

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3897359号  
(P3897359)

(45) 発行日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(24) 登録日 平成19年1月5日(2007.1.5)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 4/658 (2006.01)** CO8F 4/658  
**CO8F 4/6592 (2006.01)** CO8F 4/6592  
**CO8F 10/00 (2006.01)** CO8F 10/00

請求項の数 23 (全 18 頁)

|   |   |
|---|---|
| <p>(21) 出願番号 特願平8-512314<br/>                 (86) (22) 出願日 平成7年10月2日(1995.10.2)<br/>                 (65) 公表番号 特表平9-506391<br/>                 (43) 公表日 平成9年6月24日(1997.6.24)<br/>                 (86) 国際出願番号 PCT/EP1995/003896<br/>                 (87) 国際公開番号 W01996/011218<br/>                 (87) 国際公開日 平成8年4月18日(1996.4.18)<br/>                 審査請求日 平成14年9月26日(2002.9.26)<br/>                 (31) 優先権主張番号 M194A002028<br/>                 (32) 優先日 平成6年10月5日(1994.10.5)<br/>                 (33) 優先権主張国 イタリア(IT)</p> | <p>(73) 特許権者<br/>                 モンテル テクノロジー カンパニー ビー<br/>                 ーブイ<br/>                 オランダ国、エムエス ホフッドルプ<br/>                 2132、フークスティーン 66<br/>                 (74) 代理人<br/>                 弁理士 野河 信太郎<br/>                 (72) 発明者<br/>                 コリーナ ジアンニ<br/>                 イタリア国 カサルッチオ ディ リノ<br/>                 アイ-40033 ビア カルザヴェッチ<br/>                 オ 38<br/>                 (72) 発明者<br/>                 ダロッコ チジアーノ<br/>                 イタリア国 フェラーラ アイ-4410<br/>                 O、ビア エフ ネリ 8</p> |
|---|---|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンの (共) 重合法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 1以上の下記オレフィンを、1以上の反応器中で、アルキル-A1化合物と、M-結合を含有しないTiとVから選択した遷移金属M<sup>1</sup>の化合物および活性形のMgハライドからなる固形成分との反応生成物からなる触媒の存在下で重合させ、オレフィンのホモまたはコポリマーを生成する第1重合段階、

(B) 第1重合段階(A)で得られる生成物を、

(a) 段階(A)で存在する触媒を失活しうる化合物と接触させる、および

(b) 少なくとも1つのM-結合を含有するTi, Zr, VまたはHfから選択され、かつ溶解した遷移金属Mの化合物を含む炭化水素溶媒中に、工程(a)から得られたポリマーを懸濁させ、0~100の温度で操作し、処理の終了時に溶媒を除去することにより、前記少なくとも1つのM-結合を含有するTi, Zr, VまたはHfから選択した遷移金属Mの化合物と任意にアルキル-A1化合物とに接触させる処理工程、

(C) 1以上の下記のオレフィンを、1以上の反応器中で、処理段階(B)で得られる生成物の存在下で重合させる第2重合段階からなることを特徴とする式CH<sub>2</sub>=CHR(式中Rは水素、または1~10の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基)を有する1以上のオレフィンの多段重合法。

【請求項2】

段階(A)で生成されるオレフィンのホモまたはコポリマーが5%より大きい多孔度(空隙のパーセントとして表わす)を有する請求項1による方法。

10

20

## 【請求項3】

工程(A)で生成されるオレフィンのホモまたはコポリマーが10%より大きい多孔度(空隙のパーセントとして表わす)を有する請求項2による方法。

## 【請求項4】

活性形のマグネシウムハライドが $MgCl_2$ で、遷移金属 $M^1$ の化合物が、Tiのハライド、Tiのハロ-アルコレート、 $VCl_3$ 、 $VCl_4$ 、 $VOCl_3$ とVのハロ-アルコレートからなる群より選択される請求項1による方法。

## 【請求項5】

Tiの化合物が、 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ と式 $Ti(OR^1)_mX_n$ (式中 $R^1$ は1~12の炭素原子を有する炭化水素基または $-COR^1$ 、Xはハロゲンおよび $m+n$ はTiの価)のハロ-アルコレートからなる群から選択される請求項4による方法。

10

## 【請求項6】

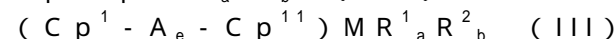
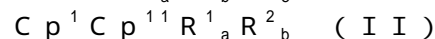
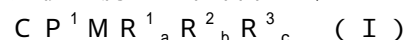
第1重合段階(A)に用いられる固形成分が10~150 $\mu m$ の平均直径を有する回転楕円状(spheroidal)粒子の形である請求項1による方法。

## 【請求項7】

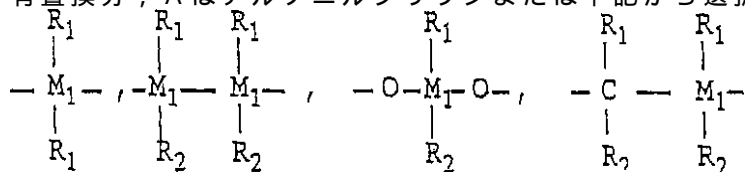
遷移金属Mの化合物が、金属に配位した少なくとも1つのリガンドLからなり、そのリガンドLは共役 $\pi$ 電子を含有する単または多環構造を有する請求項1による方法。

## 【請求項8】

遷移金属Mの化合物が、



[式中MはTi、V、ZrまたはHf;  $Cp^1$ と $Cp^{11}$ は、同一または異なって、シクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基であり、そのシクロペンタジエニル基上の2以上の置換分は、4~6の炭素原子を有する1以上の環を形成できる;  $R^1$ 、 $R^2$ と $R^3$ は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、1~20の炭素原子を有するアルキルもしくはアルコキシ基、6~20の炭素原子を有するアリール、アルキルアリールもしくはアラルキル基、1~20の炭素原子を有するアシルオキシ基、アリル基、珪素含有置換分; Aはアルケニルブリッジまたは下記から選択された構造の1つ、



30

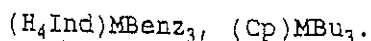
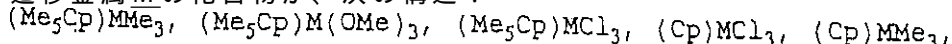
、 $=BR_1$ 、 $=AlR_1$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR_1$ 、 $=PR_1$ および $=P(O)R_1$ (式中 $M_1$ はSi、GeまたはSn;  $R_1$ と $R_2$ は、同一または異なって、1~4の炭素原子を有するアルキル基または6~10の炭素原子を有するアリール基)、a、b、cはそれぞれ0~4の整数; eは0~6の整数、基 $R^1$ 、 $R^2$ と $R^3$ の2以上は環を形成してもよい)

からなる請求項7による方法。

40

## 【請求項9】

遷移金属Mの化合物が、次の構造:



の化合物から選択される請求項7による方法。

## 【請求項10】

遷移金属Mの化合物が、次の構造:

$(Cp)_2MMe_2$ ,  $(Cp)_2MPh_2$ ,  $(Cp)_2MMe_2$ ,  $(Cp)_2MCl_2$ ,  $(Cp)_2M(OMe)_2$ ,  
 $(Cp)_2M(OMe)Cl$ ,  $(MeCp)_2MCl_2$ ,  $(Me_5Cp)_2MCl_2$ ,  $(Me_5Cp)_2MMe_2$ ,  
 $(Me_5Cp)_2MMeCl$ ,  $(Cp)(Me_5Cp)MCl_2$ ,  $(1-MeFlu)_2MCl_2$ ,  $(BuCp)_2MCl_2$ ,  
 $(Me_3Cp)_2MCl_2$ ,  $(Me_4Cp)_2MCl_2$ ,  $(Me_5Cp)_2M(OMe)_2$ ,  $(Me_5Cp)_2M(OH)Cl$ ,  
 $(Me_5Cp)_2M(OH)_2$ ,  $(Me_5Cp)_2M(C_6H_5)_2$ ,  $(Me_5Cp)_2M(CH_3)Cl$ ,  
 $(EtMe_4Cp)_2MCl_2$ ,  $[(C_6H_5)Me_4Cp]_2MCl_2$ ,  $(Et_5Cp)_2MCl_2$ ,  $(Me_5Cp)_2M$   
 $M(C_6H_5)Cl$ ,  $(Ind)_2MCl_2$ ,  $(Ind)_2MMe_2$ ,  $(H_4Ind)_2MCl_2$ ,  
 $(H_4Ind)_2MMe_2$ ,  $\{[Si(CH_3)_3]Cp\}_2MCl_2$ ,  $\{[Si(CH_3)_3]_2Cp\}_2MCl_2$ ,  
 $(Me_4Cp)(Me_5Cp)MCl_2$ .

10

の化合物から選択される請求項7による方法。

【請求項11】

遷移金属Mの化合物が、次の構造：

$C_2H_4(Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(Ind)_2MMe_2$ ,  $C_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$   
 $C_2H_4(H_4Ind)_2MMe_2$ ,  $Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(Me_4Cp)_2MMe_2$   
 $Me_2SiCp_2MCl_2$ ,  $Me_2SiCp_2MMe_2$ ,  $Me_2Si(Me_4Cp)_2MMeOMe$ ,  $Me_2Si(Flu)_2M$   
 $MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-Et-5-iPrCp)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(H_4Ind)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si$   
 $(H_4Flu)_2MCl_2$ ,  $Me_2SiCH_2(Ind)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-Me-H_4Ind)_2MCl_2$ ,  
 $Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-Et-5-iPr-Cp)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-Me-$   
 $5-EtCp)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-Me-5-Me-Cp)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-Me-4,5-$   
 $\backslash \text{ソリイソチニル} )_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(4,5-\backslash \text{ソリイソチニル} )_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-$   
 $EtInd)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-iPr-Ind)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-t-ブチル -$   
 $Ind)MCl_2$ ,  $Me_2Si(3-t-ブチル -5-MeCp)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(3-t-ブチル -5-$   
 $MeCp)_2MMe_2$ ,  $Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(2-Me-4,5-$   
 $\backslash \text{ソリイソチニル} )_2MCl_2$ ,  $Me_2C(Flu)CpMCl_2$ ,  $Ph_2Si(Ind)_2MCl_2$ ,  
 $Ph(Me)Si(Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(H_4Ind)M(NMe_2)OMe$ ,  $\text{イソプロピル} -$   
 $(3-t-ブチル -Cp)(Flu)MCl_2$ ,  $Me_2C(Me_4Cp)(MeCp)MCl_2$ ,  
 $MeSi(Ind)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(Ind)_2MMe_2$ ,  $Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl(OEt)$ ,  
 $C_2H_4(Ind)_2M(NMe_2)_2$ ,  $C_2H_4(Me_4Cp)_2MCl_2$ ,  $C_2Me_4(Ind)_2MCl_2$ ,  
 $Me_2Si(3-Me-Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(2-Me-Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(3-Me-$   
 $Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(4,7-Me_2-Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(5,6-Me_2-Ind)_2MCl_2$ ,  
 $C_2H_4(2,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(3,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(2-Me-$   
 $H_4Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(4,7-Me_2-H_4Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(2,4,7-Me_3-$   
 $H_4Ind)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(4,7-Me_2-Ind)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(5,6-Me_2-$   
 $Ind)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2,4,7-Me_3-H_4Ind)_2MCl_2$ .

20

30

40

の化合物から選択される請求項7による方法。

【請求項12】

第1重合段階(A)に用いられる触媒が、アルキル-A1化合物、電子供与化合物(外部ドナー)およびM<sup>1</sup>-結合を含有しないTiとVから選択された遷移金属M<sup>1</sup>の少なくとも1つの化合物、活性型のマグネシウムハライドと電子供与化合物(内部ドナー)からな

50

る固形成分との反応生成物からなる請求項 1 による方法。

【請求項 13】

電子供与化合物（外部ドナー）が、式  $R_1R_2Si(OR)_2$ （式中  $R_1$  と  $R_2$  は、同一または異なって、1 ~ 18 の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基、 $R$  は 1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキル基）を有する  $Si$  の化合物からなる群から選択される請求項 12 による方法。

【請求項 14】

段階（A）に用いられる触媒を失活しうる化合物が、 $CO$ 、 $COS$ 、 $CS_2$ 、 $CO_2$ 、 $O_2$ 、アセチレン化合物、アレン化合物、一般式  $R_{y-1}XH$ （式中  $R$  は水素または 1 ~ 10 の炭素原子を有する炭化水素基、 $X$  は  $O$ 、 $N$  または  $S$ 、 $y$  は  $X$  の価）の化合物からなる群から選択される請求項 1 による方法。 10

【請求項 15】

段階（A）に存在する触媒を失活しうる化合物が、水である請求項 1 による方法。

【請求項 16】

段階（B）において、第 1 重合段階（A）で得られる生成物が、  
（a）脂肪族炭化水素を、その化合物の  $M^1$  に対するモル比が 50 以上であるような失活用化合物の量で含有する溶液、懸濁液または分散液と接触させ、かつ  
（b）遷移金属  $M$  の化合物、および  $Al$ -トリアルキル（アルキル基は 1 ~ 12 の炭素原子を有する）と繰り返し単位 -  $(R_4)_nAlO$ -（式中  $R_4$  は 1 ~ 12 の炭素原子を有するアルキル基または 6 ~ 10 の炭素原子を有するシクロアルキルもしくはアリール基）を含有する線状または環状アルミノキサン化合物（但し 1 ~ 50 の繰り返し単位を含有）から選択されたアルキル -  $Al$  化合物とを含有する溶液で処理させる請求項 1 による方法。 20

【請求項 17】

重合段階（C）中で、処理段階（B）で得られた生成物、および一緒にまたは分けて、 $Al$ -トリアルキル（アルキル基は 1 ~ 12 の炭素原子を有する）と繰り返し単位 -  $(R_4)_nAlO$ -（式中  $R_4$  は 1 ~ 12 の炭素原子を有するアルキル基、または 6 ~ 12 の炭素原子を有するシクロアルキルまたはアリール基）を含有する線状または環状アルミノキサン化合物（但し 1 ~ 50 の繰り返し単位を含有）から選択されたアルキル -  $Al$  化合物とを少なくとも 1 つの反応器に添加させる請求項 1 による方法。

【請求項 18】

重合段階（A）が液相で行われ、その液相が炭化水素溶剤または 1 以上のオレフィン  $CH_2 = CHR$  で構成され、かつ重合段階（C）が、流動床または機械的攪拌床を有する少なくとも 1 つの気相反応器中で行われる請求項 1 による方法。 30

【請求項 19】

段階（A）と（C）で、重合が、流動床または機械的攪拌床を有する気相反応器中での操作で行われる請求項 1 による方法。

【請求項 20】

処理段階（B）が、気相ループ反応器中で行われる請求項 1 による方法。

【請求項 21】

段階（A）で生成されるポリマー量が、段階（A）と（C）で生成されるポリマーの全量に対し 10 ~ 90 重量%である請求項 1 による方法。 40

【請求項 22】

段階（A）で生成されるポリマー量が、段階（A）と（C）で生成されるポリマーの全量に対し 20 ~ 80 重量%である請求項 1 による方法。

【請求項 23】

（A）1 以上の反応器中で、プロピレンと場合によりエチレンおよび/または 1 以上のオレフィン  $CH_2 = CHR^{11}$ （式中  $R^{11}$  は 2 ~ 10 の炭素原子を有する炭化水素基）を、アルキル -  $Al$  化合物、任意に電子供与化合物（外部ドナー）、 $M^1$ -結合を含有しないチタンとバナジウムから選択した遷移金属  $M^1$  の少なくとも 1 つの化合物、活性型のマグネシウムハライドおよび任意に電子供与化合物（内部ドナー）からなる固体成分との反応 50

生成物からなる触媒の存在下で重合させて、多孔度（空隙のパーセントとして）が10%以上、エチレンおよび/または $CH_2=CHR$  オレフィン誘導単位の含量が20重量%以下、プロピレン誘導単位の含量が80重量%以上、キシレン不溶性が60%以上のオレフィンポリマーを得る第1重合段階、

(B) 段階(A)で得られる生成物を、

(a) 段階(A)で存在する触媒を失活しうる化合物と接触させ、

(b) 少なくとも1つのM-結合を含有するTi, Zr, VまたはHfから選択され、かつ溶解した遷移金属Mの化合物を含む炭化水素溶媒中、工程(a)から得られたポリマーを懸濁させ、0~100の温度で操作し、処理の終了時に溶媒を除去することにより、前記少なくとも1つのM-結合を含有するTi、V、ZrとHfから選択された遷移金属Mの化合物と場合によりアルキル-Al化合物と接触させる処理工程、

10

(C) 1以上の反応器中で、1以上の $CH_2=CHR$ （式中Rは水素または1~10の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基）を、段階(B)で得られた生成物の存在下で重合させ、実質的にアモルファスのオレフィン(コ)ポリマーを段階(A)と(C)で生成されるポリマーの全量に対し20~80重量%の量で得る第2重合段階からなることを特徴とするプロピレンの異相コポリマーの多段製法。

#### 【発明の詳細な説明】

この発明は、2つ以上の反応器で行われるオレフィン $CH_2=CHR$ （式中Rは水素または1~10の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルもしくはアリール基である）の多段重合法に関する。少なくとも1つの反応器中で、前記オレフィンの1以上が、活性型のマグネシウムハライドに支持されたTiおよび/またはVの化合物とアルキル-Al化合物との反応生成物からなる触媒の存在下で重合され、オレフィン系ポリマーが得られる。少なくとも1つの他の反応器中で、最初の反応器で作用さす触媒系の失活の後、前記オレフィン $CH_2=CHR$ の1以上が、少なくとも1つのM-結合を含有する遷移金属Mの化合物と前記オレフィンポリマーを接触させて得られる生成物の存在下に重合され、反応器から直接新規なポリマー組成物を得る。

20

2以上の反応器で行われるオレフィンの多段重合法が特許文献上知られておりかつ工業的な実施に特に興味がある。いずれかの反応器で、温度、圧力、モノマーのタイプと濃度、水素または他の分子量調製剤の濃度のようなプロセスパラメータをそれぞれ変化させることができ、これによって単一工程法に比較して最終物の組成と性質を調節することに非常に大きな順応性をもたらす。

30

多段法は、一般に各種の段階/反応器中で同じ触媒を用いて行われる。すなわち1つの反応器で得られる生成物が排出され、触媒の性質を変更することなく次の段階/反応器に直接送られる。

数段階の工程は各種の反応器で異なった分子量のポリマー種を作ることによって例えば広い分子量分布(MWD)を有するオレフィン(コ)ポリマーの製造への応用が見出されている。各反応器での分子量、従って最終生成物のMWDの範囲は一般に分子量調製剤(水素が好ましい)を用いることによって調節される。また多段法はプロピレンおよびプロピレンとエチレンの混合物についての連続重合により高衝撃性プロピレンコポリマーの製造に用いられる。第1段階でプロピレンはホモ重合されるかまたはエチレンおよび/または4~10の炭素原子を有するオレフィンの小割合と共重合され、立体規則性ポリマーを得、第2段階でエチレンとプロピレンの混合物が第1段階で得られる触媒含有ポリマーの存在下で重合され、改良された衝撃強さを有するポリプロピレン組成物が得られる。

40

このタイプの方法は例えば米国特許第4,521,566号に記載されている。その特許では、高衝撃強さを有するポリプロピレン組成物が多段方法で作られ、すなわちその方法はプロピレンのホモ重合の少なくとも1つの段階とエチレン/プロピレン混合物の重合の少なくとも1つの段階とからなり、その両段階は活性型のマグネシウムハライドに支持されたチタンの化合物からなる触媒の存在下で行われる。

ヨーロッパ特許出願EP-A-433989号には、少なくとも95重量%のプロピレン

50

単位を含有する20～99重量%の結晶性(コ)ポリマーと20～90重量%のエチレン単位を含有する1～20重量%の非結晶性エチレン/プロピレンコポリマーを含有するポリプロピレン組成物の製造方法が記載されている。その方法は2段階で行われる。すなわち液体プロピレン中で行われる第1段階で結晶性プロピレン(コ)ポリマーが作られ、炭化水素溶剤中で行われる第2段階で、非結晶性エチレン/プロピレンコポリマーが作られる。キラルメタロセンとアルミノキサンからなる同じ触媒がこれら両段階で使用されている。ヨーロッパ特許出願EP-A-433990号には、前記EP-A-433989号に記載されたものと類似のプロピレンベースポリマー組成物の2段階製法が記載されている。第1段階では、結晶性プロピレン(コ)ポリマーが液体プロピレン中での重合で作られ、第2段階で非結晶性エチレン/プロピレンコポリマーが気相重合で作られる。この場合もまたキラルメタロセンとアルミノキサンからなる同じ触媒が両反応器で用いられている。

10

ドイツ特許出願DE4130429号には全体を気相で行うブロックコポリマー多段製法が記載されている。第1段階で、プロピレンホモまたはコポリマーからなるマトリックスが、全生成物に対して45～95重量%の量で作られ、前に生成したポリプロピレンマトリックスとそこで用いた触媒の存在下で行われる第2段階では0.1～79.9重量%のエチレン単位を含有するエチレン/オレフィンコポリマーが全生成物に対して5～55重量%の量で作られる。両段階で重合は同じメタロセン触媒を用いる気相で行われている。

従来技術の方法では、各種の制限があり、その1つは同じ触媒が異なる方法段階で使用され、その為個々の段階で得られる生成物の特性が必ずしも最適ではないという事実をもたらす。例えばチタン触媒を使用する多段法で作られたヘテロフェーズコポリマーの場合に第2段階で作られるゴム状コポリマーの性質は貧弱である。実際に、そのチタン触媒は同じモノマー単位の比較的長い序列を含有するエチレン/プロピレンコポリマーを産生し結果として生成物の弾性が貧弱であることが知られている。

20

ここに各種の段階で異なる触媒系を用いて幅広いオレフィン系ポリマー組成物を作ることが可能である多段法を見出した。特に、この発明の方法はチタン触媒またはバナジウム触媒の存在下でオレフィン系ポリマーを作る第1段階と、第1段階で使用した触媒を失活させる第2段階と、前記オレフィンポリマーと少なくとも1つのM-結合を含有するTi、Zr、VまたはHfから選択した遷移金属Mの化合物および/またはそれらの反応生成物の存在下で第1段階で重合されるオレフィンと同一または異なる1以上のオレフィンが重合される第3段階からなる。

30

この発明の方法は、

(A) 1以上の前記オレフィン式 $CH_2=CHR$ を、1以上の反応器中で、アルキル-Al化合物と、M-結合を含有しないTiとVから選択した遷移金属M<sup>1</sup>の化合物および活性形のMgハライドからなる固形成分との反応生成物からなる触媒の存在下で重合させ、オレフィンのホモまたはコポリマーを生成する第1重合段階、

(B) 第1重合段階(A)で得られる生成物を、何れかの順序で

(a) 前記段階(A)で存在する触媒を失活しうる化合物と接触させる、および

(b) 少なくとも1つのM-結合を含有するTi、Zr、VまたはHfから選択した遷移金属Mの化合物と任意にアルキル-Al化合物とに接触させる処理工程、

40

(C) 1以上の下記のオレフィンを、1以上の反応器中で、前記処理段階(B)で得られる生成物の存在下で重合させる第2重合段階からなることを特徴とする。

好ましい実施の1つとして、第1重合段階(A)で作られるオレフィンホモまたはコポリマーは、空隙のパーセントとして表して、5%より大きい多孔度(porosity)、好ましくは10%より大きい多孔度、より好ましくは15%より大きい多孔度を有する。

好ましくは、第1重合段階(A)で作られるポリマーはそれらがマクロポロシティを有することで特徴づけられる。一般にそのポリマーの多孔度の40%以上が10000以上の直径を有する孔による。

空隙のパーセントで表現される多孔度および孔半径の分布は、下記した水銀法により測定

50

する。

ゴム状コポリマーが段階(C)で製造され、第1重合段階(A)で製造されたポリマーの多孔度が、特に問題を生じることなく、気相での作業を可能にする。

第1重合段階(A)で製造されるポリマーの量は、一般に固体成分1gあたり1000gより多く、好ましくは2000gより多く、より好ましくは3000gより多い。

重合段階(A)で製造されるポリマーの量は、段階(A)および(C)で製造されるポリマーの全量に対して10~90重量%の間が好ましく、20~80重量%がより好ましい。

第1重合段階(A)で使用される触媒は、

(i) 活性型でマグネシウムハライド上に支持され、 $M^1$ -結合を含有せずTiとVから選択された遷移金属 $M^1$ の化合物からなる固体成分(固体成分は電子供与化合物(内部ドナー)を含んでもよい。概して、固体成分が、90より高いアイソタクチック値を有するポリマーを得るために必要な立体特異性であるプロピレン、1-ブテンおよび類似の-オレフィンの立体特異性重合用触媒を製造するために使用されるときは、内部ドナーが使用される);と

(ii) アルキル-Al化合物および任意に電子供与化合物(外部ドナー)との反応生成物からなる。

立体規則性ポリマー、例えば高アイソタクチック値のポリプロピレンのポリマーを第1重合段階(I)で製造する場合、外部ドナーを触媒に必要な立体特異性を与えるために使用する。しかしながら、ヨーロッパ特許第EP-A-361493号に記載された種類のジエーテルを内部ドナーとして使用した場合、触媒の立体特異性はそれ自身十分高く、外部ドナーは必要ではない。

チーグラ-ナッタ触媒用支持体として使用され、活性型であるマグネシウムハライド、好ましくは $MgCl_2$ は、特許文献から広く知られている。まず、米国特許第4,298,718号および米国特許第4,495,338号には、チーグラ-ナッタ触媒作用でこれらの化合物を使用することが記載されている。オレフィンの重合用触媒の成分の支持体または助支持体として使用された活性型のマグネシウムハライドは、非活性ハライドのスペクトルに現れる最も強い回折線が強度で減少し、最も強い線と比較してより低い角度側にシフトする最大の強度であるハ口により置き換えられたX線スペクトルによって特徴付けられる。

遷移金属 $M^1$ の化合物は、チタンハライド、チタンハロアルコラート、 $VCl_3$ 、 $VCl_4$ 、 $VOCl_3$ 、バナジウムのハロアルコラートからなる群から選択することが好ましい。チタン化合物の中で、 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ および式 $Ti(OR^1)_mX_n$ のハロアルコラート(式中 $R^1$ は1~12の炭素原子を有する炭化水素基または-COR<sup>1</sup>基であり、Xはハロゲンであり、(m+n)はチタンの価である)が好ましい。

触媒成分(i)は、約10~150 $\mu m$ の平均直径を有する球状粒子の形状で有利に使用される。球状形状での前記成分の好適な製造方法は、例えばヨーロッパ特許第EP-A-395083号、EP-A-553805号およびEP-A-553806号に記載されており、製造方法および生成物の特性に関する記載をここに参照として入れる。

内部ドナー化合物の例として、ヨーロッパ特許第EP-A-361493号、EP-A-361494号、EP-A-362705号およびEP-A-451645号に記載された種類のエーテル、エステル(特にポリカルボン酸のエステル)、アミン、ケトンおよび1,3-ジエーテルがある。

アルキル-Al化合物(ii)は、一般にトリエチル-Al、トリイソブチル-Al、トリ-n-ブチル-Al、トリ-n-ヘキシル-Alおよびトリ-n-オクチル-Alのようなトリアルキルアルミニウム化合物から選択される。アルキル-Alハライド、アルキル-Alヒドリドまたは $AlEt_2Cl$ および $Al_2Et_3Cl_3$ のようなアルカリ-Alセスキクロリドとトリアルキル-Alとの混合物を使用してもよい。

外部ドナーは、内部ドナーと同一でもよく異なってもよい。内部ドナーがフタレートのようなポリカルボン酸のエステルである場合、外部ドナーは式 $R_1R_2Si(OR)_2$ (式中

10

20

30

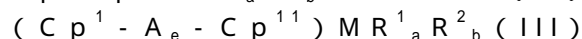
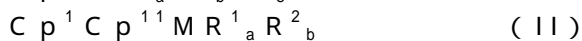
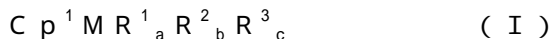
40

50

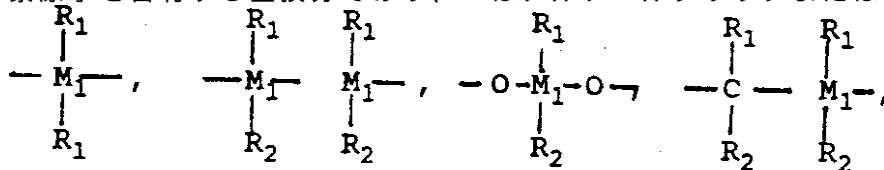
、 $R_1$ および $R_2$ は1~18の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基またはアリーール基である)のシリコン化合物から選択することが好ましい。シランの例としては、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル-t-ブチルジメトキシシランおよびジシクロペンチルジメトキシシランがある。

処理段階(b)で使用される遷移金属Mの化合物は、少なくとも1つのM-結合を含有するTi、V、ZrとHfの化合物から選択される。好ましくは、前記化合物は、金属Mと配位し、共役電子を含む単環または多環構造を有する少なくとも1つのリガンドLを含む。

Ti、V、ZrまたはHfの前記化合物は、下記構造



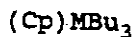
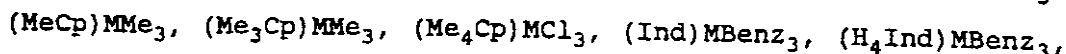
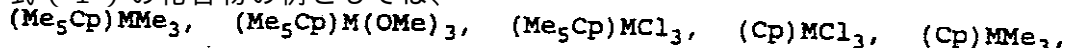
(式中、MはTi、V、ZrまたはHfであり、 $Cp^1$ および $Cp^{11}$ は、同一または異なって、シクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基であり、そのシクロペンタジエニル基上の2以上の置換分は4~6の炭素原子を有する1以上の環を形成できる、 $R^1$ 、 $R^2$ と $R^3$ は、同一または異なって、水素、ハロゲン、1~20の炭素原子を有するアルキルもしくはアルコキシ基、6~20の炭素原子を有するアリーール、アルカリールもしくはアラルキル基、1~20の炭素原子を有するアシルオキシ基、アリル基または珪素原子を含有する置換分であり、Aはアルケニルブリッジまたは



、 $=BR_1$ 、 $=AlR_1$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR_1$ 、 $=PR_1$ および $=P(O)R_1$ { $M_1$ はSi、GeまたはSnであり、 $R_1$ と $R_2$ は、同一または異なって、1~4の炭素原子を有するアルキル基または6~10の炭素原子を有するアリーール基であり、a、bとcはそれぞれ0~4の整数であり、eは1~6の整数であり、かつ基 $R^1$ 、 $R^2$ と $R^3$ の2以上が環を形成できる

から選択された構造をもつものである}を有する成分から選択することが好ましい。この場合において、Cp基が置換されている時、置換分は1~20の炭素原子を有するアルキル基が好ましい。

式(I)の化合物の例としては、



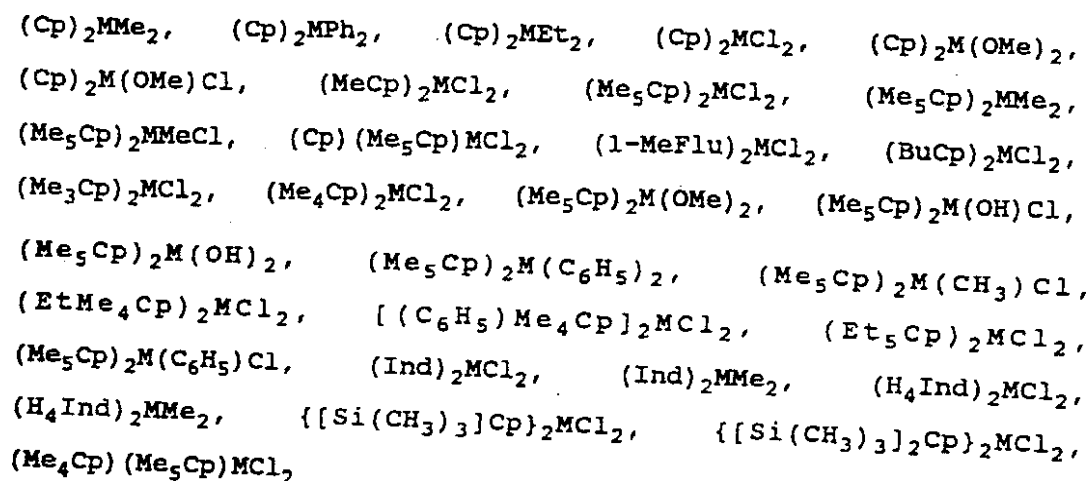
が挙げられる。

式(II)の化合物の例としては、

10

20

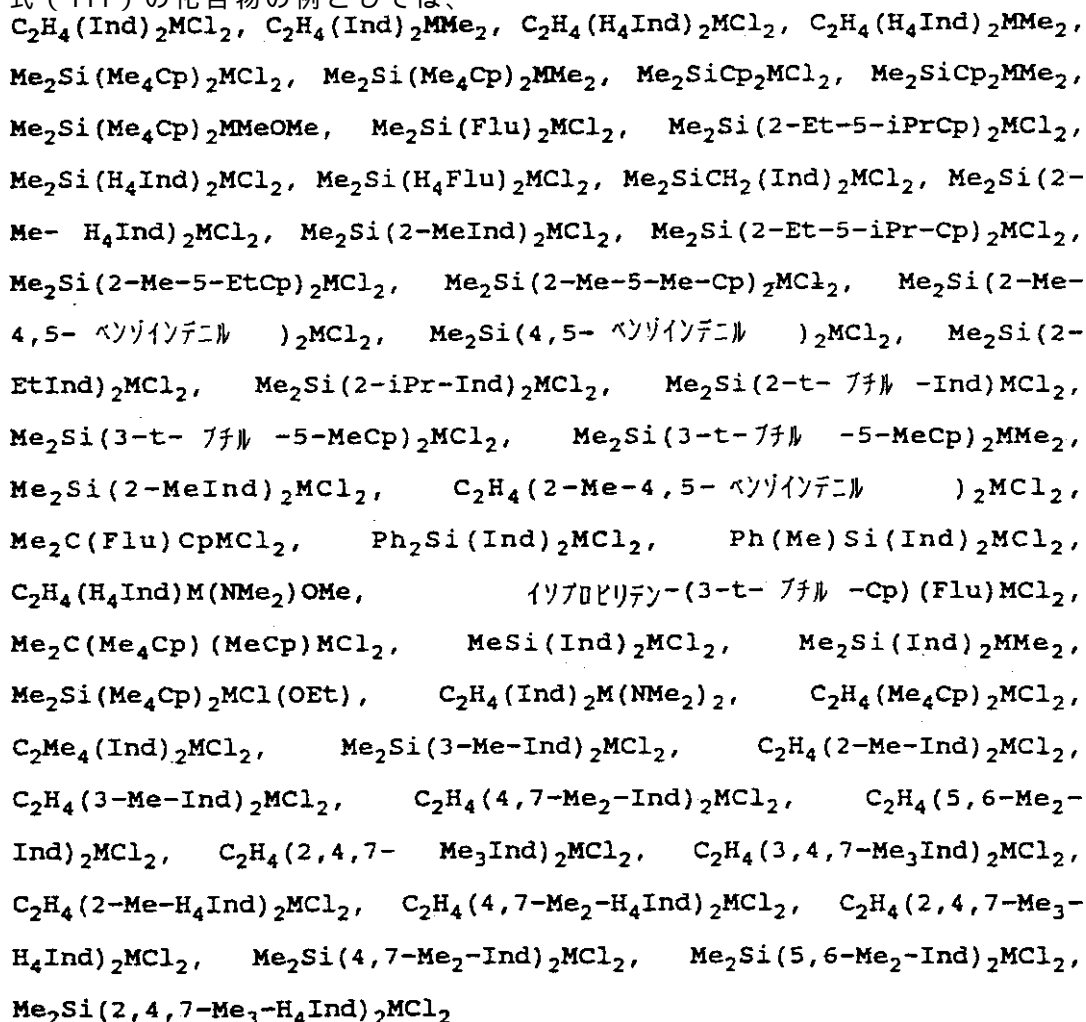
30



10

が挙げられる。

式(III)の化合物の例としては、



20

30

40

が挙げられる。

上記簡略式中の記号は以下の意味を有する：Me = メチル、Et = エチル、iPr = イソプロピル、Bu = ブチル、Ph = フェニル、Cp = シクロペンタジエニル、Ind = インデニル、H<sub>4</sub>Ind = 4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル、Flu = フルオレニル、Benz = ベンジル、M = Ti、V、Zr または Hf、好ましくは Zr。

Me<sub>2</sub>Si(2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>とMe<sub>2</sub>Si(2-MeH<sub>4</sub>Ind)ZrCl<sub>2</sub>型の化合物およびそれらの製造方法は、それぞれヨーロッパ特許出願第EP-A-485822号および第EP-A-485820号に記載されており、その記載をここに参照と

50

して入れる。

$\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-t-ブチル-5-MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ と $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-ベンゾインデニル})\text{ZrCl}_2$ 型の化合物およびそれらの製造方法は、それぞれ米国特許第5,132,262号およびヨーロッパ特許出願第EP-A-549900号に記載されており、その記載をここに参照として入れる。

第1重合段階(A)は、1つ以上の反応器で操作して、液相または気相で行うことができる。液相は、不活性化水素溶媒(懸濁方法)または1以上のオレフィン $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (液体モノマー方法)からなってもよい。気相重合は、公知の流動床技術を使用すること、または機械的攪拌床での条件下で操作することにより行うことができる。

処理段階(B)は、(a)まず、重合段階(A)で製造されたポリマーと前記段階(A)で使用された触媒を失活しうる化合物とを接触させ、(b)次いで(a)で得られた生成物と炭化水素溶媒(ベンゼン、トルエン、ヘプタン、ヘキサン、液体プロパン等)中の遷移金属Mの溶液とを接触させる、2部で行うことが有利である。

処理段階(a)で使用できる化合物の例は、一般式 $\text{R}_{y-1}\text{XH}$ (式中、Rは水素または1~10の炭素原子を有する炭化水素基、XはO、N、またはS、およびyはXの原子価である)を有する化合物からなる群から選択できる。

該化合物の限定されない例としては、アルコール、トリアルコール、モノ-およびジ-アルキルアミン、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ により表される。好ましい化合物はXがOのものであり、その中でも特に水が好ましい。

処理段階(a)に使用できる化合物の他の例としては、 $\text{CO}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ およびアセチレン型またはアレン型化合物である。

失活用化合物と遷移金属 $\text{M}^1$ の化合物のモル比は、段階(A)の触媒を実質的に失活しうるような比が好ましい。この比の値は、好ましくは50より大きく、より好ましくは150より大きく、特に250より大きいことが好ましい。

失活用化合物を段階(A)で得られるポリマーと接触させる処理(a)は種々の方法で行うことができる。これらの1つの方法として、ポリマーを、懸濁または分散溶液中に含まれる炭化水素溶媒と1分から約1時間の間、接触させることが挙げられる。炭化水素溶媒中の失活用化合物の分散の例として、加湿ヘキサンが挙げられる。処理(a)の後、液体が除去され、ポリマーが処理(b)に付される。

処理(b)は、トリイソブチル-Al、トリエチル-Alおよび/または、例えばポリメチルアルミノキサン(MAO)、テトライソブチルアルミノキサンまたはテトラ(2,5-ジメチルヘキシル)-アルミノキサンのようなアルミノキサンのような溶存アルキル-Al化合物を含む炭化水素溶媒の溶液中で遷移金属Mの化合物を使用して行うことが好ましい。遷移金属Mの化合物に対するアルキル-Al化合物のモル比は、2より大きく、5~1000の間であることが好ましい。前記処理(b)は、溶存する遷移金属Mの化合物を含む炭化水素溶媒、任意にアルキル-Al化合物および/またはアルミノキサン中、段階(a)で得られたポリマーを懸濁させ、一般に0~100の範囲、好ましくは10~60の範囲の温度で行い、処理の終わりに溶媒を除去することにより行ってよい。他の方法として、(a)より得られた乾燥ポリマーを、溶液中で遷移金属Mの化合物を保持するために少量の溶媒を含む遷移金属Mの化合物の溶液と接触させることもできる。段階(B)は、気相でループ反応器で行うことが便利であり、第1重合段階で製造されたポリマーは不活性ガスの気流により循環する。不活性化化合物および遷移金属Mの化合物の溶液は、例えば噴霧器で、気相中のループ反応器に供給され、処理の終了時に流動性のない生成物が得られる。段階(b)の前に、生成物を系から除去しうる化合物、例えばアルキル-Alで処理することが便利である。

段階(B)から得られる生成物に含まれ、金属として表現される遷移金属Mの化合物の量は、使用された遷移金属Mの化合物および種々の段階で製造が所望される生成物の相対量に依存して、広範な範囲で変えることができる。一般に、量は生成物1gあたり $1 \cdot 10^{-7} \sim 5 \cdot 10^{-3}$ gの金属M、好ましくは $5 \cdot 10^{-7} \sim 5 \cdot 10^{-4}$ 、より好ましくは $1 \cdot 10^{-6} \sim 1 \cdot 10^{-4}$ である。

10

20

30

40

50

第2重合段階(C)は、1つ以上の反応器で操作して、液相または気相で行うことができる。液相は、不活性化水素溶媒(懸濁方法)または1以上のオレフィン $CH_2=CHR$ (液体モノマー方法)からなってもよい。気相重合は、反応器中、流動床技術を使用すること、または機械的攪拌床で行うことができる。段階(C)の間、 $Al$ -トリアルキル(アルキル基は1~12の炭素原子を有する)、繰り返し単位 $-(R_4)_4AlO-$ (式中 $R_4$ は1~12の炭素原子を有するアルキル基または6~10の炭素原子を有するシクロアルキルもしくはアリール基である)を含有する線状または環状アルミノキサン化合物であり、かつ1~50繰り返し単位含有する前記アルミノキサン化合物から選択されたアルキル- $Al$ 化合物を重合反応器中に供給することが便利である。概して、段階(B)の処理(b)がアルキル- $Al$ 化合物の非存在下で行われた場合、アルキル- $Al$ 化合物は、重合段階(C)で供給される。

10

この発明による方法の利点は、最終生成物の質と工程の順応性の両方に見られる。事実、処理段階(B)は重合段階(A)と(C)で異なる触媒系で行うことが可能である。特に、処理(a)の欠如では、段階(A)で触媒自身の活性を使い尽くすために、段階(A)の多量のポリマーを生産することが必要である。しかしながら、このことはこの段階で生じるあまりに大量の生成物の製造を含む。このことは工程の段階(A)に由来する部分が主として優勢である最終生成物の製法もしくは段階(A)と(C)から生じる画分が均等であるが、ポリマー粒子の不適當な寸法の最終生成物の他の製法を結果として生じる。

この発明の方法は、広範なオレフィンポリマー組成物を製造するために使用できる。特に、この発明の方法は、高衝撃性ポリプロピレン(プロピレンのヘテロフェーズコポリマー)の製造に適している。この場合、同じモノマー単位の相対的に長くない序列を有する弾性コポリマーを得ることができ、それゆえ価値のある弾性特性を有するコポリマーを得ることができる。

20

事実、この発明の更なる観点は、

(A) 1以上の反応器中で、プロピレンと場合によりエチレンおよび/または1以上のオレフィン $CH_2=CHR^{11}$ (式中 $R^{11}$ は2~10の炭素原子を有する炭化水素基)を、アルキル- $Al$ 化合物、任意に電子供与化合物(外部ドナー)、 $M^1$ -結合を含有しないチタンとバナジウムから選択した遷移金属 $M^1$ の少なくとも1つの化合物、活性型のマグネシウムハライドおよび任意に電子供与化合物(内部ドナー)との反応生成物からなる触媒の存在下で重合させて、多孔度(空隙のパーセントとして)が10%以上、エチレンおよび/または $CH_2=CHR^{11}$ オレフィン誘導単位の含量が20重量%以下、プロピレン誘導単位の含量が80重量%以上、キシレン不溶性が60%以上のオレフィンポリマーを得る第1重合段階、

30

(B) 前記段階(A)で得られる生成物が、何れかの順序で、

(a) 段階(A)で存在する触媒を失活しうる化合物と接触させるか、

(b) 少なくとも1つの $M$ -結合を含有する $Ti$ 、 $V$ 、 $Zr$ と $Hf$ から選択された遷移金属 $M$ の化合物と場合によりアルキル- $Al$ 化合物と接触させる処理工程、

(C) 1以上の反応器中で、1以上のオレフィン $CH_2=CHR$ (式中 $R$ は水素または1~10の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基)を、段階(B)で得られた生成物の存在下で重合させ、実質的にアモルファスのオレフィン(コ)ポリマーを段階(A)と(C)で生成されるポリマーの全量に対し20~80重量%の量で得る第2重合段階からなることを特徴とするプロピレンのヘテロフェーズコポリマーの多段階製法である。

40

第1重合段階(A)で製造されるポリマーは、高アイソタクチシティ値を有するポリプロピレンのホモポリマー、またはエチレンおよび/または $CH_2=CHR^{11}$ オレフィンから由来する単位の重量が10重量%より小さい量のプロピレンの結晶性コポリマーであることが好ましい。

段階(C)で製造できる実質的にアモルファスなオレフィン(コ)ポリマーの限定されない例として、約30~70重量%のエチレン由来の単位を有するエチレンとプロピレンの

50

弾性コポリマー、およびエチレンとプロピレンと少量の存在比のジエンの弾性ターポリマー；約30～70重量%のエチレン由来の単位を有するエチレンとブテンの弾性コポリマー、およびエチレン、ブテンとプロピレンの弾性ターポリマー；高分子量（ $> 1$ ）を有するアタックチックポリプロピレンがある。これらコポリマーの例は、ヨーロッパ特許出願第EP-A-586658号および第EP-A-604917号、イタリア特許出願第MI-93A000943号、第MI-93A001405号、第MI-93A001406号、第MI-93A001960号および第MI-93A001963号に記載されており、生成物の特性および製造に使用された触媒に関する部分をここに参照する。

重合段階（A）は、1以上のループ反応器を使用して、液体プロピレン中で、または流動床または機械的攪拌床を有する1以上の反応器を使用して気相で行うことが便利である。流動床を有する気相技術が好ましい。

重合段階（C）は、流動床を有する気相中で1以上の反応器で行うことが好ましい。他の技術（例えば懸濁重合または機械的攪拌床を備えた気相重合）を使用してもよい。

第1重合段階（A）で製造されるポリマーの多孔度は、15%（空隙のパーセントで表現する）より多いことが好ましく、20%より多いことがより好ましい。孔半径の分布は、多孔度の40%以上が1000より大きい直径の孔による。好ましくは、高い値の多孔度のために90%より大きい多孔度は1000より大きい直径を有する孔による。重合段階（C）で製造されるポリマーの量は、段階（A）および（C）で製造されたポリマーの全量に対して、好ましくは25～75重量%、より好ましくは35～65重量%である。

製造方法は、気相中流動床反応器での重合段階（A）および（C）の両方の操作、気相中ループ反応器で行われる段階（B）を継続的に行うことが好ましい。重合段階（A）に先立って、触媒1gあたり5～500gの量で（A）に記載された触媒の存在下、プロピレンまたはプロピレンとエチレンの混合物、および/または $CH_2=CHR^{11}$ オレフィンとプロピレンの混合物を重合させる予備重合段階を行うことが好ましい。

以下の実施例は、この発明を好適に説明する目的で挙げられ、この発明を限定するものではない。

以下の方法を使用して提示した特性を測定した：

- 窒素での多孔度および表面積：BET法により測定した（使用装置：カルロ エルバ（Carlo Erba）社製ソープトマティック（SORPTOMATIC）1800）
- 触媒粒子の大きさ：“マーバーン インストルメンツ（Malvern Instr.）2600”装置で単色レーザー光の光回折の原理に基づく方法により測定した。平均サイズをP50として示す
- メルトインデックスE（MIE）：ASTM-D 1238方法Eにより測定した
- メルトインデックスF（MIF）：ASTM-D 1238方法Fにより測定した
- 度合い比（F/E）：メルトインデックスFとメルトインデックスEとの比
- メルトインデックスL（MIL）：ASTM-D 1238方法Lにより測定した
- 流動性：100gのポリマーが、直径1.25cmの放出穴を有し、垂直方向に対して20°傾いた壁を有する漏斗を通して流れるために要した時間である
- 密度：DIN53194
- ポリマー粒子の形態および粒度分析分布：ASTM-D 1921-63
- キシレン可溶留分：沸騰キシレンでポリマーを溶解し、25に冷却した後、不溶残留物を測定することにより測定した。
- コモノマー量：IRスペクトルから測定されたコモノマーの重量%
- 実密度：ASTM-D 792

- 多孔度：空隙のパーセントとして表された多孔度は、加圧下での水銀の吸収によって測定した。吸収された水銀の体積は、孔の体積に対応する。この測定のために、水銀溜めと高真空ポンプ（ $1 \cdot 10^{-2}$  mba）に接続されたカルロ エルバ社製の検量ディラトメーター（直径3mm）CD3を使用する。秤量された試料（約0.5g）をディラトメーターに置く。次いで、装置を高真空（ $< 0.1$  mmHg）下に置き、この状態を10分間維

10

20

30

40

50

持する。次いで、ディラトメーターを水銀溜めに接続し、水銀を高さ10cmでディラトメーターに示される順位に達するまで、その中にゆっくりと流す。真空ポンプにディラトメーターを接続したバルブを閉じ、装置を窒素で加圧する(2.5Kg/cm<sup>2</sup>)。圧力の影響下で、水銀が孔中に浸透し、順位が材料の多孔度により下がる。水銀が安定した順位がディラトメーターで測定されるので、孔の体積が式 $V = R^2 \cdot H$ (Rはディラトメーターの半径、Hはディラトメーターの水銀の最初と最後の順位の差cmである)より計算される。ディラトメーター、ディラトメーター+水銀、ディラトメーター+水銀+試料を秤量することにより、孔に浸透する前の試料の見掛け体積 $V_1$ 値が計算できる。試料の体積は、式

$$V_1 = [P_1 - (P_2 - P)] / D$$

(式中、Pは試料のグラムでの重さ、 $P_1$ はディラトメーター+水銀のグラムでの重さ、 $P_2$ はディラトメーター+水銀+試料のグラムでの重さ、Dは水銀の密度(25で13.546g/cm<sup>3</sup>)により得られる。多孔度のパーセントは、関係式 $X = (100 \cdot V) / V_1$ により得られる

- 極限粘度(IV): 135でテトラヒドロナフタレンで測定した。

#### 実施例

##### 実施例1(比較例)

##### 段階(A): PPホモポリマーの製造

50mlのガラスフラスコに、ヨーロッパ特許出願EP-A-395083号の実施例3により製造された固体触媒成分0.0161gを無水ヘキサン8ml中のトリエチルアルミニウム(TEAL)0.799g及びシクロヘキシルチメルジメトキシシラン(CMMS)0.31gと予備接触させた。混合物を、まずヘキサンで80、1時間、次いで気体プロピレンで80、1時間逐次洗浄により予めパージした4.25リットルのスチールオートクレーブ中に導入した。次に、液体プロピレン1752gを水素982mlと共に30で導入した。温度を70に上げ、重合を180分間行い、次の特性のポリプロピレンを248g得た: IV = 1.55dl/g; キシレン不溶物質 = 96重量%。

##### 段階(C): エチレン及びプロピレンの共重合

プロピレンを除去した後、同じ反応器に50の温度、19.5バールの圧力で液体プロパン500gを導入した。次いで、イソパー(I SOP A R)C中に溶解したM-MAO7ミリモルを導入し、混合物をポリマーと50、10分間接触させておいた。プロパンを50で蒸発により除去し、気体プロピレンでの洗浄を何回か行い残留プロパンを除去した。エチレン19.3gとプロピレン41.6gを同じ反応器に50でポリマーに加えた。重合を60重量%のエチレンを含む2つのモノマーの混合物を導入することにより行った。共重合を50、9バールで120分間行った。表1に示す特性を有するコポリマー276gを得た。

##### 実施例2(比較例)

##### 段階(A): ppホモポリマーの製造

触媒及びプロピレンホモポリマーを実施例1の段階Aに記載したように製造した。重合を固体触媒成分を0.0132g使用することにより行った。次の特性のホモポリマー209gを得た: IV = 1.57dl/g; キシレン不溶分 = 96.1重量%。

##### 段階(B): EBTHI-ZrCl<sub>2</sub>での処理(b)

プロピレン1を除去した後、同じ反応器に50の温度、19.5バールの圧力で液体プロパン500gを充填した。次いで、M-MAO11.7ミリモル有するイソパーCと25、10分間予備接触させたEBTHI-ZrCl<sub>2</sub>0.005gを導入した。混合物を50、10分間ポリマーと接触させておいた。プロパンを50で蒸発により除去し、気体プロピレンでの洗浄を何回か行い残留プロパンを除去した。

##### 段階(C): エチレンとプロピレンの共重合

実施例1の段階(C)に記載した工程に従い、240分間共重合を行い、表1に示す特性でコポリマー381gを得た。

##### 実施例3

10

20

30

40

50

段階(A) : PPホモポリマーの製造

触媒とプロピレンホモポリマーを実施例1の段階(A)に記載したように製造した。重合を固体触媒成分0.0146g使用して行い、次の特性を有するホモポリマー186gを得た : IV = 1.55 dl/g ; キシレン不溶分 = 95.9重量%。

段階(B) : H<sub>2</sub>Oでの処理(a)及びEBTHI-ZrCl<sub>2</sub>での処理(b)

プロピレンを脱ガスした後、同じ反応器に0.0513gのH<sub>2</sub>Oで加湿されたヘキサン1000mlを充填した。50℃で30分間、窒素雰囲気中、ポリマーと接触させておいた。液体を吸い上げにより除去し、真空/窒素のサイクルで、室温で何回か洗浄を行った。同じ反応器に50℃の温度で、19.5バールの圧力で液体プロパン500gを充填した。次いで、M-MAO11.7ミリモル有するイソパーCと25℃、10分間予備接触させたEBTHI-ZrCl<sub>2</sub>0.005gを導入した。混合物を50℃、10分間ポリマーと接触させておいた。プロパンを50℃で蒸発により除去し、気体プロピレンでの洗浄を何回か行い残留プロパンを除去した。

10

段階(C) : エチレンとプロピレンの共重合

実施例1の段階(C)に記載された工程に従い、50分間共重合を行い、表1に示す特性でコポリマー256gを得た。

実施例4(比較例)

段階(A) : PPホモポリマーの製造

50mlのガラスフラスコに、ヨーロッパ特許出願EP-A-395083号の実施例3により製造された固体触媒成分0.0187gを無水ヘキサン8ml中のトリエチルアルミニウム(TIBAL)1.48g及びシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMMS)0.0706gと予備接触させた。混合物を、まずヘキサンで80℃、1時間、次いで気体プロピレンで80℃、1時間逐次洗浄により予めパージした4.25リットルのスチールオートクレーブ中に配置した。次に、液体プロピレン1286gを30℃で導入した。温度を70℃に上げ、重合を120分間行い、次の特性を有するホモポリマーを32g得た : IV = 5.68 dl/g ; キシレン不溶分 = 89.7重量%。

20

段階(C) : エチレン及びプロピレンの共重合

プロピレンを脱ガスした後、同じ反応器に50℃の温度、19.5バールの圧力で液体プロパン500gを導入した。次いで、シクロヘキサン中に溶解したTIBAO9.38ミリモルを導入し、混合物をポリマーと50℃、10分間接触させておいた。プロパンを50℃で蒸発により除去し、気体プロピレンでの洗浄を何回か行い残留プロパンを除去した。エチレン33.8gとプロピレン72.9gを同じ反応器に50℃で得られた生成物に加えた。コポリマーの組成を60重量%のエチレンを含む2つのモノマーの混合物を供給することにより一定に20保った。共重合を50℃、15バールで245分間行った。表2に示す特性を有するコポリマー315gを得た。

30

実施例5(比較例)

段階(A) : ppホモポリマーの製造

触媒及びプロピレンホモポリマーを実施例4の段階(A)に記載したように製造した。重合を固体触媒成分を0.02g使用することにより行い、次の特性を有するホモポリマー69gを得た : IV = 4.69 dl/g ; キシレン不溶分 = 82重量%。

40

段階(B) : EBTHI-ZrCl<sub>2</sub>での処理(b)

プロピレンを脱ガスした後、同じ反応器に50℃の温度、19.5バールの圧力で液体プロパン500gを充填した。次いで、TIBAO9.38ミリモル有するシクロヘキサンと25℃、10分間予備接触させたEBTHI-ZrCl<sub>2</sub>0.004gを導入した。混合物を50℃、10分間ポリマーと接触させておいた。プロパンを50℃で蒸発により除去し、気体プロピレンでの洗浄を何回か行い残留プロパンを除去した。

段階(C) : エチレンとプロピレンの共重合

実施例1の段階(C)に記載した工程に従い、54分間共重合を行い、表2に示す特性を有するコポリマー353gを得た。

実施例6

50

## 段階(A) : ppホモポリマーの製造

触媒及びプロピレンホモポリマーを実施例4の段階(A)に記載したように製造した。重合を固体触媒成分を0.0414g使用することにより行い、次の特性を有するホモポリマー170gを得た：IV = 4.4 dl/g；キシレン不溶分 = 85.3重量%。

段階(B) : H<sub>2</sub>Oでの処理(a)及びEBTHI-ZrCl<sub>2</sub>での処理(b)

プロピレンを脱ガスした後、同じ反応器に0.068gのH<sub>2</sub>Oで加湿されたヘキサン1000mlを充填した。それを50℃で30分間、窒素雰囲気中、ポリマーと接触させておいた。液体を吸い上げにより除去し、真空/窒素のサイクルで、室温で何回か洗浄を行った。次いで、同じ反応器に50℃の温度、19.5バールの圧力で液体プロパン500g中に溶解されたTIBAL1.48gを充填した。次いで、TIBAO46.9ミリモル有するシクロヘキサンと25℃、10分間予備接触させたEBTHI-ZrCl<sub>2</sub>0.020gを導入した。混合物を50℃、10分間ポリマーと接触させておいた。プロパンを50℃で蒸発により除去し、気体プロピレンでの洗浄を何回か行い残留プロパンを除去した。

## 段階(C) : エチレンとプロピレンの共重合

実施例1の段階(C)に記載した工程に従い、81分間共重合を行い、表2に示す特性を有するコポリマー260gを得た。

表 1

## 実施例 1 ~ 3 のコポリマーの特性

| 実施例         |      | 1       | 2       | 3       |
|-------------|------|---------|---------|---------|
| E P R       | 重量%  | 2 1 . 4 | 5 3 . 8 | 4 0 . 2 |
| M. p. DSC * | °C   | 1 1 8   | 1 1 6   | —       |
| M. p. DSC * | °C   | 1 6 7   | 1 6 4   | 1 6 6   |
| キシレン可溶分     | 重量%  | 1 2 . 9 | 4 3 . 9 | 4 2     |
| キシレン不溶分     | 重量%  | 8 7 . 1 | 5 6 . 1 | 5 8     |
| IVホモポリマー    | dl/g | 1 . 5 5 | 1 . 5 7 | 1 . 5 5 |
| IV最終        | dl/g | 2 . 7 7 | 2 . 7 1 | 1 . 2 4 |

10

20

30

表 2

## 実施例 4 ~ 6 のコポリマーの特性

| 実施例         |      | 4       | 5       | 6       |
|-------------|------|---------|---------|---------|
| E P R       | 重量%  | 9 0     | 8 2     | 3 5     |
| M. p. DSC * | °C   | 1 1 6   | 1 1 3   | —       |
| M. p. DSC * | °C   | 1 5 8   | 1 5 6   | 1 5 9   |
| キシロソ可溶分     | 重量%  | 5 3 . 2 | 5 8 . 4 | 4 1 . 1 |
| キシロソ不溶分     | 重量%  | 4 4 . 7 | 3 9 . 8 | 5 7 . 9 |
| IVホモポリマー    | dl/g | 5 . 6 8 | 4 . 6 9 | 4 . 4   |
| IV最終        | dl/g | 8 . 8 1 | 6 . 3 5 | 2 . 9 6 |

\* 1 0 0 ~ 1 8 0 °C の示差熱分析曲線の領域で実施し、P P ホモポリマー及びゴムの半結晶留分の融点ピークは、もし生じているなら、出現する。

10

20

30

40

## フロントページの続き

- (72)発明者 ガリベルティ マウリッツィオ  
イタリア国、ミラノ アイ - 20137 ビア ヴェルトイバ 4
- (72)発明者 アルピッツァティ エンリコ  
イタリア国、アローナ アイ - 28041 ビア ローマ 64
- (72)発明者 ノリスティ ルチアーノ  
イタリア国、フェラーラ アイ - 44100 ビア コミタト ディ リピラジオン 19

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開平03 - 234718 (JP, A)  
特開平06 - 199949 (JP, A)  
特開平03 - 062805 (JP, A)  
特開昭63 - 063712 (JP, A)  
特開昭61 - 221208 (JP, A)  
特表平06 - 505046 (JP, A)  
米国特許第04521566 (US, A)  
国際公開第94 / 017112 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C08F 4/60 - 4/70  
C08L 1/00 - 101/16