

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-534724

(P2008-534724A)

(43) 公表日 平成20年8月28日(2008.8.28)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8F 10/02 (2006.01)		CO8F 10/02		4 J 1 0 0
CO8F 4/654 (2006.01)		CO8F 4/654		4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2008-503474 (P2008-503474) (86) (22) 出願日 平成18年3月15日 (2006.3.15) (85) 翻訳文提出日 平成19年12月3日 (2007.12.3) (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/060740 (87) 国際公開番号 W02006/103172 (87) 国際公開日 平成18年10月5日 (2006.10.5) (31) 優先権主張番号 05102480.0 (32) 優先日 平成17年3月30日 (2005.3.30) (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP) (31) 優先権主張番号 60/667, 269 (32) 優先日 平成17年4月1日 (2005.4.1) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 506126071 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ チエタ・ア・レスポンサビリタ・リミター タ イタリア国 20124 ミラノ, ヴィア ・ペルゴレシ 25 (74) 代理人 100089705 弁理士 社本 一夫 (74) 代理人 100140109 弁理士 小野 新次郎 (74) 代理人 100075270 弁理士 小林 泰 (74) 代理人 100080137 弁理士 千葉 昭男 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 結晶性エチレン (コ) ポリマーの製造法

(57) 【要約】

エチレンを、下記の触媒系の共存下で (共) 重合させることを含む結晶性エチレン (コ) ポリマーの製造法であって、当該触媒系は (a) Ti、Mg、ハロゲン、OR¹基 (式中、R¹はC₁~C₁₂炭化水素基、場合により、ヘテロ原子を含有してもよい) を含む固体触媒成分及び (b) 助触媒としてアルミニウムアルキル化合物を含み、OR¹/Tiモル比が少なくと0.5、チタンの量が当該固体触媒成分の総重量に関して、4重量%よりも高く、SS-NMRの特定パターンを示す、前記結晶性エチレン (コ) ポリマーの製造法。本方法は狭いMWDのエチレンポリマーを良好な収量で得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン単独又はエチレンとオレフィン $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (式中、R は水素若しくは 1 ~ 12 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である) との混合物を、下記の触媒系の共存下で重合させることを含む結晶性エチレン (コ) ポリマーの製造法であって、当該触媒系は

(a) Ti、Mg、ハロゲン、OR¹基 (式中、R¹は C₁ ~ C₁₂炭化水素基、場合により、ヘテロ原子を含有してもよい) を含む固体触媒成分及び

(b) 助触媒としてアルミニウムアルキル化合物を含み、

OR¹ / Ti モル比が少なくと 0.5、チタンの量が当該固体触媒成分の総重量に関して、4 重量% よりも高く、発明の詳細な説明に示す条件で記録した SS - NMR のパターンにおいて、範囲 60 ~ 75 (ppm) に最大を示す 1 以上のシグナル (A) 及び範囲 78 ~ 108 (ppm) で最大を示すシグナル B を示し、比率 I^A / I^B (ここで、I^A が範囲 60 ~ 75 ppm の最大を示すシグナルの積分値であり、I^B が範囲 78 ~ 108 ppm で最大を示すシグナルの積分値である) が 0.8 よりも高くなるような値である、前記結晶性エチレン (コ) ポリマーの製造法。

10

【請求項 2】

I^A / I^B が 1 よりも大きい、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

OR¹ / Ti モル比が 1 よりも大きい、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 4】

R¹ がアルキル基から選択される C₁ ~ C₈炭化水素基である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

チタンの量が、前記固体触媒成分の総重量に関して、5 重量% よりも高い、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

エチレン単独又はエチレンとオレフィン $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (式中、R は水素若しくは 1 ~ 12 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である) との混合物を、下記の触媒系の共存下で重合させることを含む結晶性エチレン (コ) ポリマーの製造法であって、当該触媒系は

30

(a) Ti、Mg、ハロゲン、OR¹基 (式中、R¹は C₁ ~ C₁₂炭化水素基、場合により、ヘテロ原子を含有してもよい) を含む固体触媒成分及び

(b) 助触媒としてアルミニウムアルキル化合物を含み、

OR¹ / Ti モル比が少なくと 0.5、チタンの量が当該固体触媒成分の総重量に関して、4 重量% よりも高く、前記固体触媒成分が少なくとも Ti - Cl 結合を有するチタン化合物を式 $\text{MgCl}_n(\text{OR}^1)_{2-n}$ (式中、n は 0.5 ~ 1.5 であり、R¹ は上記と同じ意義である) の触媒前駆体と反応させることにより得られる、前記結晶性エチレン (コ) ポリマーの製造法。

【請求項 7】

チタン化合物が、式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_p\text{Cl}_y$ (式中、R¹ は上記と同じ意義であり、p はチタンの価数であり、y は 1 ~ p の数である) を有する化合物である、請求項 6 に記載の方法。

40

【請求項 8】

触媒前駆体とチタン化合物とを反応させることにより得られ、チタンと触媒前駆体の OR¹ との間のモル比が 4 以下であるような量で使用される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

触媒前駆体とチタン化合物とを反応させることにより得られ、チタンと触媒前駆体の OR¹ との間のモル比が 4 よりも高いような量で使用され、反応温度が 100 よりも低い、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

50

不活性媒体中でエチレン単独の又はエチレンとオレフィン $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (式中、Rは水素若しくは1～12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である)との混合物のスラリー重合を行う、請求項1又は6に記載の結晶性エチレン(コ)ポリマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は結晶性エチレン(コ)ポリマー類の製造法に関し、当該製造法は、エチレン、場合により、エチレンと $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (式中、Rはアルキル、シクロアルキル又はアリール基であり、2～12個の炭素原子を有する)との混合物を、特定の比率の、Ti、Mg、ハロゲン、OR¹基を含む触媒の共存下で重合させることを含む。本発明の方法は、高収量、狭い分子量分布(Molecular Weight Distribution: MWD)を有し、ポリマー鎖の中に(in and among)良好なコモノマー分布を示すエチレン(コ)ポリマーを製造するのに適している。MWDは、レオロジー挙動(したがって、加工性)及び最終機械特性の双方に影響を与える点でエチレンポリマーの重要な特性である。特に、LLDPEの場合、狭いMWDのポリマーは、製造物品の変形及び収縮問題を可及的に少なくする点でフィルム及び射出成形に適している。エチレンポリマー類の分子量分布の広さは、メルトフロー比F/Eとして一般に表現され、当該メルトフロー比は21.6Kgの荷重により測定したメルトインデックス(メルトインデックスF)と2.16Kgの荷重で測定したメルトインデックス(メルトインデックスE)との間の比率である。メルトインデックスの測定は、ASTM D-1238に準拠し、190で行う。狭MWDを示すエチレン(コ)ポリマーを製造するための触媒成分は、欧州特許出願EP-A-553805に記載されている。Ti、Mg、ハロゲン、OR¹基を含む触媒は、OR/Tiの比が少なくとも0.5、多孔性(水銀ポロシティで測定)が0.35～0.7(これは、さらに特定の孔分布を示す)多孔度により特徴付けられる。この触媒はかなり長いプロセスにより得られ、このプロセスは約3モルのアルコールを有するMgCl₂-アルコールアダクトの製造を含み、まず、熱により中間アルコール含量まで脱アルコール処理をし、次いで、化学的に殆ど最終含量まで脱アルコール処理をする。こうして作成した多孔性前駆体を、次いで、ハロゲン化剤の共存下、場合により、還元剤の共存下でチタンアルコキシ化合物と反応させる。こうして得られた触媒は狭MWDを示すエチレン(コ)ポリマーを製造できるが、重合活性は低い。エチレンホモポリマーの製造のための重合プロセスはUSP 4, 220, 554にも記載されている。使用される触媒は大過剰のTiCl₄と一般式MgCl_n(OR)_{2-n}とを内部電子供与体化合物の存在下、高温(120)で反応させることにより得られる。しかし、最終触媒成分の水素応答は十分でなく、したがって、開示されているプロセスでは、大量すぎる分子量調節剤が、相対的に低分子量のエチレンポリマーを満足できる収量で製造するのには必要である。多峰性(mutimodal)エチレンポリマーを製造しなければならないときに、これは欠点である。

【0002】

EP 301 894では、Ti、Mg、ハロゲン、OR基(Rは脂肪族、芳香族又は脂環式炭化水素基である)を含み、Mg/Tiモル比が0.5～50であり、OR/Tiが1.5～5である触媒を非晶質エチレンコポリマー類の製造に使用されている。総ての実施例は非晶質コポリマー類及びターポリマー類の製造に向けられており、狭い分子量分布を示す結晶性エチレンポリマー類の製造に適している旨の記載はない。

【0003】

したがって、依然として、重合活性の良好なバランス、狭MWDを示すエチレンポリマー類を形成する能力、良好な水素応答及び高活性を示す触媒系を形成するのに適した触媒成分の必要性がある。

【0004】

出願人は、驚いたことに、固体NMR(solid state NMR: SS-NMR)により分析すると、特定のパターンにより特徴付けられる一定の触媒成分の使用を含む上記必要性を満足するプロセスを見出した。特に、結晶性エチレン(コ)ポリマー類の該製造法は、エチレン単

10

20

30

40

50

独又はオレフィン類 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (式中、Rは水素若しくは1～12個の炭素原子を持つヒドロカルビル基である)との混合物で、次に示す触媒系の存在下で重合させることを含む。当該触媒系は、(a) Ti、Mg、ハロゲンOR¹ (式中、R¹はC₁～C₁₂炭化水素基、場合により、ヘテロ原子を含有する)を含む固体触媒成分及び(b)助触媒としてアルミニウムアルキル化合物を含み、OR¹/Tiモル比が少なくとも0.5、チタンの量が当該固体触媒成分の総重量に関して、4重量%よりも高く、下記に示す条件で記録したSS-NMRのパターンにおいて、範囲60～75(ppm)に最大を示す1以上のシグナル(A)及び範囲78～108で最大を示すシグナルBを示し、比率I^A/I^B (I^Aが範囲60～75ppmの最大を示すシグナルの積分値であり、I^Bが範囲78～108ppmで最大を示すシグナルの積分値である)が0.8よりも高くなるような値である。

10

【0005】

好ましくは、比率I^A/I^Bは1よりも高く、より好ましくは、1～5の範囲である。通例、0.5～2のOR/Tiモル比に関連して、触媒成分の活性は、比率I^A/I^Bが1.5よりも高いときに特に高い。通例、2よりも高いOR/Tiモル比値の場合、水素応答は、比率I^A/I^Bが1～2のときに特に改善される。

【0006】

好適な態様では、チタンの量は、固体触媒成分の総重量に関して、5重量%よりも高く、好ましくは、6重量%よりも高い。

Ti、Mg、ハロゲンOR¹ (式中、R¹はC₁～C₁₂炭化水素基、場合により、ヘテロ原子を含有してもよい)を含む、本発明のプロセスで使用する触媒成分(a)で少なくとも4重量%のチタン原子を含むものは、得られる生成物のOR¹/Tiモル比が少なくとも0.5となるような条件で、少なくともTi-Cl結合を有するチタン化合物と式MgCl_n(OR¹)_{2-n} (式中nは0.5～1.5であり、R¹の意味は上記の通りである)の触媒前駆体とを反応させることにより得ることができるという事実により特徴付けられる。

20

【0007】

本発明の好適な実施態様では、R¹はアルキル基から選択されるC₁～C₈炭化水素である。そのうちの特に好適なものは、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、及びtert-ブチルである。

【0008】

さらに、前記OR¹/Tiモル比は、好ましくは、1よりも高く、非常に好ましくは、1.5よりも高く、特に2よりも高い。

30

少なくとも1つのTi-ハロゲン結合を含有するチタン化合物のうち、式Ti(OR¹)_{p-y}Cl_y (式中、R¹は上記と同じ意味であり、pはチタンの価数であり、yは1とpとの間の数である)を有するものが好適である。特に好適なものは、yが2～4の範囲のチタン化合物である。

【0009】

特に好適な触媒前駆体は、R¹がC₁～C₈炭化水素基の中から選択され、好ましくは、エチルであり、nは0.6～1.4、特に、0.7～1.3、特に0.8～1.2であるものである。当該触媒前駆体は、式Cl_mMgR_{2-m} (式中、mは0.5～1.5であり、Rは炭化水素基である)の有機金属化合物と適切なOR¹基源とによる交換反応により得ることができる。OR¹源は、例えば、R¹OHアルコール類又は、好ましくは、式(R¹O)_rSiR_{4-r} (式中、rは1～4であり、R¹は上記の通りである)の珪素化合物である。式Cl_mMgR_{2-m}の有機金属化合物は、当業界で一般的に知られているように、Mg金属と有機塩化物RC₁ (式中、Rは上記定義の通りである)とを、場合により適当なプロモーターの存在下で反応させることにより得ることができる。好ましくは、Cl_mMgR_{2-m}の形成及びさらにOR¹源との交換は一工程で起こる。この反応は、室温で液体である炭化水素のような液体不活性媒体中で行うことができる。普通、OR源との実質量の交換が起こると、触媒前駆体は沈殿し、容易に単離することができる。

40

【0010】

50

上述したように、少なくとも1つのTi-Cl結合を有するチタン化合物と触媒前駆体との反応は、反応生成物の最終OR¹/Tiモル比が、少なくとも0.5、そして、好ましくは、1よりも高いような反応条件で行うのが望ましい。同じ結果を得る数方法があるのは当業者の範囲内である。触媒前駆体に関して、ハロゲン化剤としてチタン化合物が作用することから、制限モル量のチタン化合物を使用することにより、又はハロゲン化活性を抑制するような条件を維持することにより、原則として、所望の最終モル比を得ることができる。

【0011】

好適な一実施態様では、チタン化合物（好ましくは、TiCl₄）と触媒前駆体のOR¹基との間のモル比が4以下であるような量で使用する、触媒前駆体とチタン化合物とを反応させることにより触媒成分を得る。好ましくは、前記モル比が3よりも低く、より好ましくは、当該モル比は0.1~2.5の範囲である。この実施態様では、反応温度は特に重要ではなく、室温から150までの温度、好ましくは40~120の範囲であることができる。チタン化合物（好ましくは、TiCl₄）の限られた量を鑑みると、反応温度で少なくとも液体である、不活性媒体中で反応を行うのが好ましい。好適な不活性媒体は脂肪族若しくは芳香族液状炭化水素（場合により、塩化物であることができる）、であり、中でも、3~20個の炭素原子を有するものである。特に好適なものは、プロパン、n-ブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン及びそれらの異性体である。前記炭化水素の二種以上の混合物を使用できる。但し、少なくとも、0.5の最終OR¹/Tiモル比を維持すれば、反応媒体は、TiCl₄よりも塩素化能力が劣っている塩素化化合物、例えば、SiCl₄、SnCl₄等も含むことができる。

【0012】

好適な一実施態様では、チタン化合物（好ましくは、TiCl₄）と触媒前駆体のOR¹基との間のモル比が4よりも高い量で使用する、触媒前駆体とチタン化合物とを反応させることにより触媒成分を得る。前記モル比は6よりも高く、さらには10よりも高くすることができる。この実施態様では、反応温度を100よりも低い値に、好ましくは、20~80に保つ。充分過剰の液状チタン化合物（好ましくは、TiCl₄）を使用するとき、液状チタン化合物がハロゲン化剤及び反応媒体として同時に作用するので、液状不活性媒体を省略できる。しかし、所望の場合、上で開示したような液状不活性媒体をこの実施態様でも使用できる。

【0013】

本発明の固体触媒成分は、当該成分と有機アルミニウム化合物とを公知の方法で反応させることにより、オレフィン重合用の触媒に変換する。

特に、本発明の目的は、オレフィンCH₂=CHR（式中、Rは水素又は1~12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である）の重合用触媒であり、当該触媒は、

- (a) 上述の固体触媒成分、
 - (b) アルキルアルミニウム化合物、及び、場合により、
 - (c) 外部電子供与体化合物
- の間の反応生成物を含む。

【0014】

アルキル-Al化合物は、例えば、トリメチルアルミニウム（TMA）、トリエチルアルミニウム（TEA）、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウムから選択することができる。アルキルアルミニウムハロゲン化物、特に、例えば、ジエチルアルミニウムクロリド（DEAC）、ジイソブチルアルミニウムクロリド、Al-セスキクロリド及びジメチルアルミニウム（DMAC）のようなアルキルアルミニウムクロリドも使用できる。好適な一定の場合、トリアルキルアルミニウムとアルキルアルミニウムハロゲン化物との混合物を使用することもできる。その中で、TEA及びDEAC間の混合物が特に好適である。

【0015】

外部電子供与体化合物は、固体触媒成分中に使用される E D と等しいか異なることができる。

上記成分 (a) ~ (c) は、別々に反応器に供給でき、重合条件下でそれらの活性を利用できる。

【 0 0 1 6 】

こうして形成された触媒系を主要重合プロセスに直接使用することができ、或いは、予備的重合できる。予備重合工程は、通常、主要重合プロセスが気相で行われるときに好適である。予備重合はオレフィン $C H_2 = C H R$ (ここで、R は H 又は $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基である) のいずれかを用いて行うことができる。特に、予備重合は、エチレン又はそれと 20 モル % までの一種以上の - オレフィンとの混合物を予備重合するのが特に好適であり、そして、約 0 . 1 g / g 固体成分 ~ 約 1 0 0 0 g / g 固体触媒成分のポリマー量を形成する。予備重合工程は液相又は気相中で 0 ~ 8 0 の温度、好ましくは 5 ~ 7 0 で行うことができる。予備重合工程は、連続重合プロセスの一部としてインラインで行うことができ又は回分式プロセスで別に行うことができる。触媒成分 1 g 当たり 0 . 5 ~ 2 0 g の一定量のポリマーを製造するために本発明の触媒とエチレンとの回分式予備重合は特に好適である。本発明の触媒を使用することができる気相プロセスの例が、W O 9 2 / 2 1 7 0 6 号、U S P 5 , 7 3 3 , 9 8 7 号及び W O 9 3 / 0 3 0 7 8 号に記載されている。これらのプロセスは、触媒成分の予備接触工程、予備重合工程及び流動床又は機械的攪拌床の 1 個の反応器又はそれ以上の一連の反応器における、気相重合工程を含む。特定の実施態様では、気相プロセスを下記の工程にしたがって適切に行うことができる。すな

(i) 式 $C H_2 = C H R$ (式中、R は H 又は $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基である) の 1 種以上のオレフィンを用いる予備重合であって、固体触媒成分 (a) 1 g 当たり約 0 . 1 ~ 約 1 0 0 0 g までの量のポリマーを形成する工程 ; 及び

(i i) 気相中で、エチレン、またはエチレンと式 $C H_2 = C H R$ (式中、R は H 又は $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基である) のオレフィンとの混合物を、流動床又は機械的攪拌床の 1 個の反応器又はそれ以上の一連の反応器中で工程 (i) から来る生成物の共存下で重合させる工程である。

【 0 0 1 7 】

しかし、本発明の触媒は、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン及びそれらの混合物のような不活性媒体中のスラリー重合に特に適している。

既に述べたように、本発明の触媒は、触媒活性、水素応答及び適切な M W D の所望のバランスを有する結晶性エチレンポリマーを製造するのに適している。特に、F / E 比が 3 5 よりも低く、中には 3 0 よりも低いことにより特徴付けられる非常に狭い分子量分布を得ることができる。エチレンを、プロピレン、ブテン - 1、ヘキセン - 1 及びオクテン - 1 から選択される、少量のコモノマーとしての - オレフィンと共に重合すると、非常に良好な品質を持つ 0 . 9 4 0 g / c m³ よりも低い密度を示す線状低密度ポリエチレンが得られ、キシレン可溶性画分の量及び鎖中のコモノマーの量双方の割合が低いことが示される。加えて、本発明の触媒は非常に良好な水素応答 (すなわち、重合系の分子量調節剤 (通常、水素) の与えられた含量に依存して低分子量ポリマーを生成する能力) を示す。この特徴は、2 峰性 (bimodal) 分子量分布のポリマーを連続重合工程で製造しなければならないときに特に有用である。この場合、少量の分子量調節剤で、そして結果として、より高い活性で、低分子量ポリマーが得られるので、良好な水素応答を持つ触媒を有することが適切である。

【 0 0 1 8 】

本発明の触媒を用いて製造できるその他のポリマーの非制限的例は、超低密度ポリエチレン (very-low-density: VLDPE; ultra-low-density: ULDPE 0 . 9 2 0 g / c m³ よりも低い密度で、0 . 8 8 0 g / c m³ まで) であり、エチレンと 3 ~ 1 2 個の炭素原子を有する一種以上の - オレフィンからなり、8 0 % よりも高いエチレンから誘導される単位のモル含量 ; 高密度エチレンポリマー (HDPE、0 . 9 4 0 g / c m³ よりも高い密度) であ

り、エチレンホモポリマー及びエチレンと3～12個の炭素原子を有するオレフィンとのコポリマーを含むものがある。下記の例は非制限的に本発明をさらに記載するために示す。

【0019】

特性化

下記の方法にしたがって特性を決定する。

メルトインデックス

A S T M D - 1 2 3 8 条件「E」(荷重2.16Kg)、「P」(荷重5.0Kg)及び「F」(荷重21.6Kg)に準拠して190で測定。

【0020】

キシレン中の可溶性画分

下記の方法にしたがって25におけるキシレンの溶解性を決定した。すなわち、約2.5gのポリマー及び250cm³のo-キシレンを、冷却器及び還流濃縮器を備え、窒素条件を維持した丸底フラスコ中に入れた。得られた混合物を135に加熱し、攪拌下、約60分間保持した。最終溶液を攪拌を続けながら25に冷却し、次いで、濾過した。次いで、窒素流中、140でろ液を蒸発させ、恒量に達した。キシレン可溶画分の含量を最初の2.5gの百分率として表した。

【0021】

コモノマー含量

1-ブテン又は - オレフィンを赤外スペクトルにより決定した。

有効密度: A S T M - D 1 5 0 5

熱分析:

示差走査熱量計DSC Perkin-Elmerを使用して熱量測定を行った。インジウム及びスズ標準品を用いて装置を校正した。メルトインデックス決定から得られた、秤量した試料(5～10mg)を、3分間で5のサーモスタットを備えた、アルミ製パン中に入れてシールし、20/分で200に加熱して、総ての結晶が完全に溶解するのに足る時間(5分)その温度を維持した。続いて、20/分の速度で-20に冷却した後、ピーク温度を結晶温度(Tc)と推定した。0に5分放置後、試料を20/分の速度で200に加熱した。この第2番目の加熱で、ピーク温度を溶融温度と(Tm)推定し、面積を広範囲溶融エンタルピー(global melting enthalpy)(H)と推定した。

【0022】

Mg、Tiの決定: 誘導結合プラズマ発光分光法(inductively coupled plasma emission spectroscopy: ICP)により行った。

C1の決定: 電位差滴定法(potentiometric titration)により行った。

【0023】

アルコキシド(ROHとして)の決定: 触媒の加水分解後にガスクロマトグラフィー分析により行った。

固体NMR分析: 固体¹³C-NMRスペクトルを、フーリエ変換モードにおいて50.32MHzで操作するBruker DPX-200で記録した。試料は、スピンス速度4KHzを使用する7mmZrO₂ローター中、室温で測定した。過渡現象を、再循環遅延が5秒、コンタクト時間が1ミリ秒の交差分極マジックアングルスピン法(cross polarization magic angle spinning technique: CP-MAS)を使用して蓄積した。すべてのNMR実験は全スペクトル幅にわたって完全脱カップリングを確実にするために十分な大きさのプロトン脱カップリング場を使用した。ローターを窒素雰囲気下で調製した。斜方晶相の結晶性ポリエチレンをテトラメチルシラン(TMS)から32.85ppmの外部標準として採用した。I_Aを60～75ppmの領域で最大を示すシグナルの積分として定義する。I_Bを78～108ppmの領域で最大を示すシグナルの積分として定義する。

【実施例】

【 0 0 2 4 】

総ての溶媒を、使用前、脱酸素化し、 LiAlH_4 上で乾燥し、窒素雰囲気下蒸留した。

TEAはトリス - エチル - アルミニウムであり、
TiBAはトリス - イソブチル - アルミニウムである。

【 0 0 2 5 】

前駆体の一般的製造

USP 4, 220, 554の実施例1に記載された通りにして前駆体の合成を行った。
 こうして得られた担体は下記の組成を有する。

Mg, 20.2 wt %

Cl, 29.8 wt %

EtO基 41.5 wt %

(実施例 1)

500 cm³四つ口丸底フラスコ中に、窒素をパージし、280 cm³のヘプタン及び17.7 g (147 mg、Mg)の上述で調製した担体を25 で導入した。次いで、同じ温度で、17 cm³ (0.154 モル)のTiCl₄を、攪拌下で加えた。温度を1時間で50 に上げ、2時間維持した。次いで、攪拌を止め、固体生成物を30分間沈静させ、上澄み液を吸い上げて除いた。得られた固体を50 で2回無水ヘプタン (2 × 100 cm³) 洗い、25 で3回洗った。最後に、固体を真空下で乾燥させ、分析した。表1に結果を示す。

【 0 0 2 6 】

(実施例 2 ~ 9)

表1に示したように、溶媒、TiCl₄の量及び処理温度 / 時間を変化させて実施例1の手順を繰り返した。

【 0 0 2 7 】

(実施例 10)

15.5 gの担体 (129 mgのMg)を、0 で攪拌下、220 cm³の精製SiCl₄及び6.9 cm³の精製TiCl₄ (62.5 ミリモル)を含有する500 cm³反応器に装填した。温度をゆっくりと40 に上げ、次いで、温度を4時間一定に保った。攪拌を停止し、沈降をもたらし、液相を40 で除去した。残留物を無水ヘプタンで洗浄、すなわち、150 cm³の無水ヘプタンで40 (2度)で、次いで、室温で3回 (各回150 cm³)で洗浄した。残留した固体成分を50 で真空乾燥し、分析した。触媒特性を表1に報告した。

【 0 0 2 8 】

(実施例 11)

機械攪拌機を備え、窒素パージした500 ml丸底フラスコ中に、220 cm³のTiCl₄を装填した。温度を0 に設定し、15.3 g (127 mg Mg)の固体担体をゆっくりと供給した。温度を40 に上げ、混合物を4時間攪拌した。次いで、攪拌を止め、固体生成物を沈降させ、上澄み液を吸い取って除いた。得られた固体を40 の無水ヘプタンで2回洗浄 (2 × 100 cm³) し、25 で2回洗浄し、回収し、真空下で乾燥し、分析した。表1に特性を示す。

【 0 0 2 9 】

(比較例 1)

USP 4, 220, 554の実施例2 (a)の記述にしたがって、触媒成分を調製した。表1に報告した特定の条件下、一般的重合手順にしたがって、エチレンの重合に使用した。

【 0 0 3 0 】

(実施例 12 ~ 14)

表1に報告した温度及び処理時間を変化させて実施例11に報告した手順を繰り返した。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

(実施例 1 5 ~ 2 6 及び比較例 2)

エチレン重合：一般的手順

攪拌機、温度計及び圧力計、並びにヘキサン、エチレン及び水素のための供給ラインを備えた 4 . 5 リットルステンレス鋼オートクレーブを使用し、70 で 60 分間精製窒素を流動させることにより精製した。次いで、4 . 9 c m³の 10 w t / v o l % T E A / ヘキサン溶液を含有する 1 5 5 0 c m³のヘキサンを窒素流下 30 の温度で導入した。続いて、別の 2 0 0 c m³丸底ガラス瓶中に、5 0 c m³の無水ヘキサン、1 c m³の 10 w t / v o l % T E A / ヘキサン溶液及び約 0 . 0 1 0 ÷ 0 . 0 2 5 g の表 1 の固体触媒を導入した。これらを一緒にして混合し、室温で 10 分間エイジングし、窒素流下で反応器中に導入した。オートクレーブを閉め、次いで、温度を 8 5 に上げ、水素（表 2 に示した分圧）及びエチレン（7 . 0 パール分圧）を加えた。連続攪拌下、エチレンを供給することにより、総圧を 8 5 で 1 2 0 分間維持した。最終時、反応器を減圧し、温度を 3 0 に下げた。回収したポリマーを窒素流下 7 0 で乾燥させた。回収したポリエチレンの量及びポリマー特性を表 2 に報告した。

10

【 0 0 3 2 】

(実施例 2 7 ~ 3 1)

エチレン / - オレフィン共重合：一般的手順

攪拌機、温度計及び圧力計、並びにエチレン、プロパン、1 - ブテン及び水素のための供給ライン、さらに触媒注入用スチール製バイアルを備えた 4 . 5 リットルステンレス鋼オートクレーブを使用し、70 で 60 分間精製窒素を流動させることにより精製した。次いで、プロパンで洗浄し、7 5 に加熱し、最終的に、8 0 0 g のプロパン、1 - ブテン（表 3 で報告した量）、エチレン（7 . 0 パール、分圧）及び水素（表 3 の通り）を最終的に装填した。

20

【 0 0 3 3 】

1 0 0 c m³三口ガラス製フラスコ中に下記の順で 5 0 c m³の無水ヘキサン、A l - アルキル / ヘキサン溶液（表 3 に報告した通りに）、場合により、外部電子供与化合物（表 3 ）及び固体触媒 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 1 5 g （表 3 に報告）を導入した。それらを一緒に混合し、5 分間室温で攪拌し、次いで、窒素過圧を使用してスチール製バイアルを介して反応器中に導入した。攪拌を継続し、エチレンを供給することにより、60 分間 7 5 で総圧を一定に維持した。最終時に反応器を減圧し、温度を 3 0 に下げた。回収したポリマーを窒素流下 7 0 で乾燥させ、秤量した。ポリマーは表 3 に報告した特性を示した。

30

【 0 0 3 4 】

(実施例 3 2)

実施例 1 の手順に従い、実施例 3 の条件下で固体触媒成分を達成した：

M g , 1 5 . 5 w t % ; T i , 7 . 8 w t % ; E t O H , 2 2 . 9 w t % (E t O / T i = 3 . 1 モル比) I_A / I_B (S S - N M R) = 1 . 3 4

固体触媒を、下記に記載する流動化気相反応器中でエチレン / 1 - ブテン共重合に使用した。

40

【 0 0 3 5 】

1 5 . 0 リットルステンレス鋼流動化反応器は、ガス循環システム、サイクロン分離器、熱交換器、温度計及び圧力計、エチレン、プロパン、1 - ブテン、水素のための供給ライン並びに触媒予備活性（必要に応じて予備重合）1 リットルスチール製反応器及び注入器を備えた。精製窒素を 40 で 1 2 時間流動することにより、気相装置を浄化し、次いで、80 で 30 分間重合に使用したのと同じアルミニウムアルキル 1 . 5 g を含有するプロパン（10 パール、分圧）混合物を循環した。次いで、減圧し、精製プロパンで反応器を洗浄し、7 5 に加熱し、プロパン（14 . 3 パール分圧）、1 - ブテン（1 . 4 パール分圧）、エチレン（3 . 8 パール、分圧）及び水素（0 . 5 パール、分圧）を最終的に装填した。

50

【 0 0 3 6 】

100 cm³三口ガラス製フラスコ中に、次の順で、20 cm³の無水ヘキサン、8.4ミリモルのヘキサン溶液としてのTiBA及び0.072gの上述の固体成分を導入した。それらと一緒に混合して5分間室温で攪拌し、次いで、プロパン流中に維持した予備活性反応器に導入した。オートクレーブを閉じ、100gのプロパンを40℃で導入した。得られた混合物を50℃で30分間攪拌した。次いで、活性化した触媒を、プロパン過圧（気相反応器中で1バール増加）を使用して気相反応器中に注入した。流動化反応器中で最終圧を、7wt% 1-ブテン/エチレン混合物を供給することにより80℃で120分間一定に維持した。

【0037】

最終時、反応器を減圧し、温度を30℃に下げた。回収したポリマーを窒素流下70℃で乾燥させ、秤量した。下記の特性を持つ16.2kg/1g触媒の使用量で1170gに達した。

MI E、0.7 dg/分

MFR (MI F / MI E)、32.3

1-ブテン含量、7.2 wt%

キシレン可溶分、3.7 wt%

Tm、120.5

【0038】

【表 1】

表 1

実施例	触媒製造				触媒組成				SS-NMR I _A /I _B
	溶媒	Ti/Mg m.r	温度 °C	時間 h	Mg wt. %	Ti wt. %	EtOH wt. %	EtO/Ti m.r	
1	ヘプタン	1.0	50	2	14.7	8.2	22.3	2.8	—
2	ヘプタン	0.45	70	2	15.0	7.4	33.1	4.7	1.32
3	ヘプタン	0.7	70	2	15.0	8.0	21.6	2.8	1.25
4	ヘプタン	2	70	2	15.1	8.4	15.9	2	1.21
5	ヘプタン	1	90	2	14.8	8.7	17.5	2.1	1.28
6	デカン	0.7	120	2	13.8	11.1	10.9	1.0	1.11
7	トルエン	0.7	40	4	16.0	7.2	22.2	3.2	1.62
8	トルエン	1.0	70	4	16.9	6.8	18.2	2.8	1.53
9	トルエン	7.8	40	4	15.9	8.8	18.9	2.2	1.19
10	SiCl ₄	0.5	40	4	16.8	4.6	25.9	5.9	2.60
11	TiCl ₄	15.7	40	4	16.2	7.6	17.8	2.4	1.60
12	TiCl ₄	17.7	120	1/0.5/0.5	19.1	5.5	5.2	1.0	—
13	TiCl ₄	20.7	135	2	18.1	7.2	4.0	0.6	>55
14	TiCl ₄	31.3	90	4	17.2	7.4	12.4	1.7	1.35
比較例	TiCl ₄ /EB	10.2	120/120	2/2	21.6	3.2	3.0	1.0	—

— 決定せず

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

【表 2】

実施例	固体触媒成分	重合条件		ポリマーの特性			
		H ₂ バーレ	ポリマー g	収量 Kg/g _{cat}	MIE g/10'	MIF/MIP	MIF/MIE
15	1	4.00	630	36.8	17.8	—	—
16	2	3.0	480	25.7	3.60	9.9	28.9
17	4	3.00	605	27.5	14.6	—	28.8
18	5	4.00	580	48.3	16.5	11.4	35.2
19	6	3.00	400	20.7	2.5	10.3	30.9
20	8	3.00	540	27.4	11.60	10.2	30.0
21	9	3.00	510	26.0	11.10	10.2	31.8
22	10	3.00	610	29.8	4.40	9.8	27.3
23	11	3.00	537	51.6	19.20	9.9	29.2
24	12	4.00	550	26.4	10.40	10.9	32.5
25	13	3.00	484	32.0	1.8	10.6	32.5
26	14	3.00	410	38.6	18.80	9.9	29.3
比較		4.00	168	8.5	1.6	9.8	30.7

表 2

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

【表 3】

実施例	固体触媒成分	重合条件				ポリマー	ポリマーの特性					
		助触媒	α -オレフィン	H ₂ ハール	時間 分		収量 Kg/g ^h	MIE g/10'	C ₄ wt. %	X.S wt. %	T _m °C	
		タイプ	C ₄ g									
27	3	TEA (1)	180	1.00	61	180	33.4	4.3	8.1	6.7	123.5	
28	5	TEA/DEAC/THF (2)	150.0	1.00	21	202	38.5	2.8	7.8	5.6	121.6	
29	7	TEA/DEAC/THF (2)	180.0	1.50	88	190	14.7	2.4	6.8	4.7	—	
30	10	TEA (1)	180.0	0.50	120	168	16.8	0.5	4.8	3.0	124.8	
31	11	TEA/DEAC/THF (2)	180.0	1.5	57	176	21	3.4	7.8	6.0	122.5	

重合条件 (1) : プロパン 800 g ; TEA, 6.1 ミリモル ; C₂H₄ 7 ハール ; 温度 75°C重合条件 (2) : プロパン 800 g ; TEA, 5.7 ミリモル ; DEAC, 2.7 ミリモル ; THF, 1.7 ミリモル ; C₂H₄ 7 ハール ; 温度 75°C

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/060740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F10/02 C08F4/654

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 553 805 A (SPHERILENE S.R.L.; MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 4 August 1993 (1993-08-04) cited in the application example 4	1-10
X	US 5 118 768 A (JOB ET AL) 2 June 1992 (1992-06-02) the whole document	1-10
X	EP 0 423 786 A (HIMONT INCORPORATED; MONTELL NORTH AMERICA INC) 24 April 1991 (1991-04-24) examples 3,8,9	1-10
X	EP 0 444 606 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 4 September 1991 (1991-09-04) the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2006

Date of mailing of the international search report

30/06/2006

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Balmer, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/060740

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0553805	A	04-08-1993	AT 165103 T	15-05-1998
			AU 655527 B2	22-12-1994
			AU 3215893 A	05-08-1993
			BR 9300451 A	03-08-1993
			CA 2088526 A1	01-08-1993
			CN 1075486 A	25-08-1993
			CN 1120048 A	10-04-1996
			DE 69317915 D1	20-05-1998
			DE 69317915 T2	05-11-1998
			DK 553805 T3	11-05-1998
			ES 2116359 T3	16-07-1998
			FI 930402 A	01-08-1993
			IL 104561 A	31-08-1995
			IT 1262935 B	22-07-1996
			JP 3297120 B2	02-07-2002
			JP 6041217 A	15-02-1994
			JP 3313170 B2	12-08-2002
			JP 7133313 A	23-05-1995
			KR 268816 B1	16-10-2000
			MX 9300536 A1	29-07-1994
			NO 930349 A	02-08-1993
			RU 2116319 C1	27-07-1998
			US 5578541 A	26-11-1996
			ZA 9300665 A	02-09-1993
US 5118768	A	02-06-1992	NONE	
EP 0423786	A	24-04-1991	AT 174605 T	15-01-1999
			AU 639491 B2	29-07-1993
			AU 6373390 A	26-04-1991
			BR 9005233 A	17-09-1991
			CA 2025082 A1	19-04-1991
			CN 1051565 A	22-05-1991
			CN 1108665 A	20-09-1995
			CZ 9005047 A3	15-12-1999
			DE 69032839 D1	28-01-1999
			DE 69032839 T2	08-07-1999
			DK 423786 T3	23-08-1999
			ES 2126551 T3	01-04-1999
			HU 55806 A2	28-06-1991
			IL 95567 A	27-02-1994
			JP 3051439 B2	12-06-2000
			JP 3140309 A	14-06-1991
			KR 204444 B1	15-06-1999
			NO 904312 A	19-04-1991
			PL 287366 A1	29-07-1991
			PL 167293 B1	31-08-1995
			PT 95617 A	13-09-1991
			RO 106744 B1	30-06-1993
			US 6054406 A	25-04-2000
			ZA 9007017 A	25-09-1991
EP 0444606	A	04-09-1991	AT 138082 T	15-06-1996
			CA 2037025 A1	28-08-1991
			CS 9100491 A2	15-10-1991
			DE 69119447 D1	20-06-1996
			DE 69119447 T2	17-10-1996
			HK 216196 A	27-12-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/060740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0444606	A	KR 9309263 B1	25-09-1993
		PL 289217 A1	24-08-1992
		RO 107953 B1	31-01-1994
		SG 43726 A1	14-11-1997
		US 5324805 A	28-06-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(72)発明者 モリーニ, ジャンピエロ

イタリア国 3 5 1 0 0 パドヴァ, ヴィア・ジョット 3 6, バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ペル・アツィオーニ

(72)発明者 カムラティ, イザベッラ・マリア・ヴィットリア

イタリア国 4 4 0 3 0 ポンテグラデッラ, ヴィア・エッセ・マルゲリータ 9 2 / エッフェ

(72)発明者 ダッロッコ, ティツィアノ

イタリア国 4 4 1 0 0 フェラーラ, ヴィア・エ・ファロルフィ 3

(72)発明者 リグオリ, ダリオ

イタリア国 8 3 0 2 0 フォリノ, ヴィコロ・タランティーノ 2 / アー

(72)発明者 ヴィタレ, ジャンニ

イタリア国 4 4 1 0 0 フェラーラ, ヴィア・フルヴィオ・テストィ 2 2

F ターム(参考) 4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA16Q AA19Q CA01 CA04 DA40 DA42 FA09

FA19

4J128 AA01 AB01 AC05 BB01 BC15 CA08A CB22A DA01 DB02A EB02

EB04 EB05 FA02 GA05 GA21 GB01