反応生成物 I にアルコキシ基又はアリーロキシ基  
含有シラン化合物を加えることにより達成される。好ましくはマイナス 5 ~ 5 の温度で  
達成される。

好ましくは、反応生成物 I は、不活性な炭化水素溶媒、例えば段階 a の論議において分散  
剤として挙げられた溶媒の存在下にアルコキシ基又はアリーロキシ基含有シラン化合物  
と接触される。好ましくは、段階 b は攪拌しながら実行される。段階 b の間の S i / M g  
40

モル比は 0.2 ~ 2.0 で変化され得る。好ましくは、S i / M g モル比は 0.4 ~ 1.0  
である。段階 b からの生成物は不活性な炭化水素溶媒によりすすがれ、そして次に、触媒  
の調製のために使用される。  
アルコキシ基又はアリーロキシ基含有シラン化合物の次の例が挙げられ得る。即ち、テ  
トラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソブトキ  
シシラン、テトラフェノキシシラン、テトラ ( p - メチルフェノキシ ) シラン、テトラベ  
ンジルオキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルト  
リブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルト  
リイソブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチ  
ルトリエトキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ブチルトリフェノキシシラン、イソ  
50

ブチルトリイソプトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリフェノキシシラン、メチルトリアリルオキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロピルオキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジヘキシルオキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジイソプトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジブチルジイソプロピルオキシシラン、ジブチルジブトキシシラン、ジブチルジフェノキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、ジイソブチルジイソプトキシシラン、ジ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、ジフェニルジブトキシシラン、ジベンジルジエトキシシラン、ジビニルジフェノキシシラン、ジアリルジプロポキシシラン、ジフェニルジアリルオキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン及びクロロフェニルジエトキシシランである。好ましくはテトラエトキシシランが使用される。

10

触媒の調製は、段階 c において、段階 b からの精製された反応生成物を  $TiCl_4$  と接触させることにより実行される。

好ましくは電子供与体がまた段階 c において存在する。電子供与体の例は、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸のエステル、ハロゲン化カルボン酸、アルコール、エーテル、ケトン、アミン、アミド、ニトリル、アルデヒド、アルコラート、スルホンアミド、チオエーテル、チオエステル、有機ケイ素化合物及びヘテロ原子例えば窒素、酸素及びリンを含む有機化合物である。

カルボン酸の例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、シクロヘキサンモノカルボン酸、シス - 1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、フェニルカルボン酸、トルエンカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びトリメリト酸である。

20

上記のカルボン酸の無水物、例えば酢酸無水物、酪酸無水物及びメタクリル酸無水物が、カルボン酸無水物の例として挙げられる。

挙げられることができる場所のカルボン酸のエステルの例は、ギ酸ブチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、メチル - p - トルエート、エチル - - ナフトエート、モノメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアリルフタレート及びジフェニルフタレートである。

30

挙げられることができる場所のハロゲン化カルボン酸の例は、上記のカルボン酸のハロゲン化物、例えば塩化アセチル、臭化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ブタノイル、ヨウ化ブタノイル、臭化ベンゾイル、塩化 p - トルイル及びジ塩化フタロイルである。

好ましいアルコールの例は、メタノール、エタノール、ブタノール、イソブタノール、キシレノール及びベンジルアルコールである。適切なエーテルの例は、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、アニソール及びエチルフェニルエーテル、2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2, 2 - ジシクロペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン及び 2 - エチル - 2 - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパンである。

電子供与体として適切な有機ケイ素化合物の例は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジエチルジフェノキシシランである。

40

ヘテロ原子を含む有機化合物の例は、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、2, 6 - ジメチルピペリジン、2 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、イミダゾール、ベンゾニトリル、アニリン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、チオフェノール、2 - メチルチオフェン、イソプロピルメルカプタン、ジエチルチオエーテル、ジフェニルチオエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、アニソール、アセトン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト、ジエチルホスフェート及びジフェニルホスフェートである。好ましくはジブチルフタレートが電子供与体として使用される。

50

段階cの間のTiCl<sub>4</sub>/Mgモル比は、好ましくは10~100の間である。最も好ましくは、この比は10~50の間である。もし使用されるなら、段階cにおけるマグネシウムに対する電子供与体のモル比は、0.05~0.75の間で変化され得る。好ましくはこのモル比は0.1~0.4の間である。

段階cにおいて、好ましくは、脂肪族又は芳香族炭化水素化合物の溶媒が使用される。最も好ましくは、該溶媒はトルエン又はクロロベンゼンである。段階cの間の反応温度は、好ましくは80~150、最も好ましくは90~120である。より高いか又はより低い温度で、本発明の触媒の活性は、望ましくないほど低い。得られた反応生成物は、触媒を得るために精製される。

本発明の触媒は、該触媒及び周期律表(Handbook of Chemistry and Physics, 第70版, CRC Press, 1989~1990年)の第1族、第2族、第12族又は第13族からの金属を含む有機金属化合物の存在下にオレフィンを重合することによるポリオレフィンの調製のために適している。好ましい有機金属化合物は有機アルミニウム化合物である。有機アルミニウム化合物として、式R<sub>n</sub>AlX<sub>3-n</sub>を持つ化合物が使用される。ここで、Xは、ハロゲン原子、アルコキシ基又は水素原子であり、Rは、アルキル基又はアリール基であり、かつ1 ≤ n ≤ 3である。有機アルミニウム化合物の例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド、イソブチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジメチルアルミニウムハイドライド及びジエチルアルミニウムハイドライドである。

電子供与体がまた、オレフィンの重合において存在し得る。可能な電子供与体の例は、触媒の調製の段階cの実行に関して上記において述べられている。好ましくはアルコキシシランが重合に間の電子供与体として使用される。

重合の間のTiに対する金属のモル比は0.1~2000で変化され得る。好ましくはこの比は5~300の間である。重合混合物中の電子供与体の濃度は0.5~5モル/リットルである。

該触媒は、2~10個の炭素原子を含むモノ-及びジオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセン、オクテン、ブタジエン及びこれらの混合物の重合のために適している。該触媒はとりわけ、プロピレン及びプロピレンとエチレンの混合物の重合に適している。該重合は、気相又は液相中で実行され得る。液相中での重合の場合に、分散剤、例えばn-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン又はキシレンが存在する。液体状のオレフィンがまた、分散剤として使用され得る。重合温度は、通常0~120、好ましくは40~100である。重合の間の圧力は、通常、0.1~6MPaである。重合において形成されるポリオレフィンの分子量は、水素又は該目的のために適する公知のなんらかの他の剤を重合において加えることにより制御される。該重合は、連続式又はバッチ式で実行され得る。該重合は、いくつかの連続する段階において実行され得る。該重合はまた、第一に液相中での重合をもたらす、そして次いで、気相中での重合をもたらすことにより実行され得る。

本発明は更に、限定されることのない実施例に関して説明されるであろう。

#### 実施例

##### 実施例 I

##### 反応生成物 I の調製

還流凝縮器及び漏斗を取り付けられた三つ首フラスコにマグネシウムパウダー(26グラム、1.07モル)が入れられた。フラスコが窒素雰囲気下にされた。該マグネシウムは1時間80で加熱され、その後、ジブチルエーテル(173ミリリットル)及びクロロベンゼン(80ミリリットル)の混合物が加えられた。次に、ヨウ素(0.03グラム)及びn-クロロブタン(3ミリリットル)が、反応混合物に次々と加えられた。ヨウ素の

10

20

30

40

50

色が消失した後、温度が97 に上げられ、そしてクロロベンゼン(250ミリリットル)が2.5時間でゆっくりと加えられた。該プロセスにおいて形成された暗色の反応混合物は、97 で更に8時間攪拌された。次に、攪拌及び加熱が停止され、そして固体物質は48時間静置された。反応生成物Iを含むところの、沈殿物上の溶液をデカンテーションすることにより、可溶性反応生成物Iの1モル/リットルの濃度を持つ溶液が得られた。この溶液は、更に触媒調製に使用された。

#### 反応生成物IIの調製

反応生成物Iの溶液(100ミリリットル、1モル/リットル)が反応器に入れられた。この溶液は0 に冷却され、そしてテトラエトキシシラン(TES)(11.2ミリリットル)及びジブチルエーテル(38ミリリットル)の混合物が、2時間で攪拌しながら加えられた。

10

溶液が加えられた後、反応混合物は攪拌しながら更に0.5時間0 に維持され、その後、温度が60 に上げられた。次に、反応混合物は1時間60 に保持され、その後、攪拌及び加熱が停止され、そして固体物質は30分間静置された。上澄がデカンテーションすることにより取り除かれた。固体物質は、150ミリリットルのヘプタンを使用して5回すすがれた。淡黄色の固体物質である反応生成物II(13.5グラム)が、40ミリリットルのヘプタン中に懸濁して得られた。

#### 触媒の調製

反応器は窒素雰囲気になされ、そして300ミリリットルのチタニウムテトラクロリドがそこに入れられた。次いで、該反応物は115 に加熱された。36ミリリットルのヘプタン中の12グラムの反応生成物IIを含むスラリー、及びジブチルフタレート(7.2ミリリットル)が加えられ、そして反応混合物は2時間115 で攪拌された。次いで、攪拌が停止され、そして固体物質は30分間静置された。

20

上澄がデカンテーションすることにより取り除かれ、その後、チタニウムテトラクロリド(150ミリリットル)及びクロロベンゼン(150ミリリットル)の混合物が加えられた。反応混合物は再び、115 に加熱され、そして30分間攪拌された。その後、固体物質は30分間静置された。この最後のサイクルがもう一回繰り返された。得られた固体物質は、60 のヘプタン300ミリリットルを使用して5回すすがれ、その後、ヘプタン中に懸濁された触媒が得られた。

#### プロピレンの重合

30

(1) ステンレス鋼製重合反応器が窒素で不活性雰囲気にされ、そして次に、酸素を含まない無水のヘプタン(290ミリリットル)が入れられた。次いで、トリエチルアルミニウム(TEA)(5ミリリットルのヘキサン中の溶液として1.2ミリモル)、フェニルトリエトキシシラン(5ミリリットルのヘキサン中の溶液として0.06ミリモル)及び触媒(1ミリリットルのヘキサン中のスラリーとして0.01グラム)が入れられた。更に55ノルマルミリリットル(nml)の水素が入れられ、そして0.2MPaの圧力に達するまで、プロピレンが入れられた。反応器は次に攪拌しながら、重合条件、即ち温度70、圧力0.5MPaに迅速にされた。重合が次いで、2時間該条件下で生じることが許された。次に、圧力は大気圧に減じられた。反応器の内容物が排出され、その後、パウダーがヘプタンから分離された。ポリプロピレンパウダーはその時、減圧乾燥器中で更に乾燥された。このようにして、67.3グラムのポリプロピレンパウダーが得られた(表1参照)。

40

#### 実施例II

触媒は、実施例Iで述べられたようにして調製された。プロピレン重合は、窒素で不活性になされ、そして次に、酸素を含まない無水のn-ヘプタン(5.5リットル)が入れられたステンレス鋼製反応器中で実行された。次に、8ミリモルのTEA、0.4ミリモルのフェニルトリエトキシシラン及び0.071グラムの触媒が、5ミリリットルのn-ヘプタン中のスラリーとして加えられた。次に、反応器は70 に加熱された。2体積%の水素を含むプロピレンが、0.8MPaの圧力に達するまで2時間で入れられた。1065グラムのポリプロピレンパウダーが得られた(表1参照)。

50

実施例 III

## 反応生成物 I の調製

ジイソアミルエーテルがジブチルエーテルに代えて使用されたことを除き、反応生成物 I は実施例 I において述べられたようにして調製された。

## 反応生成物 II の調製

テトラエトキシシランが 2 時間に代えて 70 分間で反応器に加えられたことを除き、反応生成物 II は実施例 I において述べられたようにして調製された。14.2 グラムの反応生成物 II が得られた。

## 触媒の調製

150 ミリリットルのクロロベンゼン及び 150 ミリリットルのチタニウムテトラクロリドが、300 ミリリットルのチタニウムテトラクロリドに代えて反応器に加えられたことを除き、触媒は実施例 I において述べられたようにして調製された。反応生成物 II を含むスラリー（36 ミリリットルのヘプタン中の 12 グラム）及びジブチルフタレート（7.2 ミリリットル）が加えられた。その後、反応混合物は 115 に加熱された。反応混合物は、2 時間に代えて 1 時間、115 に保持された。

10

## プロピレンの重合

プロピレンは、実施例 I において述べられたように重合された（表 1 参照）。

実施例 IV

## 反応生成物 I の調製

32 グラムのマグネシウムパウダーが 26 グラムのマグネシウムパウダーに代えて使用され、かつクロロベンゼンによる反応が 97 に代えて 110 で実行されたことを除き、反応生成物 I は実施例 1 において述べられたようにして調製された。得られた溶液は 1.67 モル/リットルの反応生成物 I を含んでいた。

20

## 反応生成物 II の調製

テトラエトキシシランが、2 時間に代えて 80 分間で反応器に加えられたことを除き、反応生成物 II は実施例 I において述べられたようにして調製された。

## 触媒の調製

触媒は、実施例 I において述べられたようにして調製された。

## プロピレンの重合

プロピレンの重合は、実施例 I において述べられたようにして実行された（表 1 参照）。

30

実施例 V

## 反応生成物 I、反応生成物 II 及び触媒の調製

反応生成物 I、反応生成物 II 及び触媒は、実施例 IV において述べられたように調製された。

## プロピレンの重合

水素の存在下において一定のプロピレン圧力及び 70 の一定温度でステンレス鋼製反応器中で気相においてプロピレンが重合された。7 ミリリットルの n - ヘキサン中の溶液としての 0.8 ミリモルの TEA、7 ミリリットルの n - ヘキサン中の溶液としての 0.04 ミリモルのフェニルトリエトキシシラン、1 ミリリットルの n - ヘキサン中のスラリーとしての 0.012 グラムの触媒及び 55 ノルマルミリリットルの水素が反応器に入れられ、その後、1.5 気圧の圧力に到達するまで、気体状のプロピレンが入れられた。全てこれは 40 の温度で実行された。次に、温度は 70 に上げられ、かつプロピレン圧力は 5 気圧に上げられた。重合が 2 時間生じ、その後、86.4 グラムのポリプロピレンパウダーが得られた（表 1 参照）。

40

比較例 A

## 反応生成物 I の調製

反応生成物 I は実施例 I において述べられたようにして調製され、その後、固体物質及び反応生成物 I の溶液は分離されなかった。

## 反応生成物 II の調製

反応生成物 I として固体物質及び反応生成物 I の溶液の混合物（100 ミリリットルのス

50

ラリー、0.2モルのMg)を使用して、反応生成物IIが実施例Iにおいて述べられたようにして調製された。23.1グラムの生成物Aが得られた。

#### 触媒の調製及びプロピレンの重合

これらは実施例Iにおいて述べられたように実行された(表参照)。

#### 比較例B

##### 触媒の調製

反応生成物IIが、実施例Iで上記において述べられたと同じ方法で調製された。次に、反応生成物IIは、次のようにして2,2,2-トリクロロエタノールと接触させられた。即ち、ヘプタン(50ミリリットル)中の反応生成物II(6.3グラム)のスラリーが、還流凝縮器、攪拌機及び滴下漏斗を取り付けられた三つ首フラスコ(300ミリリットル)中に窒素雰囲気下に導入された。このスラリーは室温で攪拌され、そしてn-ヘプタン(11ミリリットル)中に溶解した2,2,2-トリクロロエタノール(2.0ミリリットル、0.02ミリモル)が30分間で加えられた。全てのアルコールが加えられた後、全反応混合物は80において1時間攪拌された。次に固体物質が濾過により取り除かれ、そしてn-ヘキサン(夫々の時に100ミリリットル)を使用して室温で4回、そしてトルエン(夫々の時に100ミリリットル)を使用して2回すすがれた。最終生成物は次に、実施例Iにおいて触媒の調製のために上記で述べられた様式でチタニウムテトラクロリド及び電子供与体により処理された。

10

##### プロピレンの重合

最後に、実施例Iにおいてプロピレンの重合のために上記において述べられたように、重合がこの生成物により実行された(表1参照)。

20

#### 比較例C

##### 反応生成物IIの調製

反応生成物IIは次のようにして調製された。即ち、還流凝縮器及び漏斗を取り付けられた三つ首フラスコにマグネシウムパウダー(6グラム、0.25モル)が入れられた。フラスコは窒素雰囲気下にされ、その後、マグネシウムは1時間80で加熱された。次に、42.4ミリリットルのジブチルエーテル(0.25モル)、55.8ミリリットルのテトラエトキシシラン(0.25モル)、15ミリリットルのクロロベンゼン、2ミリリットルのn-クロロブタン及び0.02グラムのヨウ素が入れられた。

次に、該混合物は、ヨウ素の色が消滅するまで80で攪拌され、その後、該混合物は120に加熱され、そして70ミリリットルのクロロベンゼンが2時間で加えられ、その後、攪拌が120で更に4時間続けられた。攪拌が停止され、そして固体物質は30分間静置された。上澄がデカンテーションすることにより取り除かれた。沈殿物は、60のn-ヘプタン(250ミリリットル)を使用して4回すすがれた。反応生成物IIが、ヘプタン中に懸濁して得られた。

30

##### 触媒の調製

反応生成物IIとして上記の反応において得られた反応生成物IIを使用して、触媒が実施例Iにおいて述べられたようにして調製された。

##### プロピレンの重合

上記において述べられたようにして調製された触媒を使用して、プロピレンが実施例Iにおいて述べられたようにして重合された。

40

表1：重合の結果

表 1

実施例	CY		APP	II	BD	d50	スパン
	触媒1g当り のPPのkg	Ti1g当り のPPのkg	(重量%)	(重量%)	(kg/m <sup>3</sup> )	( $\mu$ m)	(d90-d10)/ d50
1	6.8	309	1.0	98.4	0.42	250	0.5
2	15.1	686	1.0	97.8	0.42	325	0.5
3	6.4	246	0.9	97.2	0.36	950	1.5
4	8.1	289	1.2	97.8	0.37	1180	1.4
5	7.2	257	-	96.1	0.37	1160	1.4
A	4.8	267	1.6	97.2	0.32	280	1.8
B	6.7	279	1.0	98.5	0.41	260	0.5
C	4.1	227	1.4	96.8	0.38	425	3.3

測定方法：

- 触媒収量 (CY) は、触媒の1グラム当り又はTiの1グラム当りの得られたプロピレンパウダー (PP) のキログラム数である。

- アタクチックポリプロピレン (APP) の重量パーセントは次のようにして決定された。即ち、

ポリプロピレンパウダー (xグラム) 及びヘキサンを分離することで得られた濾液 (yミリリットル) の250ミリリットルが、水蒸気浴上で乾燥され、そして次いで60において真空で乾燥された。

それはzグラムのAPPをもたらした。

APPの全量 (qグラム) は  $(y / 250) * z$  である。

APPの重量パーセントは  $(q / (q + x)) * 100\%$  である。

- ポリプロピレンパウダーのアイソタクチック性指数 (II) は次のようにして決定された。即ち、5グラムのポリプロピレンパウダーが、ソクスレー抽出器においてn-ヘプタンにより4時間抽出された。沸騰n-ヘプタンに溶解しないポリプロピレンパウダーの重量パーセントが、アイソタクチック性指数である。

- ポリプロピレンパウダーのかさ密度 (BD) は、ASTM D 1895に従って測定された。

- d50及びスパンは、ASTM D 1921、方法Aに従って測定された。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 セルゲーエフ,セルゲイ アンドレーヴィッチ  
ロシア国,630128,ノボシビルスク,ユー1.ポレヴァヤ 6-63

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開昭53-146292(JP,A)  
特開昭63-264607(JP,A)

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