

(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2017-517613

(P2017-517613A)

(43) 公表日 平成29年6月29日 (2017.6.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 4/655 (2006.01)</b>	CO8F 4/655	4 J 1 0 0
<b>CO8F 10/02 (2006.01)</b>	CO8F 10/02	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-572298 (P2016-572298)	(71) 出願人	391024559
(86) (22) 出願日	平成27年6月9日 (2015.6.9)		ファイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成28年12月8日 (2016.12.8)		FINA TECHNOLOGY, INCORPORATED
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/034861		アメリカ合衆国テキサス州77267-4412 ヒューストン・ピーオーボックス674412
(87) 国際公開番号	W02015/191552	(74) 代理人	110000741
(87) 国際公開日	平成27年12月17日 (2015.12.17)		特許業務法人小田島特許事務所
(31) 優先権主張番号	14/304,358	(72) 発明者	ツアン, ライ
(32) 優先日	平成26年6月13日 (2014.6.13)		アメリカ合衆国テキサス州77573リーグシティ・ワックスウイングドライブ2246
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

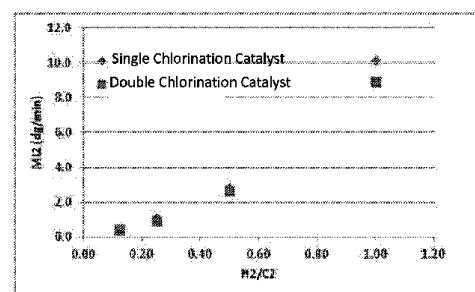
(54) 【発明の名称】 チーグラール・ナッタ触媒の製造

## (57) 【要約】

チーグラール・ナッタ触媒成分の製造方法を開示する。本方法は、アルキルマグネシウム化合物をアルコールおよび1番目の有機アルミニウム化合物と接触させてマグネシウムジアルコキサイド化合物を生じさせそして前記マグネシウムジアルコキサイド化合物をチタン化作用剤と接触させて反応生成物“A”を生じさせることを包含する。本方法は更に反応生成物“A”をハロゲン化作用剤と反応させて反応生成物“B”を生じさせそして反応生成物“B”を2番目の有機アルミニウム化合物と反応させて単ハロゲン化触媒成分を生じさせることも包含する。

【選択図】 図1

Figure



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

チーグラ－・ナッタ触媒成分の製造方法であって、  
アルキルマグネシウム化合物をアルコールおよび 1 番目の有機アルミニウム化合物と接触させることでマグネシウムジアルコキサイド化合物を生じさせ、  
前記マグネシウムジアルコキサイド化合物をチタン化用作用剤と接触させることで反応生成物 “ A ” を生じさせ、  
反応生成物 “ A ” をハロゲン化用作用剤と反応させることで反応生成物 “ B ” を生じさせ、そして  
反応生成物 “ B ” を 2 番目の有機アルミニウム化合物と反応させることで単ハロゲン化触媒成分を生じさせる、  
ことを含んで成る方法。

10

## 【請求項 2】

前記 1 番目の有機アルミニウム化合物がトリメチルアルミニウム ( T M A )、トリイソブチルアルミニウム ( T I B A l )、トリエチルアルミニウム ( T E A l )、トリ - n - オクチルアルミニウム ( T N O A l )、n - オクチルアルミニウムまたは n - ヘキシルアルミニウムである請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

前記 2 番目の有機アルミニウム化合物がトリメチルアルミニウム ( T M A )、トリイソブチルアルミニウム ( T I B A l )、トリエチルアルミニウム ( T E A l )、トリ - n - オクチルアルミニウム ( T N O A l )、n - オクチルアルミニウムまたは n - ヘキシルアルミニウムである請求項 1 記載の方法。

20

## 【請求項 4】

前記アルキルマグネシウム化合物がブチルエチルマグネシウム ( B E M )、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウムまたはジブチルマグネシウムである請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 5】

前記アルコールがブタノール、イソブタノールまたは 2 - エチルヘキサノールである請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 6】

前記チタン化用作用剤が  $Ti(OiPr)_4$  または  $Ti(OBu)_4$  である請求項 1 記載の方法。

30

## 【請求項 7】

前記ハロゲン化用作用剤がハロゲン化チタンである請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 8】

前記ハロゲン化用作用剤が四塩化チタン (  $TiCl_4$  ) である請求項 7 記載の方法。

## 【請求項 9】

更に前記単ハロゲン化触媒成分を活性化剤と接触させることも含んで成る請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 10】

前記活性化剤が  $TiBAI$  である請求項 9 記載の方法。

40

## 【請求項 11】

ポリオレフィンの製造方法であって、  
アルキルマグネシウム化合物をアルコールおよび 1 番目の有機アルミニウム化合物と接触させることでマグネシウムジアルコキサイド化合物を生じさせ、  
前記マグネシウムジアルコキサイド化合物をチタン化用作用剤と接触させることで反応生成物 “ A ” を生じさせ、  
反応生成物 “ A ” をハロゲン化用作用剤と反応させることで反応生成物 “ B ” を生じさせ、そして  
反応生成物 “ B ” を 2 番目の有機アルミニウム化合物と反応させることで単ハロゲン化触

50

媒成分を生じさせる、  
 ことによって生じさせたチーグラ－・ナッタ触媒成分を含有して成るチーグラ－・ナッタ触媒を供給し、そして  
 前記チーグラ－・ナッタ触媒とオレフィン単量体の接触をポリオレフィンが生じる反応槽条件下の反応槽内で起こさせる、  
 ことを含んで成る方法。

【請求項 1 2】

前記オレフィン単量体がエチレンでありそして前記ポリオレフィンがポリエチレンである請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

前記ポリエチレンのふわふわした状態のかさ密度が  $0.33 \text{ g/mL}$  から約  $0.37 \text{ g/mL}$  の範囲である請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 4】

前記ポリエチレンのふわふわした状態の微細物 ( $< 63 \mu\text{m}$ ) % が約 1.5 から 10 である請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 5】

前記ポリエチレンのふわふわした状態の平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $105 \mu\text{m}$  から約  $150 \mu\text{m}$  である請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 6】

前記ポリエチレンが示す分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が GPC で測定して約 4.5 から約 6 である請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 7】

前記ポリエチレンが示す密度が ASTM D - 792 で測定して約  $0.95 \text{ g/cc}$  から約  $0.965 \text{ g/cc}$  である請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 8】

前記ポリエチレンが示すメルトインデックス ( $MI_2$ ) が ASTM D - 1238 で測定して約  $0.30 \text{ dg/分}$  から  $1.1 \text{ dg/分}$  である請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 9】

前記ポリエチレンが示す高荷重メルトインデックス ( $HLM I$ ) が ASTM D - 1238 で測定して  $10 \text{ dg/分}$  から  $300 \text{ dg/分}$  である請求項 1 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願に対する相互参照

本出願は、2014年6月13日付けで出願した仮ではない米国特許出願番号 14/304,358 (これは引用することによって全体が本明細書に組み入れられる) に対する優先権を主張するものである。

【0002】

本開示は一般にチーグラ－・ナッタ触媒組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

チーグラ－・ナッタ触媒系の製造は例えば金属成分 (例えば触媒前駆体) を 1 種以上の追加的成分、例えば触媒担体、共触媒および / または 1 種以上の電子供与体などと組み合わせることで実施され得る。

【0004】

チーグラ－・ナッタ触媒の例には、式：



[ 式中、

M は遷移金属であり、 $R^A$  はハロゲン、アルコキシまたはヒドロカルボキシル基でありそして x は前記遷移金属の原子価である ]

10

20

30

40

50

で表される金属成分が含まれる。例えば、 $x$  は 1 から 4 であってもよい。そのような触媒系はポリオレフィン組成物の製造で用いられ得る。

#### 【発明の概要】

##### 【0005】

チーグラ－・ナッタ触媒成分の製造方法を開示する。本方法は、アルキルマグネシウム化合物をアルコールおよび 1 番目の有機アルミニウム化合物と接触させてマグネシウムジアルコキサイド化合物を生じさせそして前記マグネシウムジアルコキサイド化合物をチタン化用作用剤と接触させて反応生成物 “A” を生じさせることを包含する。本方法は更に反応生成物 “A” をハロゲン化用作用剤と反応させて反応生成物 “B” を生じさせそして反応生成物 “B” を 2 番目の有機アルミニウム化合物と反応させて単ハロゲン化触媒成分を生じさせることも包含する。

10

##### 【0006】

別の態様では、ポリオレフィンの製造方法を開示する。本方法は、チーグラ－・ナッタ触媒 [ このチーグラ－・ナッタ触媒はチーグラ－・ナッタ触媒成分を含有して成る ] を供給することを包含する。前記チーグラ－触媒成分は、アルキルマグネシウム化合物をアルコールおよび 1 番目の有機アルミニウム化合物と接触させてマグネシウムジアルコキサイド化合物を生じさせそして前記マグネシウムジアルコキサイド化合物をチタン化用作用剤と接触させて反応生成物 “A” を生じさせることを通して生じさせたものである。そのチーグラ－・ナッタ触媒成分を生じさせる方法に更に反応生成物 “A” をハロゲン化用作用剤と反応させて反応生成物 “B” を生じさせそして反応生成物 “B” を 2 番目の有機アルミニウム化合物と反応させて単ハロゲン化触媒成分を生じさせることも含める。ポリオレフィンの製造方法に更に本チーグラ－・ナッタ触媒とオレフィン単量体の接触をポリオレフィンが生じる反応槽条件下の反応槽内で起こさせることも含める。

20

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0007】

以下の詳細な説明を添付図を伴わせて読むことで本開示の最良の理解が得られる。

##### 【0008】

【図 1】本図は本実施例と整合性のある  $MI_2$  ( dg / 分 ) と対比させてプロットした  $H_2 / C_2$  の図である。

##### 【0009】

30

#### 詳細な説明

##### 定義

詳細な説明をここに行う。以下に示す開示に具体的態様、変形および例を含めるが、本開示をそれらの態様、変形または例に限定するものでなく、それらは通常の当業者が本開示に示す情報入手可能な情報および技術と組み合わせた時に態様を作成しかつ使用することができるように含めるものである。

##### 【0010】

本明細書で用いる如き様々な用語を以下に示す。ある請求項で用いる用語を以下に定義しない限り、その用語に当業者が印刷された出版物および発行された特許に示されている如く与えた最も幅広い定義を与えるべきである。その上、特に明記しない限り、本明細書に記述する化合物は全部置換または置換されていなくてもよく、かつ化合物のリストにそれらの誘導体を包含させる。

40

##### 【0011】

用語 “ 活性 ” は、標準的な設定の条件下で反応 1 時間あたりに工程で用いた触媒の重量に対して生じた生成物の重量 ( 例えば生成物のグラム / 触媒のグラム / 時 ) を指す。

##### 【0012】

用語 “ 置換 ” は、化学化合物中の水素が原子、ラジカルまたは基に置き換わっていることを指す。

##### 【0013】

用語 “ 混合物 ” は、別の化合物と接触する前に混合および / または混ざり合っている状

50

態の化合物の混合物を指す。

【 0 0 1 4 】

本明細書で用いる如き“密度”はASTM - D - 792に従って測定した密度である。

【 0 0 1 5 】

本明細書で用いる如き“メルトフローインデックス”はASTM - D - 1238 - 01 (Method A - Cut and Weigh)に従って測定した値である。

【 0 0 1 6 】

用語“当量”は2つの成分のモル比を指す。

【 0 0 1 7 】

本明細書で用いる如き“分子量分布”は、重合体の数平均分子量に対する重量平均分子  
量の比率 ( $M_w / M_n$ ) である。

10

【 0 0 1 8 】

本明細書で用いる如き“室温”には、約20 から約28 (68 °F から82 °F) の温度が含まれる。しかしながら、室温の測定値には一般に当該工程の温度を緊密に監視することは含めず、従って、そのように述べることは本明細書に記述する態様をいずれかの前以て決めておいた温度範囲に結び付けることを意図するものでない。その上、調査下の現象、例えば製造方法などにとって数度の温度差は重要でない可能性がある。

【 0 0 1 9 】

本明細書で用いる如き“共重合体”は、異なる2種以上の単量体含有して成る高分子材料のいずれかを指す。

20

【 0 0 2 0 】

チーグラ-ナッタ触媒の具体例には、式：



[ 式中、

Mは遷移金属であり、 $R^A$ はハロゲン、アルコキシまたはヒドロカルボキシル基でありそしてxは前記遷移金属の原子価である]

で表される金属成分が含まれる。例えば、xは1から4であり得る。

【 0 0 2 1 】

前記遷移金属はIV属からVIB属(例えばチタン、バナジウムまたはクロム)などから選択可能である。1つ以上の態様において、 $R^A$ は塩素、臭素、炭酸塩、エステルまたはアルコキシ基から選択可能である。触媒成分の例には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ および $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ が含まれる。

30

【 0 0 2 2 】

当業者は、ある触媒を重合の助長で用いる前にそれに“活性化”をある方法で受けさせてもよいことを認識するであろう。以下に更に考察するように、活性化は、当該触媒をチーグラ-ナッタ活性化剤(Z-N活性化剤)[これはまたある場合には“共触媒”とも呼ばれる]と接触させることで達成可能である。そのようなZ-N活性化剤の態様には、有機アルミニウム化合物、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(TEAL)およびトリイソブチルアルミニウム(TIBA)などが含まれる。

40

【 0 0 2 3 】

当該チーグラ-ナッタ触媒系に更に1種以上の電子供与体、例えば内部電子供与体および/または外部電子供与体などを含めることも可能である。内部電子供与体を用いて結果としてもたらされる重合体のアタクティック形態の量を少なくすることで前記重合体に存在するキシレン可溶物の量を少なくすることができる。そのような内部電子供与体には、アミン、アミド、エステル、ケトン、ニトリル、エーテル、ホスフィン、ジエーテル、スクシネート、フタレートまたはジアルコキシベンゼンなどが含まれ得る[米国特許第5,945,366号および米国特許第6,399,837号(引用することによって本明細書に組み入れられる)を参照]。

50

## 【 0 0 2 4 】

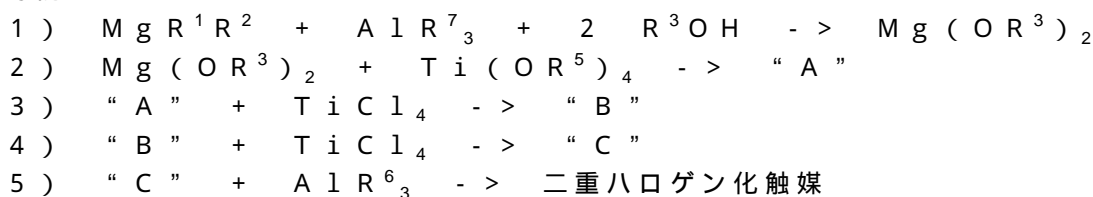
外部電子供与体を用いることでアタクティック重合体の生成量を更に制御することができる。そのような外部電子供与体には、単官能または多官能カルボン酸、無水カルボン酸、カルボン酸エステル、ケトン、エーテル、アルコール、ラクトン、有機燐化合物および/または有機ケイ素化合物が含まれ得る。1つの態様では、外部供与体にジフェニルジメトキシシラン(DPMS)、シクロヘキシメチルジメトキシシラン(CDMS)、ジイソプロピルジメトキシシランおよび/またはジシクロペンチルジメトキシシラン(CPDS)などを含めてもよい。その外部供与体は使用する内部電子供与体と同じまたは異なってもよい。

## 【 0 0 2 5 】

当該チーグラ-ナッタ触媒系の成分(例えば触媒、活性化剤および/または電子供与体)を担体と関連(互いに結合または互いに離れた状態で)させてもよい。或は関連させなくてもよい。そのような担体材料には、二ハロゲン化マグネシウム、例えば二塩化マグネシウムまたは二臭化マグネシウムなど、またはシリカなどが含まれ得る。

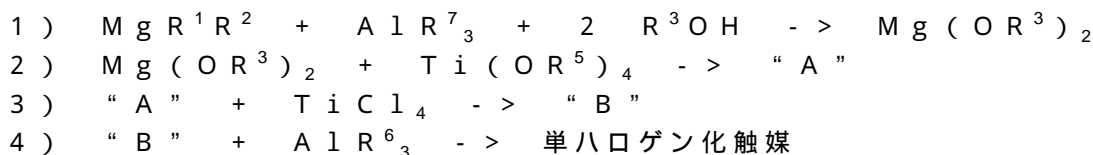
## 【 0 0 2 6 】

二重ハロゲン化触媒の生成に適した反応スキーム1の代表的非限定例は下記の如く例示可能である:



## 【 0 0 2 7 】

単ハロゲン化触媒の生成に適した反応スキーム2の代表的非限定例は下記の如く例示可能である:



## 【 0 0 2 8 】

主要な反応成分をこの上に例示し、追加的成分はこの上に例示しなかったが、それらは反応生成物であり得るか或はそれらをそのような反応で用いることもあり得ることを注目されたい。その上、本明細書では主要な反応段階に関する記述を行うが、当業者は、追加的段階(例えば洗浄、濾過、乾燥または傾斜段階)を本明細書に記述する反応スキームおよび方法に含めることができる一方で特定態様では他の段階をなくすことも可能であることも更に意図することを知っている。

## 【 0 0 2 9 】

そのような方法は一般にアルキルマグネシウム化合物をアルコールおよび1番目の有機アルミニウム化合物と接触させてマグネシウムジアルコキサイド化合物を生じさせることを包含する。そのような反応を例えば室温から約90の範囲の反応温度で約10時間以内の時間起こさせることができる。

## 【 0 0 3 0 】

反応スキーム1および2の両方に関して、アルコールをアルキルマグネシウム化合物に例えば約0.5から約6または約1から約3当量添加してもよい。

## 【 0 0 3 1 】

そのようなアルキルマグネシウム化合物は下記の式:



[式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は独立してC<sub>1</sub>からC<sub>10</sub>アルキル基から選択される]で表され得る。アルキルマグネシウム化合物の非限定例には、例えばブチルエチルマグネシウム(BEM)、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウムおよびジブチルマグネシウムが含

10

20

30

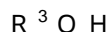
40

50

まれる。

【 0 0 3 2 】

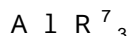
前記アルコールは式：



[ 式中、 $R^3$ は $C_2$ から $C_{20}$ アルキル基から選択される ] で表され得る。アルコールの非限定例には一般に例えばブタノール、イソブタノールおよび2 - エチルヘキサノールが含まれ得る。そのようなアルコールをアルキルマグネシウム化合物に例えば約1 . 0 から約4 または2 から約3 当量添加してもよい。

【 0 0 3 3 】

1 番目の有機アルミニウム化合物には、下記の式：



[ 式中、 $R^7$ は $C_1$ から $C_{10}$ アルキル化合物である ] で表されるアルミニウムアルキルが含まれ得る。アルミニウムアルキル化合物の非限定例には一般に例えばトリメチルアルミニウム ( T M A )、トリイソブチルアルミニウム ( T I B A l )、トリエチルアルミニウム ( T E A l )、トリ - n - オクチルアルミニウム ( T N O A l )、n - オクチルアルミニウムおよびn - ヘキシルアルミニウムが含まれる。そのような有機アルミニウム化合物をアルキルマグネシウム化合物に例えば約0 . 1 から約2 または0 . 5 から約1 . 2 当量添加してもよい。

10

【 0 0 3 4 】

前記アルコールおよび前記1 番目の有機アルミニウム化合物をアルキルマグネシウム化合物に逐次的または一緒に添加してもよい。添加順は、アルコールに続いて1 番目の有機アルミニウム化合物を添加する順または1 番目の有機アルミニウム化合物に続いてアルコールを添加する順であり得る。

20

【 0 0 3 5 】

次に、反応スキーム1 または2 に従う方法に、前記マグネシウムジアルコキサイド化合物をチタン化用作用剤と接触させて反応生成物 “ A ” を生じさせることを含めてもよい。本開示の特定態様におけるチタン化用作用剤は単チタン化合物である、即ちチタン含有化合物の混合物ではない。

【 0 0 3 6 】

マグネシウムジアルコキサイド化合物とチタン化用作用剤の反応を不活性溶媒の存在下で起こさせてもよい。そのような不活性溶媒は炭化水素であってもよい。選択する炭化水素は反応温度で液状のままでありかつ触媒組成物を生じさせる目的で用いる材料はその炭化水素に少なくともある程度溶解すべきである。従って、特定態様では、当該材料が炭化水素に溶解する度合がある程度であるとしても、炭化水素は本明細書では溶媒であると見なす。

30

【 0 0 3 7 】

適切な炭化水素溶媒には、置換および非置換脂肪族炭化水素および置換および非置換芳香族炭化水素が含まれる。例えば、不活性溶媒には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、1 - クロロホルムブタンまたはそれらの組み合わせなどが含まれ得る。

40

【 0 0 3 8 】

チタン化用作用剤を反応生成物 “ A ” に例えば約0 . 2 5 から約2 または約0 . 5 から約1 または約0 . 7 5 当量添加してもよい。

【 0 0 3 9 】

チタン化用作用剤は下記の式：



[ 式中、 $R^5$ は $C_2$ から $C_{20}$ アルキル基から選択される ] で表され得る。チタン化用作用剤の非限定例には、チタンアルコキサイド、例えば $T i ( O i P r )_4$ または $T i ( O B u )_4$ などが含まれる。

【 0 0 4 0 】

50

次に、反応スキーム 1 および 2 の両方の方法に、反応生成物 “ A ” を 1 番目のハロゲン化用作用剤と反応させて反応生成物 “ B ” を生じさせることを含めてもよい。反応生成物 “ B ” は固体であり得る。本開示の特定態様における 1 番目のハロゲン化用作用剤は単ハロゲン化化合物である、即ち化合物の混合物ではない。

#### 【 0 0 4 1 】

反応生成物 “ A ” と 1 番目のハロゲン化用作用剤の反応は不活性溶媒の存在下で実施可能である。不活性溶媒には、例えば本明細書の上で考察した溶媒のいずれも含まれ得る。その反応を更に例えば室温で起こさせてもよい。

#### 【 0 0 4 2 】

前記 1 番目のハロゲン化用作用剤を反応生成物 “ A ” に例えば約 0 . 1 から約 5 または約 0 . 2 5 から約 4 または約 0 . 4 5 から約 4 . 5 当量添加してもよい。

10

#### 【 0 0 4 3 】

1 番目のハロゲン化用作用剤の非限定例にはハロゲン化チタが含まれる。ハロゲン化チタンには如何なるハロゲン化チタンも含まれ得、例えば四塩化チタン (  $TiCl_4$  ) などが含まれ得る。前記 1 番目のハロゲン化用作用剤を例えば約 0 . 1 から約 5 または約 0 . 2 5 から約 4 または約 0 . 4 5 から約 4 . 5 当量添加してもよい。

#### 【 0 0 4 4 】

二重ハロゲン化触媒を生じさせるに適した反応スキーム 1 では、反応生成物 “ B ” を 2 番目のハロゲン化用作用剤と反応させて反応生成物 “ C ” を生じさせてもよい。この反応は不活性溶媒の存在下で実施可能である。不活性溶媒には、例えば本明細書の上で考察した溶媒のいずれも含まれ得る。この反応は例えば室温で実施可能である。反応生成物 “ C ” は固体であり得る。本開示の特定態様における 2 番目のハロゲン化用作用剤は単チタン化合物である、即ちチタン含有化合物の混合物ではない。

20

#### 【 0 0 4 5 】

そのような 2 番目のハロゲン化用作用剤を反応生成物 “ B ” に例えば約 0 . 1 から約 5 または約 0 . 2 5 から約 4 または約 0 . 4 5 から約 4 . 5 当量添加してもよい。そのような 2 番目のハロゲン化用作用剤には、本明細書の上に記述したハロゲン化用作用剤のいずれも含まれ得る。

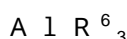
#### 【 0 0 4 6 】

二重ハロゲン化触媒を生じさせるに適した反応スキーム 1 では、その方法に次に反応生成物 “ C ” を 2 番目の有機アルミニウムと接触させて二重ハロゲン化触媒成分を生じさせることを含めてもよい。

30

#### 【 0 0 4 7 】

その 2 番目の有機アルミニウム化合物を反応生成物 “ C ” に例えば約 0 . 1 から約 2 または 0 . 5 から約 1 . 2 当量添加してもよい。2 番目の有機アルミニウム化合物の非限定例には、下記の式：

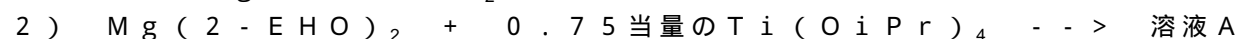
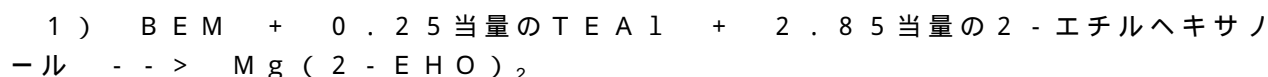


[ 式中、 $R^6$  は  $C_1$  から  $C_{10}$  アルキル化合物である ] で表されるアルミニウムアルキルが含まれ得る。アルミニウムアルキル化合物の非限定例には一般に例えばトリメチルアルミニウム (  $TMA$  ) 、トリイソブチルアルミニウム (  $TIBA$  ) 、トリエチルアルミニウム (  $TEAl$  ) 、トリ -  $n$  - オクチルアルミニウム (  $TNOAl$  ) 、 $n$  - オクチルアルミニウムおよび  $n$  - ヘキシルアルミニウムが含まれる。その 2 番目の有機アルミニウム化合物は 1 番目の有機アルミニウム化合物と同じまたは異なってもよい。

40

#### 【 0 0 4 8 】

反応スキーム 1 に従う反応スキームの非限定例は下記の反応スキーム 1 ( a ) である：



50



5) 固体状 C + 0.16 当量の T E A l - - > 触媒成分 1 ( a )

【 0 0 4 9 】

単ハロゲン化触媒を生じさせるに適した反応スキーム 2 では、その方法に反応生成物 “ B ” を 2 番目の有機アルミニウム化合物と接触させて単ハロゲン化触媒成分を生じさせることを含めてもよい。反応スキーム 2 に従う反応スキームの非限定例は下記の反応スキーム 2 ( a ) である：

1) B E M + 0.25 当量の T E A l + 2.85 当量の 2 - エチルヘキサノール - - > M g ( 2 - E H O )<sub>2</sub>

2) M g ( 2 - E H O )<sub>2</sub> + 0.75 当量の T i ( O i P r )<sub>4</sub> - - > 溶液 A

3) 溶液 A + 3.0 当量の T i C l<sub>4</sub> - - > 固体状 B

4) 固体状 B + 0.16 当量の T E A l - - > 触媒成分 2 ( a )

【 0 0 5 0 】

特定態様では、反応スキーム 2 に 2 番目の塩素化段階、例えば T i C l<sub>4</sub> を用いる段階を含めない。

【 0 0 5 1 】

本開示に従って生じさせた触媒組成物に活性化を受けさせてもよい。特定態様では、このような活性化をこの上に示した反応スキームに従って生じさせた触媒成分に活性化剤、例えば有機アルミニウム化合物などを添加することで起こさせてもよい。特定の非限定例におけるこのような活性化剤は T i B A l である。

【 0 0 5 2 】

ポリオレフィン組成物

本明細書に記述する触媒系を用いてポリオレフィン組成物を生じさせることができる。当該触媒系の調製をこの上に記述した如くかつ / または当業者に公知の如く行った後、その組成物を用いて様々な工程を実施することができる。重合工程で用いる装置、工程条件、反応体、添加剤および他の材料は所定工程で生じさせる重合体の所望組成および特性に応じて多様である。そのような工程には、例えば溶液相、気相、スラリー相、バルク相、高圧方法またはそれらの組み合わせが含まれ得る [ 米国特許第 5, 525, 678、米国特許第 6, 420, 580、米国特許第 6, 380, 328、米国特許第 6, 359, 072、米国特許第 6, 346, 586、米国特許第 6, 340, 730、米国特許第 6, 339, 134、米国特許第 6, 300, 436、米国特許第 6, 274, 684、米国特許第 6, 271, 323、米国特許第 6, 248, 845、米国特許第 6, 245, 868、米国特許第 6, 245, 705、米国特許第 6, 242, 545、米国特許第 6, 211, 105、米国特許第 6, 207, 606、米国特許第 6, 180, 735 および米国特許第 6, 147, 173 号 ( これらは引用することによって本明細書に組み入れられる ) を参照 ] 。

【 0 0 5 3 】

特定態様において、この上に記述した工程には 1 種以上のオレフィン単量体を重合させて重合体を生じさせることが含まれる。そのオレフィン単量体には、例えば C<sub>2</sub> から C<sub>30</sub> オレフィン単量体または C<sub>2</sub> から C<sub>12</sub> オレフィン単量体 ( 例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、メチルペンテン、ヘキセン、オクテンおよびデセン ) などが含まれ得る。他の単量体には、例えばエチレン系不飽和単量体、C<sub>4</sub> から C<sub>18</sub> ジオレフィン、共役または非共役ジエン、ポリエン、ビニル単量体および環式オレフィンなどが含まれる。他の単量体の非限定例には、ノルボルネン、ノボルナジエン、イソブチレン、イソブレン、ビニルベンゾシクロブタン、スチレン、アルキル置換スチレン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンおよびシクロペンテンなどが含まれ得る。生じさせる重合体には、ホモ重合体、共重合体または三元重合体などが含まれ得る。

【 0 0 5 4 】

反応スキーム 1 に従って生じさせた触媒系をポリエチレンの製造で用いた時の触媒活性は 1 g の触媒当たり約 30, 000 g の P E から 1 g の触媒当たり 70, 000 g の P E または 1 g の触媒当たり約 36, 000 g の P E から 1 g の触媒当たり 61, 000 g の

10

20

30

40

50

P E であり得る。

【 0 0 5 5 】

反応スキーム 2 に従って生じさせた触媒系をポリエチレンの製造で用いた時の触媒活性は 1 g の触媒当たり約 1 0 , 0 0 0 g の P E から 1 g の触媒当たり 3 5 , 0 0 0 g の P E または 1 g の触媒当たり約 1 3 , 0 0 0 g の P E から 3 2 , 0 0 0 g の P E であり得る。

【 0 0 5 6 】

溶液方法の例が米国特許第 4 , 2 7 1 , 0 6 0 、米国特許第 5 , 0 0 1 , 2 0 5 、米国特許第 5 , 2 3 6 , 9 9 8 および米国特許第 5 , 5 8 9 , 5 5 5 号 ( これらは引用することによって本明細書に組み入れられる ) に記述されている。

【 0 0 5 7 】

気相重合方法の一例には連続サイクルシステムが含まれ、このシステムでは、循環する気体流れ ( 他の様式では再循環流れまたは流動媒体として知られる ) が反応槽内で重合熱によって加熱される。その熱を反応槽の外部に位置する冷却系によってそのサイクルの別の部分でその循環する気体流れから除去する。1 種以上の単量体が入っているその循環する気体流れを反応条件下で連続的に流動床に通して触媒の存在下で循環させてもよい。その循環する気体流れを一般にその流動床から取り出して反応槽に再循環させて戻す。同時に、重合体生成物を反応槽から取り出しそしてその重合した単量体の代わりに新鮮な単量体を添加してもよい。気相工程における反応槽の圧力は例えば約 1 0 0 p s i g から約 5 0 0 p s i g または約 2 0 0 p s i g から約 4 0 0 p s i g または約 2 5 0 p s i g から約 3 5 0 p s i g に及んで多様であり得る。気相工程における反応槽の温度は例えば約 3 0 から約 1 2 0 または約 6 0 から約 1 1 5 または約 7 0 から約 1 1 0 または約 7 0 から約 9 5 に及んで多様であり得る [ 例えば、米国特許第 4 , 5 4 3 , 3 9 9 、米国特許第 4 , 5 8 8 , 7 9 0 、米国特許第 5 , 0 2 8 , 6 7 0 、米国特許第 5 , 3 1 7 , 0 3 6 、米国特許第 5 , 3 5 2 , 7 4 9 、米国特許第 5 , 4 0 5 , 9 2 2 、米国特許第 5 , 4 3 6 , 3 0 4 、米国特許第 5 , 4 5 6 , 4 7 1 、米国特許第 5 , 4 6 2 , 9 9 9 、米国特許第 5 , 6 1 6 , 6 6 1 、米国特許第 5 , 6 2 7 , 2 4 2 、米国特許第 5 , 6 6 5 , 8 1 8 、米国特許第 5 , 6 7 7 , 3 7 5 および米国特許第 5 , 6 6 8 , 2 2 8 号 ( これらは引用することによって本明細書に組み入れられる ) を参照 ] 。

【 0 0 5 8 】

スラリー相方法は一般に固体粒子状の重合体を液状の重合用媒体に入れて懸濁液を生じさせてそれに単量体および場合により水素に加えて触媒および場合により共触媒を添加することを包含する。その懸濁液 ( 希釈剤を入れてもよい ) を反応槽から断続的または連続的に取り出してもよく、その反応槽の中の重合体から揮発性成分を分離して反応槽に再循環させてもよい ( 場合により蒸留した後に ) 。その重合用媒体で用いる液化希釈剤には、例えば C<sub>3</sub> から C<sub>7</sub> アルカン ( 例えばヘキサンまたはイソブタン ) が含まれ得る。その用いる媒体は一般に重合条件下で液体でありかつ比較的不活性である。バルク相方法はスラリー方法のそれと同様である。しかしながら、ある方法は例えばバルク方法、スラリー方法またはバルクスラリー方法であり得る。

【 0 0 5 9 】

1 つの態様では、スラリー方法またはバルク方法を 1 つ以上のループ反応槽内で連続的に実施してもよい。触媒をスラリーまたは自由流れする乾燥粉末として反応槽ループに規則的に注入してもよく、その反応槽ループ自身を例えば成長する重合体粒子が希釈剤に入っている循環するスラリーで満たしておいてもよい。場合により、水素をその工程に例えば結果として生じる重合体の分子量調節剤などとして添加してもよい。そのループ反応槽を例えば約 2 7 バールから約 4 5 バールの圧力および約 3 8 から約 1 2 1 の温度に維持してもよい。反応熱を当業者に公知のいずれかの方法、例えば二重ジャケット付きパイプなどでループ壁に通して取り除いてもよい。

【 0 0 6 0 】

1 つの態様では、連続攪拌型タンク反応槽を用いたスラリー方法、例えば H o e c h s t 方法 [ K i r k - O t h m e r , E n c y c l o p e d i a o f C h e m i c a l

10

20

30

40

50

Technology、17巻、第4版、735-737頁(1996)(引用することによって本明細書に組み入れられる)を参照]などを実施することも可能である。ヘキサンを希釈剤として用いる。反応槽を75 から95 において1気圧から12.5気圧の総圧で操作してもよい、エチレンである共重合用単量体、溶媒、触媒成分および水素を連続的に反応槽に供給する。触媒の滞留時間を1から6時間にする。場合により、水素をその工程に例えば結果としてもたらされる重合体の分子量調節剤などとして添加してもよい。また、場合により他の単量体、例えばブテンなどを工程に添加することも可能である。

#### 【0061】

重合体生成物

本明細書に記述した方法で生じさせる重合体(およびそれらの混合物)には、これらに限定するものでないが、線状低密度ポリエチレン、エラストマー、プラスチック、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリプロピレン共重合体などが含まれる。

#### 【0062】

特に明記しない限り、あらゆる試験方法は出願時に最新の方法である。

#### 【0063】

そのような重合体は狭い分子量分布( $M_w/M_n$ )を示す可能性がある。本明細書で用いる如き用語“狭い分子量分布”は、重合体を示す分子量分布がゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定して例えば約1.5から約8または約2.0から約7.5または約2.0から約7.0または約4.5から約6であることを指す。

#### 【0064】

1つ以上の態様における重合体にはエチレンが基になった重合体が含まれる。用語“エチレンが基になった”を本明細書で用いる場合、これを用語“エチレン重合体”または“ポリエチレン”と互換的に用い、重合体がポリエチレンを重合体の総重量を基準にして例えば少なくとも約50重量%または少なくとも約70重量%または少なくとも約75重量%または少なくとも約80重量%または少なくとも約85重量%または少なくとも約90重量%有することを指す。

#### 【0065】

そのエチレンが基になった重合体は狭い分子量分布( $M_w/M_n$ )を示し得る。

#### 【0066】

そのエチレンが基になった重合体を示す密度(ASTM D-792で測定した時の)は例えば約0.86g/ccから約0.98g/ccまたは約0.88g/ccから約0.965g/ccまたは約0.90g/ccから約0.965g/ccまたは約0.925g/ccから約0.97g/ccまたは約0.95から約0.965であり得る。

#### 【0067】

そのエチレンが基になった重合体を示すメルトインデックス( $MI_2$ )(ASTM D-1238で測定した時)は例えば約0.01dg/分から約100dg/分または約0.01dg/分から約25dg/分または約0.03dg/分から約15dg/分または約0.05dg/分から約10dg/分または0.30dg/分から11dg/分であり得る。そのエチレンが基になった重合体を示す高荷重メルトインデックス(HLMI)は1dg/分から500dg/分または10dg/分から300dg/分であり得る(ASTM D-1238で測定した時)。

#### 【0068】

反応スキーム1に従って生じさせたポリエチレンが示すふわふわした状態のかさ密度は約0.39g/mLから約0.41g/mLの範囲であり得る。反応スキーム1に従って生じさせたポリエチレンが示すふわふわした状態の微細物( $<63\mu m$ )のパーセントは約0から約25の範囲であり得る。反応スキーム1に従って生じさせたポリエチレンが示すふわふわした状態の平均粒径( $D_{50}$ )は90 $\mu m$ から約200 $\mu m$ の範囲であり得る。

。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 9 】

反応スキーム 2 に従って生じさせたポリエチレンが示すふわふわした状態のかさ密度は約 0.33 g/mL から約 0.40 g/mL の範囲であり得る。反応スキーム 2 に従って生じさせたポリエチレンが示すふわふわした状態の微細物 (< 63 μm) のパーセントは約 0 から約 10 の範囲であり得る。反応スキーム 2 に従って生じさせたポリエチレンが示すふわふわした状態の平均粒径 (D50) は 100 μm から約 150 μm の範囲であり得る。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 7 0 】

以下に示す実施例は単に本開示の特定態様を例示しかつ本開示の実施および利点を実証する目的で示すものである。本実施例は例示として示すものであり、明細書の範囲も請求項の範囲も決して限定することを意図するものでないとする。

10

## 【 0 0 7 1 】

特定の試験方法を用いて樹脂および最終使用製品の物性を測定した。これらの試験方法を以下に挙げ、通常の当業者は容易に利用することができるであろう。

## 【 0 0 7 2 】

樹脂に関する試験実験に ASTM D 1238 (A) を用いたメルトインデックスおよび ASTM D 792 を用いた密度を含めた。

## 【 0 0 7 3 】

以下に示す実施例では、チーグラー・ナッタ触媒化合物の調製を 4 つのモルテンインデントーション (Morten's indentions) と滴下漏斗、3 枚羽攪拌機および隔壁を装備した 500 mL の反応槽内で実施した。

20

## 【 実施例 1 】

## 【 0 0 7 4 】

ポリエチレンの製造を反応スキーム 1 (a) に従って生じさせた触媒を用いて実施した。TiBA1 活性化剤を用いた。反応の特徴を表 1 に示す。

## 【 0 0 7 5 】

## 【 表 1 】

表 1

試験 番号	注入した 触媒 (g)	触媒中の Mg (重量%)	アルミニウム (モル/L)	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	収量 (g)
1	0.0069	10.2	0.25	0.125	420
2	0.0069	10.2	0.25	0.250	347
3	0.0069	10.2	0.25	0.500	269
4	0.0069	10.2	0.25	1.000	187

30

## 【 0 0 7 6 】

生じたポリエチレンの特徴を表 2 に示す。

## 【 0 0 7 7 】

【表 2】

表 2

試験 番号	ふわふわ した状態の かさ密度 (g/mL)	ふわふわ した状態の 平均粒径 D50(μm)	ふわふわ した状態の 微細物 ( $<63\mu\text{m}$ )%	生産量 (g/g/時)	MI2 (dg/分)	HLMI (dg/分)	密度 (g/cc)
1	0.39	156	3.8	60729	0.39	12.9	0.9568
2	0.40	145	4.5	50174	0.91	29.7	0.9581
3	0.40	134	4.0	38895	2.63	89.3	0.9620
4	0.40	95	22.4	27039	8.89	293.9	0.9645

10

【0078】

ポリエチレンの製造を反応スキーム 2 (a) に従って生じさせた触媒を用いて実施した。TiBA1 活性化剤を用いた。反応の特徴を表 3 に示す。

【0079】

【表 3】

表 3

試験 番号	注入した 触媒(g)	触媒中の Mg(重量%)	アルミニウム (モル/L)	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	収量(g)
5	0.0132	8.4	0.25	0.125	420
6	0.0132	8.4	0.25	0.250	347
7	0.0132	8.4	0.25	0.500	269
8	0.0132	8.4	0.25	1.000	187

20

【0080】

生じたポリエチレンの特徴を表 4 に示す。

【0081】

【表 4】

表 4

試験 番号	ふわふわ した状態の かさ密度 (g/mL)	ふわふわ した状態の 平均粒径 D50(μm)	ふわふわ した状態の 微細物 ( $<63\mu\text{m}$ )%	生産量 (g/g/時)	MI2 (dg/分)	HLMI (dg/分)	密度 (g/cc)
5	0.37	142	1.9	31335	0.43	11.5	0.9535
6	0.35	138	2.4	26252	1.09	29.5	0.9564
7	0.36	123	4.3	19120	2.78	76.7	0.9600
8	0.33	109	8.4	13657	10.13	290.4	0.9624

30

【0082】

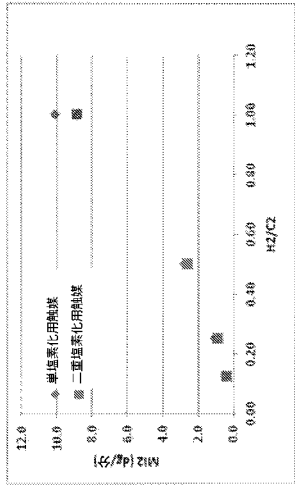
反応スキーム 1 (a) および 2 (a) に従って生じさせた触媒は、本図に示すように匹敵する水素反応を示した。

【0083】

前記は本開示の態様に向けたものである一方、本開示の他のおよびさらなる態様を本開示の基本的範囲から逸脱しない限り考案することができ、その範囲を以下の請求項で決定する。

40

図



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2015/034661

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - B01J 21/10 (2015.01) CPC - B01J 21/10 (2015.05) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - B01J 21/00, 21/06, 21/10, 31/02, 31/12; C08F 10/00, 10/02 (2015.01) CPC - B01J 21/00, 21/06, 21/063, 21/10, 31/02, 31/12; C08F 10/00, 10/02 (2015.05) (keyword delimited) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 502/100, 102, 103; 526/72, 89, 90, 124.1, 124.2 (keyword delimited) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Patents, Google Search terms used: Ziegler-Natta magnesium dialkoxide titanate halogenation chlorination organoaluminum aluminum alkyl Ti(OiPr) <sub>4</sub> Ti (OBu) <sub>4</sub> polyolefin polyethylene polypropylene catalyst fluff bulk density fines size diameter D50 molecular weight distribution Mw/Mn		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/0275197 A1 (COFFY et al) 06 November 2008 (06.11.2008) entire document	1, 2, 4, 5, 11, 12, 17, 19
Y		3, 6-10, 13-16, 18
Y	US 2007/0299224 A1 (VIZZINI et al) 27 December 2007 (27.12.2007) entire document	3, 6-10
Y	CA 2,016,930 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 17 November 1990 (17.11.1990) entire document	13, 14
Y	US 2007/0225390 A1 (WANG et al) 27 September 2007 (27.09.2007) entire document	15
Y	US 2012/0282422 A1 (BOISSIERE et al) 08 November 2012 (08.11.2012) entire document	16, 18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 application or patent 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 August 2015		Date of mailing of the international search report 26 AUG 2015
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Blaine Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## フロントページの続き

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

(72)発明者 ローシャー, デイビッド

アメリカ合衆国テキサス州75601 ロングビュー・オアシスドライブ2516

Fターム(参考) 4J100 AA02P CA01 DA04 DA15 DA16 DA42 EA05 EA09 EA11 FA09

FA19 FA21 FA22

4J128 AC05 AC07 BA01B BA02A BB01B BB02A BC15A BC15B CB35A EA01

EB02 EC01 FA02 FA04 GA05 GA06 GA08 GA09 GB01