

【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21年9月17日(2009.9.17)

【公表番号】特表2005-517748(P2005-517748A)

【公表日】平成17年6月16日(2005.6.16)

【年通号数】公開・登録公報2005-023

【出願番号】特願2003-567956(P2003-567956)

【国際特許分類】

C 0 8 F 4/658 (2006.01)

C 0 8 F 10/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 4/658

C 0 8 F 10/00 5 1 0

【誤訳訂正書】

【提出日】平成21年7月28日(2009.7.28)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルケン - 1 の重合用の固体触媒成分であって、チタンまたはバナジウム化合物と、少なくとも 1 種のハロゲンを含むマグネシウム化合物と、微粒子状多孔性担体と、を含んで
なり、

前記固体触媒成分が、

前記微粒子状多孔性担体を炭化水素可溶性の有機マグネシウム化合物と炭化水素溶媒との
溶液に接触させ、配位性電子供与体化合物と前記有機マグネシウム化合物とのモル比を 0
・ 1 : 1 ~ 5 : 1 の範囲として、前記溶液を前記配位性電子供与体化合物に接触させるス
テップを含んでなる方法を使用することによって、調製され、
固体触媒成分を調製する前記方法がさらに、有機マグネシウム化合物を少なくとも 1 種の
ハロゲンを含むマグネシウム化合物に転化するステップを含む、
固体触媒成分。

【請求項 2】

固体触媒成分を調製する際に内部電子供与体化合物を付加的に添加して調製された固体
触媒成分であって、更に内部電子供与体化合物を含む、請求項 1 に記載の固体触媒成分。

【請求項 3】

前記有機マグネシウム化合物が、ジアルキル、ジアリールまたはアルキルアリールマグ
ネシウム化合物である、請求項 1 または 2 に記載の固体触媒成分。

【請求項 4】

前記有機マグネシウム化合物が、ジ(C₂ ~ C₁₀ アルキル)マグネシウム化合物であ
る、請求項 1 または 2 に記載の固体触媒成分。

【請求項 5】

前記配位性電子供与体化合物が、エーテル、環状エーテル、またはアルキルアミンであ
る、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の固体触媒成分。

【請求項 6】

前記配位性電子供与体化合物が、アルキルエーテルまたは環状アルキルエーテルである
、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の固体触媒成分。

【請求項 7】

前記微粒子状多孔性担体が、固体無機酸化物である、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の固体触媒成分。

【請求項 8】

前記微粒子状多孔性担体が、酸化ケイ素である、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の固体触媒成分。

【請求項 9】

前記微粒子状多孔性担体が、 $10 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の比表面積、および、 $5 \sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有する、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の固体触媒成分。

【請求項 10】

前記微粒子状多孔性担体が、 $50 \sim 700 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の比表面積、および、 $10 \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有する、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の固体触媒成分。

【請求項 11】

前記微粒子状多孔性担体が、 $100 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の比表面積、および、 $15 \sim 60 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有する、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の固体触媒成分。

【請求項 12】

前記有機マグネシウム化合物と前記微粒子状無機酸化物のモル比が、 $0.1 : 1 \sim 1 : 0.1$ の範囲にある、請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載の固体触媒成分。

【請求項 13】

前記チタンまたはバナジウム化合物が、チタン化合物である、請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の固体触媒成分。

【請求項 14】

前記チタンまたはバナジウム化合物が四塩化チタンである、請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の固体触媒成分。

【請求項 15】

請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載の固体触媒成分を製造する方法であって、
a) 微粒子状多孔性担体を不活性媒体中に懸濁させるステップと、
b) ステップ a) で形成されたスラリーを、炭化水素可溶性の有機マグネシウム化合物と炭化水素溶媒との溶液に接触させて、固体生成物を形成するステップであって、このステップの前またはこのステップの間に、配位性電子供与体化合物と有機マグネシウム化合物のモル比を $0.1 : 1 \sim 5 : 1$ として前記溶液を前記配位性電子供与体化合物に接触させるステップと、
c) ステップ b) の固体生成物をハロゲン化剤に接触させるステップと、
d) ステップ c) のハロゲン化固体生成物を不活性溶媒中に再懸濁させ、チタンまたはバナジウム化合物を加えるステップと、
e) ステップ d) で形成された混合物を反応させ、形成された固体生成物を回収するステップと、
f) ステップ e) の固体生成物を過剰の四塩化チタンで抽出し、固体触媒成分を回収するステップと、
を含んでなる方法。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の固体触媒成分を製造する方法において、ステップ d) として、チタンまたはバナジウム化合物と共にアルコールを添加する方法。

【請求項 17】

請求項 15 に記載の固体触媒成分を製造する方法において、ステップ d) として、チタンまたはバナジウム化合物と共にアルコール及び内部電子供与体化合物を添加する方法。

【請求項 18】

請求項 15 ないし 17 に記載の固体触媒成分を製造する方法において、ステップ f) の四塩化チタンとして、不活性溶媒に溶解した四塩化チタンを使用する方法。

【請求項 19】

チーグラナッタ系のアルケン - 1 の重合用の触媒系であって、請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載の固体触媒成分とアルミニウム化合物助触媒とを含んでなる、触媒系。

【請求項 20】

請求項 19 に記載の触媒系であって、追加の助触媒としての外部電子供与体化合物をさらに含んでなる、触媒系。

【請求項 21】

チーグラナッタ系のアルケン - 1 の重合用の触媒系を調製する方法であって、請求項 15 に記載のステップ e) ~ f) を含み、
g) 固体触媒成分を、i) アルミニウム化合物、または i i) 一緒に混合して、もしくは任意の順序で、アルミニウム化合物および外部電子供与体化合物に接触させるステップをさらに含んでなる方法。

【請求項 22】

アルケン - 1 の重合における、請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載の固体触媒成分の使用。

【請求項 23】

アルケン - 1 の重合方法であって、アルケン - 1 を、請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載の固体触媒成分およびアルミニウム化合物助触媒の存在下で重合させるステップを含んでなる方法。

【請求項 24】

請求項 23 のアルケン - 1 の重合方法において、アルケン - 1 と他の 1 種以上のアルケン - 1 コモノマーを使用する方法。

【請求項 25】

請求項 23 または 24 のアルケン - 1 の重合方法において、追加の助触媒として外部電子供与体化合物を更に使用する方法。

【請求項 26】

請求項 24 または 25 のアルケン - 1 の重合方法において、前記アルケン - 1 がプロピレンであり、前記アルケン - 1 コモノマーが最高 10 個の C 原子を有するアルケン - 1 である方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0001

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0001】

本発明は、助触媒としてのアルミニウム化合物、および、任意成分として追加の助触媒としての外部電子供与体化合物と共に使用して、チーグラナッタ系触媒の触媒系を形成することができる、新規な固体触媒成分に関し、この固体触媒系は、チタンまたはバナジウム化合物、少なくとも 1 種のハロゲンを含むマグネシウム化合物、微粒子状多孔性担体、並びに、任意成分として内部電子供与体化合物を含んでなる。さらに本発明は、新規な固体触媒成分を調製する方法、固体触媒成分を含む触媒系、および、アルケン - 1 (alk-1-enes) を重合する際の固体触媒成分の使用に関する。本発明はまた、前記触媒系を使用して、アルケン - 1 のポリマー、具体的にはプロピレンのホモポリマーおよび共重合体を調製する方法、こうして得たプロピレンのホモポリマーおよび共重合体、フィルム、繊維または成形品を製造する際のそれらの使用、並びに、前記フィルム、繊維、および成形品に関する。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0005

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0005】

本発明によれば、この目的は、助触媒としてのアルミニウム化合物、および、任意成分として追加の助触媒（いわゆる立体構造調整剤）としての外部電子供与体化合物と共に使用して、チーグラナッタ系の触媒系を形成することができる固体触媒成分を提供することによって達成される。この固体触媒成分は、チタンまたはバナジウム化合物、少なくとも1種のハロゲンを含むマグネシウム化合物、微粒子状多孔性担体、および任意成分として内部電子供与体化合物を含んでなり、この固体触媒成分は、炭化水素溶媒中の炭化水素可溶性の有機マグネシウム化合物の溶液に、微粒子の多孔性担体を接触させるステップを含む方法を使用することによって調製され、その有機マグネシウム化合物の炭化水素溶液は、配位性電子供与体化合物と有機マグネシウム化合物のモル比が0.25:1~5:1の範囲で、配位性電子供与体化合物に接触させ、固体触媒成分を調製する方法は、有機マグネシウム化合物を少なくとも1種のハロゲンを含むマグネシウム化合物に転化するステップをさらに含む。

本発明において、種々の電子供与体化合物は以下のように定義される。

「配位性電子供与体化合物」とは、配位結合系に電子対を提供する化合物である。

「内部電子供与体化合物」とは、固体触媒成分の調製において、付加的に使用されうる配位性電子供与体化合物である。

「外部電子供与体化合物」とは、触媒系において助触媒として使用される配位性電子供与体化合物である。

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0006

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0006】

微粒子固体担体

本発明によれば、触媒系の調製において微粒子状多孔性担体が使用される。この担体は、アルケン-1の重合に融和性がある、チーグラナッタ系触媒において一般に使用される任意のタイプの担体でよい。担体は、少なくとも1種のハロゲンを含むマグネシウム化合物を化学的、物理的、または機械的に結合する能力を有するべきである。

【誤訳訂正5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0015

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0015】

固体触媒化合物を調製する後続過程の間に、前記有機マグネシウム化合物が、周知の手段を使用して、例えばハロゲン化剤に接触させられることにより、少なくとも1種のハロゲンを含むマグネシウム化合物に転化される。ここでいう用語「ハロゲン」は、塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素、あるいは2種以上のハロゲンの混合物を指す。少なくとも1種のハロゲンを含むマグネシウム化合物が、塩素または臭素を、特に塩素を含むことが好ましい。

【誤訳訂正6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0022

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0022】

配位性電子供与体化合物の例には、ジアルキルエーテル、ジアリールエーテル、環状エーテル、フラン、テトラヒドロフラン、第3級アルキルアミンが含まれる。これらの配位性電子供与体化合物のうちで、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-イソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、およびテトラヒドロフランなどの、アルキルエーテルおよび環状アルキルエーテルが、特に好ましい。列挙した化合物は、例示的な実施例のために挙げたものにすぎず、発明の範囲を限定するためではないことを理解すべきである。

【誤訳訂正7】

【訂正対象書類名】明細書

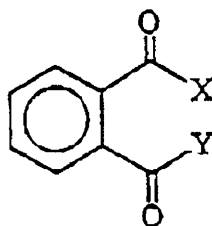
【訂正対象項目名】0026

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0026】

【化1】



式中、XおよびYはそれぞれ、塩素もしくは臭素原子、または $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基を表し、あるいは、XとYが一緒になって酸素原子を表し、無水物官能基を形成する。特に好適な内部電子供与体化合物は、式(I)のフタル酸エステルであり、式中、XおよびYはそれぞれ、メトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、またはtert-ブチルオキシ基などの $C_1 \sim C_8$ アルコキシ基である。好ましいフタル酸エステルの例には、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-ヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、またはフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが含まれる。好ましい内部電子供与体化合物の別の例には、3または4員のジエステル、場合により置換されていてもよいシクロアルカン1,2-ジカルボン酸、および、置換ベンゾフェノン2-カルボキシル酸または置換ベンゾフェノン3-カルボキシル酸のモノエステルが含まれる。これらのエステルを合成するためのエステル化反応におけるヒドロキシ化合物として、 $C_1 \sim C_{15}$ または $C_5 \sim C_7$ シクロアルカノールなどの通常のアルカノール（このアルカノールは、任意成分として1個または複数の $C_1 \sim C_8$ アルキル基で置換されてもよい）および $C_1 \sim C_{10}$ フェノールが、使用される。適切な内部供与体化合物の別のグループは、非置換および置換（ $C_1 \sim C_{10}$ アルキル）-1,3-プロパンジエーテル、および、コハク酸エステルグループの誘導体である。また、本発明の固体触媒成分の調製では、2種以上の内部電子供与体化合物の混合物を使用してもよい。

【誤訳訂正8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0030

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0030】

第1の段階では、微粒子の多孔性担体を、例えば無機酸化物を、不活性溶媒、好ましくは液体アルカンまたは芳香族炭化水素溶媒、例えばトルエンまたはエチルベンゼン中に懸

濁し、形成されたスラリーを、炭化水素可溶性の有機マグネシウム化合物の溶液で処理し（ヘプタンなどの炭化水素溶媒の中で）、この溶液を、この反応ステップの前か間のいずれかに、0.25～5.0モル当量、好ましくは1～2モル当量の配位性電子供与体化合物に接触させ、次いで10～120の温度で0.5～5時間、通常攪拌下で、形成された混合物を反応させる。次に、塩素または塩化水素などのハロゲン化剤を、有機マグネシウム化合物を基準にして、少なくとも2倍モル過剰に、好ましくは少なくとも5倍モル過剰に、通常攪拌下で加え、約30～約120分間反応させるようにし、任意成分として、マグネシウムのモルあたり1～5モル、好ましくは1.6～4モル、より好ましくは1.5～3.5モルの $C_1 \sim C_8$ アルカノールを、-20～150の温度で加え、好ましくは30分間反応させる。次に、ろ過により液相を除去し、分離された固体生成物を液化炭化水素で洗浄する。次いで、得られた固体生成物を不活性の炭化水素、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルベンゼンの中に再懸濁する。あるいは、液体スラリー相の除去を、ハロゲン化ステップの前に、または $C_1 \sim C_8$ アルカノール添加の前に、行う。次に、チタンまたはバナジウム化合物を、好ましくはチタン化合物を、また任意成分として内部電子供与体化合物を、有機マグネシウム化合物1モルあたり、チタン化合物は1～15モル、好ましくは2～10モルの量で、内部電子供与体化合物は0.01～1モル、好ましくは0.2～0.5モルの量で加える。得られた混合物を、通常攪拌下で、少なくとも30分間、10～150、好ましくは60～130の温度範囲で反応させるようにする。次いでこうして得られた固体生成物を、ろ過により集め、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルベンゼン、好ましくはエチルベンゼンで洗浄する。

【誤訳訂正9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0033

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0033】

本発明の固体触媒成分の利点は、少なくともハロゲン、好ましくは塩素または臭素、より好ましくは塩素を含むマグネシウム化合物、チタンまたはバナジウム化合物、および、任意成分として内部電子供与体化合物を含む活性成分が、多孔性の無機酸化物の内部にわたって、より均一に分布していることである。活性成分の、特に少なくとも1種のハロゲンを含むマグネシウム化合物の前記より均質な分布は、例えば、最終の固体触媒成分の細粒横断面上でのエネルギー分散元素マッピングによるEDX分光法によって示すことができる。このためには、固体触媒成分を、触媒に関して化学的に不活性であり、好ましくはエポキシ樹脂である包埋試薬に、不活性雰囲気下で埋め込み、カットおよび/または粉化、および任意工程としての研磨剤での仕上げを経て、サンプルを作成する。固体触媒成分の複数の粒剤について、前記横断面上の好ましくはSi、Ti、MgおよびClの元素分布を、高分解能（少なくとも $1 \mu m^2$ ）で決定する。

【誤訳訂正10】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0035

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0035】

炭化水素溶媒中の炭化水素可溶性の有機マグネシウム化合物の溶液に、前記担体を接触させ、この担体を、含浸に先立ってまたは含浸と同時に、配位性電子供与体化合物に接触させることを含む、無機多孔性担体を含浸する上記固定化反応を使用することにより、分布がより均一であることに加えて、さらに、少なくとも1種のハロゲンを含むマグネシウム化合物、チタンまたはバナジウム化合物、および内部電子供与体化合物である活性成分を固定する能力の増加が得られる。

【誤訳訂正11】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0062

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0062】

【表1】

	実施例			比較例		
	1a	2a	3a	1b	2b	3b
平均粒径 (D) SiO ₂ [μm]	43	58	20	43	58	20
比 Mg/SiO ₂ [モル/モル] (最大)	0.4	0.67	0.67	0.4	0.67	0.67
比表面積 (BET)[m ² /g]	309	505	495	309	505	495
配位性電子供与体 化合物 比 [モル/モル]	2	2	2	0	0	0
平均ライン 走査カウント Mg(外側/内部)	1.0	1.1	1.3	2.0	1.8	2.0
比 最大活性度/ 最終活性度	1.0	1.2	1.1	1.2	1.6	1.4
生産性[g PP/g 固体触媒成分]	20,100	33,000	35,500	<u>15,800</u>	28,500	30,000
MFR [g/10分]	7.2	11	11	8.2	10	10
キシレン 可溶物 [%]	0.5	0.7	1.2	0.8	0.8	0.8
イソタクチック 指数II	99.5	99.3	98.9	99.2	99.2	99.2