

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3817552号

(P3817552)

(45) 発行日 平成18年9月6日(2006.9.6)

(24) 登録日 平成18年6月16日(2006.6.16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 4/658 (2006.01)

C O 8 F 4/658

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-556452 (P2003-556452)
 (86) (22) 出願日 平成14年12月17日(2002.12.17)
 (65) 公表番号 特表2005-513254 (P2005-513254A)
 (43) 公表日 平成17年5月12日(2005.5.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2002/002378
 (87) 国際公開番号 W02003/055922
 (87) 国際公開日 平成15年7月10日(2003.7.10)
 審査請求日 平成15年6月3日(2003.6.3)
 (31) 優先権主張番号 10-2001-0085072
 (32) 優先日 平成13年12月26日(2001.12.26)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 501411813
 サムソン ジェネラル ケミカルズ カン
 パニー リミテッド
 大韓民国, チュンナム・プロヴィンス 3
 5 6 - 8 7 0, ソサンーシ, デサンーウッ
 プ, ドッゴッーリ, サン2 2 2 - 2
 (74) 代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
 (74) 代理人 100091214
 弁理士 大貫 進介
 (74) 代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン重合及び共重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン重合及び共重合方法であって、前活性化された固体チタニウム触媒及び周期律表Ⅱ族又はⅢ族金属の有機金属化合物の存在下、行われる方法であって、

前記前活性化チタニウム触媒が：

(i) ハロゲン化マグネシウム化合物とアルコールを接触反応させてマグネシウム化合物溶液を調製し；

(ii) ステップ(i)で調製されたマグネシウム化合物溶液に、少なくとも一つのヒドロキシ基を含むエステル化合物及び一般式 $R_n Si(OR)_{4-n}$ (ここで、Rは、炭素数が1～12である炭化水素基、及びnは1～3の整数である)で表示される、少なく

とも一つのアルコキシ基を有するシリコン化合物を反応させ；

(iii) ステップ(ii)で調製されたマグネシウム化合物溶液に、一般式 $Ti(OR)_a X_{4-a}$ (ここで、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子、及びaは0～4の整数である)で表示されるチタニウム化合物及びハロアルカン化合物の混合物を反応させ、固形チタニウム触媒を調製し；

(iv) 前記固形チタニウム触媒を、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプレニルアルミニウム、又は、これらの混合物で前活性化させる各段階によって調製されることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記(iii)方法で得た前記固形チタニウム触媒を、チタニウム化合物と少なくとも

10

20

1 回以上反応させることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレン重合及び共重合方法。

【請求項 3】

少なくとも一つの水酸基を含む前記エステル化合物が、少なくとも一つの水酸基を持つ不飽和脂肪酸エステル；少なくとも一つの水酸基を含む脂肪族モノエステル又はポリエステル；少なくとも一つの水酸基を含む芳香族エステル；若しくは少なくとも一つの水酸基を含む脂環族エステルであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のエチレン重合及び共重合方法。

【請求項 4】

少なくとも一つのアルコキシ基を有する前記シリコン化合物が、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフエニルジメトキシシラン、メチルフエニルメトキシシラン、ジフエニルエトキシシラン、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、エチルシリカート、ブチルシリカート及びメチルトリアリルオキシシランからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレン重合及び共重合方法。

10

【請求項 5】

前記チタニウム化合物が、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 、 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ 、 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、又は $Ti(OC_4H_9)_4$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレン重合及び共重合方法。

20

【請求項 6】

前記ハロアルカン化合物が、少なくとも一つのハロゲンを含み、炭素数 1 ないし 20 であり、又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のエチレン重合及び共重合方法。

【請求項 7】

前記ハロアルカン化合物が、モノクロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、モノクロロエタン、1、2 - ジクロロエタン、モノクロロプロパン、モノクロロブタン、モノクロロ - s - ブタン、モノクロロ - t - ブタン、モノクロロシクロヘキサン、クロロベンゼン、モノプロモメタン、モノプロモプロパン、モノプロモブタン、又はモノヨードメタンであることを特徴とする請求項 6 に記載のエチレン重合及び共重合方法。

30

【請求項 8】

前記周期律表 II 族または III 族金属の有機金属化合物が、 MR_n の一般式で表示され、M が周期律表 II 族又は III A 族金属成分であり、R が炭素数 1 ないし 20 のアルキル基であり、及び n が金属成分の原子価であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のエチレン重合及び共重合方法。

40

【請求項 9】

前記金属が、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、又はガリウムであり、前記アルキル基が、メチル、エチル、ブチル、ヘキシル、オクチル、又はデシルであることを特徴とする請求項 8 に記載のエチレン重合及び共重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は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を前活性化して利用するエチレン重合又は共重合方法に関するものである。

【0002】

50

(背景技術)

マグネシウムを含むエチレン重合及び共重合用触媒は非常に高い触媒活性と重合体のかさ密度を与えるものと知られており、液相及び気相重合用としても適合なものと知られている。エチレン液相重合はバルクエチレンやイソペンタン及びヘキサンのような溶媒内で行われる重合工程である。これに使用される触媒の活性の程度、重合体のかさ密度又は媒質溶媒に溶ける低分子量含量等が工程適用性を判断するとき考慮される触媒の重要な特性である。そして、重合体の分子量分布は触媒自体の特性と製造条件に依存するものでありスラリー又は、気相の単一反応器でチーグラ-ナッタ (Ziegler-Natta) 型の触媒によって重合された高分子は一般的に狭い分子量分布を有するようになる。このような分子構造の特性は加工性が劣り、熔融状態における剛性に限界を誘発し、加工時、形態変更及び縮小、パリソン垂れ現象等を表すようになる。又、熔融状態における高い機械的抵抗を要求する大口径パイプ、大形ブローモールドイング製品等には適用するのが難しい。製造する高分子の分子量を高めるようになると、引張強度が高くなる長所があるが、加工性が劣り、加工時、割けられた隙間が生じる等の問題点が発生する。この問題点を克服するためには、分子量を高めながら、分子量分布を広めるのが分子構造デザインの観点から引張強度を高く保持しながら、優れた加工性を表すことができるため、理想的な方法といえることができる。

10

【0003】

マグネシウムを含み、チタニウムに基づいた多くのオレフィン重合用触媒及び触媒の製造方法が報告されてきた。特に、重合体のかさ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、つまり、炭化水素溶媒存在下でマグネシウム化合物をアルコール、アミン、環状エーテル又は有機カルボン酸のような電子供与体と反応させマグネシウム溶液を得る方法、が知られている。アルコールを使用した場合は、米国特許第3、642、746号、第4、336、360号、第4、330、649号及び第5、106、807号に言及されている。そして、該液相マグネシウム溶液を四塩化チタニウムのようなハロゲン化合物と反応させマグネシウム担持触媒を製造する方法が良く知られている。さらに、エステル化合物を使って、重合化反応活性や高分子の持つ分子量を調節するいくつかの試みがなされている。このような触媒は重合体の高いかさ密度を提供するが、触媒の活性の面や水素反応性の面で改善されるべき点がある。環状エーテルであるテトラヒドロフランはマグネシウム化合物の溶媒として米国特許第4、477、639号及び第4、518、706号に利用されている。

20

30

【0004】

米国特許第4、847、227号、第4、816、433号、第4、829、037号、第4、970、186号及び第5、130、284号はジアルキルフタレート及びフタロイルクロライドのような電子供与体を塩化チタニウム化合物と反応させ、重合反応活性が優れ、重合体のかさ密度向上を可能にするオレフィン重合用触媒の製造方法を報告している。

【0005】

米国特許第5、459、116号では少なくとも一つのヒドロキシ基を有するエステル類を電子供与体として含むマグネシウム溶液とチタニウム化合物を接触反応させ担持チタニウム固体触媒を製造する方法を報告している。上記方法を利用して、高い重合反応活性を持ち、高いかさ密度を持つ重合体を与える、触媒を得ることができるが、改善すべき余地がある。

40

【0006】

米国特許第3,899,477号でチタニウムハライド、バナジウムハライド及び有機アルミニウム化合物を共に使用した触媒に対して明らかにした。重合する前に該触媒にアルキルアルミニウムセスキエトキシドとトリアルキルアルミニウムを処理すると、広い分子量分布を有する重合体を製造することができる。しかし、本先行技術は触媒製造過程が複雑であるという短所があり、チタニウムとバナジウムの水素反応性、単量体及び共単量体に対する反応性が相異なることに因り、重合工程条件の制御が難しい。

【0007】

50

前述に示したとおり、通常的なチーグラナッタ型の触媒を用い、高い触媒活性を表し、高いかさ密度を持つ重合体を得たまま、広い分子量分布の重合体を製造することは非常に難しい。さらに通常的な技術は、触媒の調製工程が複雑であるという問題、及び重合反応工程の制御が容易でないという問題を持っている。従って、エチレン重合体の用途拡大、並びに加工性及び物性等を向上させるためには分子量分布の制御する方法が要求されている。

【 0 0 0 8 】

【 特 許 文 献 1 】

米国特許第3、642、746号

【 特 許 文 献 2 】

米国特許第4、336、360号

【 特 許 文 献 3 】

米国特許第4、330、649号

【 特 許 文 献 4 】

米国特許第5、106、807号

【 特 許 文 献 5 】

米国特許第4、477、639号

【 特 許 文 献 6 】

米国特許第4、518、706号

【 特 許 文 献 7 】

米国特許第4、847、227号

【 特 許 文 献 8 】

米国特許第4、816、433号

【 特 許 文 献 9 】

米国特許第4、829、037号

【 特 許 文 献 1 0 】

米国特許第4、970、186号

【 特 許 文 献 1 1 】

米国特許第5、130、284号

【 特 許 文 献 1 2 】

米国特許第5、459、116号

【 特 許 文 献 1 3 】

米国特許第3,899,477号

【 0 0 0 9 】

(発 明 の 開 示)

本発明の目的は、触媒活性が高い触媒を使用して、かさ密度が高く、分子量分布が広い重合体を提供することができるエチレン重合及び共重合方法を提供することである。

【 0 0 1 0 】

(発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態)

本発明のエチレン重合及び共重合方法は、前活性化された固体チタニウム触媒及び周期律表上のII族又はIII族金属の有機金属化合物の存在下で行われる。本発明で使用される前活性化された固体チタニウム触媒は次のステップで構成される工程によって調製される。

【 0 0 1 1 】

(i) ハロゲン化マグネシウム化合物とアルコ - ルを接触反応させマグネシウム溶液を調製するステップ ;

(ii) ステップ(i)で調製されたマグネシウム化合物溶液に、少なくとも一つのヒドロキシ基を持つエステル化合物と少なくとも一つのアルコキシ基を有するシリコン化合物を反応させるステップ ;

(iii) ステップ(ii)で製造されたマグネシウム化合物溶液にチタニウム化合物とハロアルカン化合物の混合物を反応させ固形のチタニウム触媒を得るステップ ;

10

20

30

40

50

(iv) 固形のチタニウム触媒をジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソブレンアルミニウム、または、これらの混合物で前活性化させるステップ。

【0012】

本発明のエチレン重合及び共重合方法に使用される前活性化された固体錯物チタニウム触媒は、(iv)ステップで前活性化される前に、前記(iii)ステップで得た固形のチタニウム触媒成分をチタニウム化合物と最少1回以上反応させるステップにて反応させることができる。

【0013】

本発明に使われるハロゲン化マグネシウム化合物の種類に含まれるのは、ジハロゲン化マグネシウム類として、塩化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウム及び臭化マグネシウムであり；ハロゲン化アルキルマグネシウムとして、ハロゲン化メチルマグネシウム、ハロゲン化エチルマグネシウム、ハロゲン化プロピルマグネシウム、ハロゲン化ブチルマグネシウム、ハロゲン化イソブチルマグネシウム、ハロゲン化ヘキシルマグネシウム、ハロゲン化アミルマグネシウム；ハロゲン化アルコキシマグネシウムとして、ハロゲン化メトキシマグネシウム、ハロゲン化エトキシマグネシウム、ハロゲン化イソプロポキシマグネシウム、ハロゲン化ブトキシマグネシウム、及びオクトキシマグネシウムハライド；ハロゲン化アリルオキシマグネシウムとして、フェノキシマグネシウムハライド及びメチルフェノキシマグネシウムハライドなどである。前記ハロゲン化マグネシウムのうち、2個以上が混合物として使用されても構わない。又、前記マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物として使用されても効果的である。

【0014】

上で列挙した化合物は、簡単な化学式で表すことができるが、或る場合にはマグネシウム化合物の製造方法によって簡単な式で表すことができない場合がある。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なすことができる。例えば、次に示す化合物は、本発明に使用し得る：ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、エステルまたはアルコール等を、マグネシウム化合物と反応させて得た化合物；ハロシラン、五塩化りん又は塩化チオニルの存在下、アルコール、フェノール又はエーテルをマグネシウム金属と反応させて得た化合物も本発明に使用し得る。好ましいマグネシウム化合物はハロゲン化マグネシウム、特に、塩化マグネシウム、アルキルマグネシウムクロリドで、好ましくは C_1 ないし C_{10} のアルキル基を有するアルキルマグネシウムクロリド、アルコキシマグネシウムクロリドで、好ましくは C_1 ないし C_{10} のアルコキシを有するアルコキシマグネシウムクロリド、及び、アリルオキシマグネシウムクロリドで、好ましくは C_6 ないし C_{20} のアリルオキシを有するアリルオキシマグネシウムクロリドがよい。

【0015】

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非存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。これに使用される炭化水素溶媒の種類には、脂肪族炭化水素類として、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン及びケロシン；脂環族炭化水素類として、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン；芳香族炭化水素類として、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン及びシメン；ハロゲン化炭化水素類として、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、四塩化炭素及びクロロベンゼンが含まれる。

【0016】

ハロゲン化マグネシウム化合物がマグネシウム化合物溶液に転換される時、好ましくは、前述の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含まれるのは、炭素数1乃至20のもので、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及びクミルアルコール含まれ、好ましいアルコールは1ないし12個の炭素原子を

10

20

30

40

50

含むアルコールがよい。望む触媒の平均サイズ及び粒子分布度は、アルコールの種類、全体量、マグネシウム化合物の種類、又は、マグネシウムとアルコールの比等に従って変わるが、マグネシウム溶液を得るためには、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モルないし20モル、さらに好ましくは、約2.0モルないし10モルがよい。

【0017】

マグネシウム化合物溶液の製造の時、マグネシウム化合物とアルコールの反応は、炭化水素溶媒中に行なうのが好ましく、反応温度はアルコールの種類及び量によって異なるが、少なくとも約-25℃、好ましくは、-10乃至200℃、さらに好ましくは、約0℃ないし150℃である。反応時間は、約15分ないし5時間、好ましくは約30分ないし4時間である。

10

【0018】

本発明で使用された電子供与体の中、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、少なくとも一つのヒドロキシ基を含む不飽和脂肪酸エステル類として、2-ヒドロキシエチルアクリラート、2-ヒドロキシエチルメタクリラート、2-ヒドロキシプロピルアクリラート、2-ヒドロキシプロピルメタクリラート、4-ヒドロキシブチルアクリラート及びペンタエリスリトールトリアクリラート；少なくとも一つ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類として、2-ヒドロキシエチルアセタート、メチル3-ヒドロキシブチラート、エチル3-ヒドロキシブチラート、メチル2-ヒドロキシイソブチラート、エチル2-ヒドロキシイソブチラート、メチル-3-ヒドロキシ-2-メチルプロピオナート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオナート、エチル-6-ヒドロキシヘキサノアート、*t*-ブチル-2-ヒドロキシイソブチラート、ジエチル-3-ヒドロキシグルタラート、エチルラクタート、イソプロピルラクタート、ブチルイソブチルラクタート、イソブチルラクタート、エチルマンデルラート、ジメチルエチルタルトラート、エチルタルトラート、ジブチルタルトラート、ジエチルシトラート、トリエチルシトラート、エチル2-ヒドロキシカプロアート、及びジエチルビス-(ヒドロキシメチル)マロナート；少なくとも一つのヒドロキシ基を含む芳香族エステル類として、2-ヒドロキシエチルベンゾアート、2-ヒドロキシエチルサリチアート、メチル4-(ヒドロキシメチル)ベンゾアート、メチル4-ヒドロキシベンゾアート、エチル3-ヒドロキシベンゾアート、4-メチルサリチラート、エチルサリチラート、フェニルサリチラート、プロピル4-ヒドロキシベンゾアート、フェニル3-ヒドロキシナフタノアート、モノエチレングリコールモノベンゾアート、ジエチレングリコールモノベンゾアート、及びトリエチレングリコールモノベンゾアート；又はヒドロキシブチルラク톤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。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ないし5モルであり、好ましくは1モル当たり0.01ないし2モルが適当である。

20

30

【0019】

本発明で他の電子供与体として使用される少なくとも一つのアルコキシ基を有するシリコン化合物としては、 $R_n Si(OR)_{4-n}$ (ここで、Rは炭素数が1ないし12である炭化水素、nは1から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、ジフェニルメトキシシラン、メチルフエニルメトキシシラン、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、エチルシリカート、ブチルシリカート及びメチルトリアリルオキシシラン等の化合物を使用することができる。これらの量は、マグネシウム1モル当たり0.05ないし3モルが好ましく、さらに好ましくは、0.1ないし2モルである。

40

【0020】

液相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との接触反応温度は0℃ないし100℃が適当であり、10℃ないし70℃

50

がさらに好ましい。

【0021】

マグネシウム化合物溶液は一般式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ (Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子、aは0ないし4の整数)で表わされる液体状態のチタニウム化合物とハロアルカン化合物の混合物とを反応させ触媒粒子を再結晶させる。一般式のうち、Rは、好ましくは、炭素原子1ないし10個のアルキル基を指す。一般式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ を満足するチタニウム化合物の種類には、四ハロゲン化チタニウム類として、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 及び TiI_4 ；三八ロゲン化アルコキシチタニウム類として、 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 及び $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ ；ジハロゲン化アルコキシチタニウム類として、 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 及び $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ；テトラアルコキシチタニウム類として、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、及び $Ti(OC_4H_9)_4$ が含まれる。又、前記したチタニウム化合物の混合物も本発明に使用され得る。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。

10

【0022】

ハロアルカン化合物は、少なくとも一つのハロゲンを含む1ないし20個の炭素原子を有する化合物であり、これらの混合物も使用することができる。ハロアルカン化合物の例としては、モノクロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、モノクロロエタン、1、2-ジクロロエタン、モノクロロプロパン、モノクロロブタン、モノクロロ-s-ブタン、モノクロロ-t-ブタン、モノクロロシクロヘキサン、クロロベンゼン、モノブロモメタン、モノブロモプロパン、モノブロモブタン、及びモノヨードメタン等がある。好ましいハロアルカン化合物はクロロアルカン化合物である。

20

【0023】

マグネシウム化合物溶液を再結晶させるのに使用するチタニウム化合物とハロアルカ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ないし200モルが適当であり、好ましくは、0.1モルないし100モルであり、さらに好ましくは0.2モルないし80モルである。チタニウム化合物とハロアルカン化合物の混合比はモル比で0.05ないし0.95が適当であり、さらに好ましくは0.1ないし0.8である。マグネシウム化合物溶液を、チタニウム化合物及びハロアルカン化合物の混合物と反応させる場合、反応条件によって再結晶化された固体成分の形、サイズは大きく変わる。従って、マグネシウム化合物溶液とチタニウム化合物及びハロアルカン化合物の混合物とで行う反応は十分に低い温度で行い、固体成分を生成させるのがよい。好ましくは、-70 ないし70 で接触反応を実施するのがよく、さらに好ましくは、-50 ないし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 ないし150 で0.5時間ないし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。このとき使用するチタニウム化合物はチタニウムハライド及びアルコキシ官能基の炭素数が1ないし20であるハロゲン化アルコキシチタニウムが有利である。場合によってはこれらの混合物も使用することができる。これらのうち、好ましくは、チタニウムハライドとアルコキシ官能基の炭素数が1ないし8であるハロゲン化アルコキシチタニウムが適切であり、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。

40

【0025】

前記の過程を通じて調製された固体チタニウム触媒成分は、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソプレニルアルミニウム又はこれらの混合物との接触反応を通じて前活性化させる。

【0026】

これらの有機アルミニウム化合物は触媒チタニウム化合物1モル当たり0.05モル乃至50.0モルの量を使用するのが好ましく、さらに好ましくはチタニウム化合物1モル当たり0.1モル乃至10.0モルの割合で注入するのがよい。反応温度は好ましくは-50 乃至50 、さらに好ましくは-20 乃至30 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0 乃至150 で0.5時間乃至7時間反応させる。

50

【0027】

本発明で固体錯物チタニウム触媒成分(a)は重合反応に成分として使用される前にエチレン又は 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とエチレン又は 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重合体の形状を良くするのに助けを与える。前重合後の重合体/触媒の重量比は大概0.1:1ないし20:1である。

【0028】

本発明のエチレン重合及び共重合方法は、前記(a)前活性化された固体チタニウム触媒及び(b)周期率表II族又はIIIA族有機金属化合物から構成された触媒系を使用して行う。特に、前記触媒(a)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-ペンテン及び1-ヘキセンのような炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合に有用に使用される。

【0029】

本発明で有益な有機金属化合物(b)は MR_n の一般式で表示することができるが、ここでMは周期律表II族又はIIIA族金属類であり、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ボロン、アルミニウム及びガリウムであり、Rは、メチル、エチル、ブチル、ヘキシル、オクチル及びデシルのような炭素数1ないし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及びトリイソブチルアルミニウムのような炭素数1ないし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及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有する有機アルミニウム化合物が使用され得る。

【0030】

重合反応は、気相重合により、有機溶媒非存在下バルク重合により、又は有機溶媒存在下で液状スラリー重合方法により可能である。これらの重合法は酸素、水及び触媒毒として作用し得るその他の化合物の不在下で行われる。液状スラリー重合の場合に、好ましい固体チタニウム触媒(a)の重合反応系上の濃度は、溶剤1Lに対して触媒中のチタニウム原子を基準で約0.001ないし5ミリモル、好ましくは、約0.001ないし0.5ミリモルである。溶剤としては、アルカン類として、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン；芳香族アルキルとしてトルエン、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-プロピルベンゼン及びジエチルベンゼン；芳香族ハロゲン化物として、クロロベンゼン、クロロナフタレン及びo-ジクロロベンゼン；及びこれらの混合物が有益である。気相重合の場合、固体チタニウム触媒(a)の量は、重合反応溶量1Lに対して触媒中のチタニウム原子を基準で約0.001ないし5ミリモル、好ましくは約0.001ないし1.0ミリモル、さらに好ましくは、約0.01ないし0.5ミリモルにするのがよい。有機金属化合物(b)の好ましい濃度は、有機金属化合物原子で換算して触媒(a)中、チタニウム原子のモル当たり約1ないし2、000モルであり、さらに好ましくは約5ないし500モルが有益である。

【0031】

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ないし200℃が適当であり、さらに好ましくは20ないし95℃がよい。重合時の単量体の圧力は大気圧ないし100気圧が適切であり、さらに好ましくは、2ないし50気圧の圧力が適当である。

【0032】

本発明で重合物の分子量は、この分野で通常的に広く知られた溶融指数(ASTM D 1238)で表す。溶融指数は一般的に分子量が小さい程その値が大きく表れる。そして、重合体の分子量分布はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定して得、この測定方法はこの分野

10

20

30

40

50

で通常的に知られた方法を使用した。

【0033】

本発明の重合方法で得られた生成物は固体のエチレン単独重合体又はエチレンと α -オレフィンの共重合体であり、重合体の収率も十分に高いので、触媒残渣の除去を必要とせず、優れたかさ密度と流動性を有する。

【0034】

以下、本発明を実施例及び比較例を通じてより詳しく説明する。しかし、これらの実施例は本発明を例示的に説明するためのものであって本発明の範囲がこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0035】

10

(実施例及び比較例)

(実施例1)

触媒の製造

固定錯物チタニウム触媒成分は次の3段階の過程を通じて製造された。

(i)段階：マグネシウム溶液の調製

窒素置換された、機械式攪拌機が設けられた1.0 L 反応器に、 $MgCl_2$ 19.0 g、及びデカン 400 mlを入れ、700 rpmで攪拌した。2-エチルヘキサノール120 mlを投入した後、温度を120 に上げた後、3時間反応させた。反応後に得られた均一溶液を室温(25)に冷却した。

【0036】

20

(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ラン化合物の接触反応

室温に冷却した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1.2 mlとエチルシリケート12.0 mlを添加して1時間反応させた。

【0037】

(iii)段階：チタニウム化合物とハロアルカン化合物の混合物の処理及びチタニウム化合物の反応

前記溶液を15 にし、四塩化チタニウム40 mlと四塩化メタン40 mlの混合溶液を1時間かけて滴下した。滴下が完了した後反応器の温度を70 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た後、残りの固体層にデカン150mlと四塩化チタニウム1 50 mlを連続的に加え、温度を90 に上昇させた後、2時間保持した。反応後、反応器を室温に冷却し、未反応の遊離四塩化チタニウムが除去されるまでヘキサン400 mlを注入して洗浄した。調製された固体触媒のチタニウム含量は4.6%であった。

30

【0038】

(前活性化)

調製された固体チタニウム触媒を、チタニウム原子を基準にして6 mmol/lになるように200 mlのヘキサンスラリーに分割した。固体チタニウム触媒ヘキサンスラリー溶液の温度を0 に下げ、攪拌させながら1 Mジエチルアルミニウムクロリド3.0 mlを徐々に注入した。注入が完了された後に溶液温度を20 に上昇させ、5時間攪拌させ固体チタニウム触媒成分を前活性化させた。5時間経過後には攪拌を終え、-10 で保管した。

40

【0039】

(重合)

容量2 Lの高圧反応器をオープンにて乾燥した後、熱い状態で組立てた。窒素と真空を交代に3回操作して反応器内を窒素置換し、n-ヘキサン1,000 mlを反応器に注入した後、トリイソブチルアルミニウム1 mmolと固体触媒をチタニウム原子基準で0.03mmolを注入し、水素1,000 mlを注入した。700rpmで攪拌させながら反応器の温度を80 に上げ、エチレン圧力を80 psiに調整した後、1時間重合を実施した。重合が終わった後、反応器の温度を室温に下げ、重合物に過量のエタノール溶液を加えた。生成された重合体は分離回収し、50 の真空オープンで最少限6時間乾燥して白色粉末のポリエチレンを得た。

【0040】

50

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量(kg)比で計算した。重合結果は重合体のかさ密度(g/ml)、溶融指数(g/10分)及び分子量分布(Mw/Mn)と共に表1に示した。

【0041】

(実施例2)

実施例1の前活性化過程で1 Mジエチルアルミニウムクロリド3.0 mlを1 Mエチルアルミニウムクロリド3.0 mlに変えて前活性化を実施した。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は表1に表した。

【0042】

(実施例3)

実施例1の前活性化過程で1 Mジエチルアルミニウムクロリド3.0 mlを1 Mエチルアルミニウムセスキクロリド3.0 mlに変えて前活性化を実施した。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は表1に表した。

【0043】

(実施例4)

実施例1の前活性化過程で1 Mジエチルアルミニウムクロリド3.0 mlを1 Mイソプレニルアルミニウム3.0 mlに変えて前活性化を実施した。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は表1に表した。

【0044】

(実施例5)

実施例1の前活性化過程で1 Mジエチルアルミニウムクロリド3.0 mlを1 Mエチルアルミニウムセスキクロリド6.0 mlに変えて前活性化を実施した。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は表1に表した。

【0045】

(実施例6)

実施例1の前活性化過程で1 Mジエチルアルミニウムクロリド3.0 mlを1 Mエチルアルミニウムセスキクロリド7.5 mlに変えて前活性化を実施した。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は表1に表した。

【0046】

(実施例7)

実施例1の前活性化過程で1 Mジエチルアルミニウムクロリド3.0 mlを1 Mエチルアルミニウムジクロリド1.5 ml及び1 Mエチルアルミニウムセスキクロリド1.5 mlに変えて前活性化を実施した。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は表1に表した。

【0047】

(実施例8)

実施例1の前活性化過程で1 Mジエチルアルミニウムクロリド3.0 mlを1 Mイソプレニルアルミニウム1.5 ml及び1 Mエチルアルミニウムセスキクロリド1.5 mlに変えて前活性化を実施した。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は表1に表した。

【0048】

(比較例1)

実施例1の前活性化を実施せず、重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は表1に表した。

【0049】

(比較例2)

実施例1の前活性化を実施せず、重合反応は実施例1の条件でトリイソブチルアルミニウム1 mmolの代わりにトリエチルアルミニウム1 mmolを使用して実施し、その結果は表1に表した。

【0050】

【表1】

10

20

30

40

表 1. 重合結果

実施例	活性 (kg PE/g 触媒)	高密度 (g/ml)	溶融指数 (g/10min)	分子量分布 (Mw/Mn)
1	5.6	0.39	2.7	8.3
2	5.4	0.39	2.6	8.4
3	6.1	0.37	2.9	7.6
4	6.2	0.38	2.4	8.9
5	6.1	0.38	2.6	7.9
6	5.8	0.37	2.7	8.1
7	6.3	0.38	2.2	8.4
8	6.3	0.39	2.6	8.6
比較例 1	5.8	0.23	2.4	7.2
比較例 2	4.3	0.37	2.2	6.7

10

(産業上の利用可能性)

本発明の方法によると、重合体のかさ密度が高いながら広い分子量分布を有するエチレン重合体及び共重合体を提供することができる。又、触媒の活性が高く、重合工程が簡単である。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヤン, チュン - ビョン
大韓民国, テジョン市 305 - 390, ユソン - ク, ジョンミン - ドン, セジョン・アパートメント111 - 208号(番地なし)
- (72)発明者 リー, ヨン - ボク
大韓民国, チュンチョンナム・プロヴィンス 356 - 873, ソサン市, デサン - ウップ, デサン・リ, スンファ - センファルクワン235号(番地なし)
- (72)発明者 キム, サン - ヨル
大韓民国, キョンギ - ド 463 - 480, ソンナム市, プンダン - ク, クムコク - ドン, チョンソルマウル・アパートメント301 - 1401号(番地なし)
- (72)発明者 キム, ウォン - ヨン
大韓民国, テジョン市 305 - 390, ユソン - ク, ジョンミン - ドン, セジョン・アパートメント101 - 1306号(番地なし)

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開2000 - 204112(JP, A)
特表2003 - 501496(JP, A)
特表2003 - 520286(JP, A)
特表2004 - 501239(JP, A)
特表2004 - 513990(JP, A)

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