

【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17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2004-526014(P2004-526014A)

【公表日】平成16年8月26日(2004.8.26)

【年通号数】公開・登録公報2004-033

【出願番号】特願2002-564974(P2002-564974)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 F 4/68

C 0 8 F 10/00

【F I】

C 0 8 F 4/68

C 0 8 F 10/00 5 1 0

【手続補正書】

【提出日】平成17年1月24日(2005.1.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

オレフィン重合のための触媒組成物であって、

(a) 少なくとも1種類のバナジウム化合物と、少なくとも1種類のさらに別の遷移金属化合物および/または少なくとも1種類のアルコールと、少なくとも1種類のマグネシウム化合物と、ポリ塩化ビニル、ポリケトン、加水分解ポリケトンおよびエチレン-ビニルアルコールコポリマーを含む群から選択される高分子材料とを含む固体触媒前駆体、および

(b) 少なくとも1種類のアルミニウム化合物を含む助触媒、を有してなることを特徴とする触媒組成物。

【請求項2】

前記バナジウム化合物が、一般化学式 $V(OR^1)_n X_{4-n}$ 、 $V(R^2)_n X_{4-n}$ 、 VX_3 および VOX_3 により表され、ここで、 R^1 および R^2 は、1から20の炭素原子を有する、アルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を表し、Xはハロゲンを表し、nは0から4を満たす数を表すことを特徴とする請求項1記載の触媒組成物。

【請求項3】

前記バナジウム化合物が、バナジウムテトラエトキシド、バナジウムテトラプロポキシド、バナジウムテトラブトキシド、三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、およびバナジウムジクロロジエトキシドを含む群から選択されることを特徴とする請求項2記載の触媒組成物。

【請求項4】

前記バナジウム化合物が四塩化バナジウムおよび/またはオキシ三塩化バナジウムであることを特徴とする請求項3記載の触媒組成物。

【請求項5】

前記遷移金属化合物が、一般化学式 $Tm(OR^3)_m X_{4-m}$ 、 $TmOX_3$ および $Tm(R^4)_m X_{4-m}$ により表され、ここで、 Tm はチタンまたはバナジウムであり、 R^3 および R^4 は、1から20の炭素原子を有するアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を表し、Xはハロゲン原子を表し、mは0から4を満たす数を表すことを特徴とする請求項1か

ら 4 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 6】

前記遷移金属化合物が、チタントリクロロメトキシド、チタンジクロロジメトキシド、チタンテトラメトキシド、チタントリクロロエトキシド、チタンジクロロジエトキシド、チタンテトラエトキシド、チタントリクロロプロポキシド、チタンジクロロジプロポキシド、チタンクロロトリプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、チタントリクロロプトキシド、チタンジクロロジプトキシド、チタンテトラプトキシド、四塩化バナジウム、バナジウムテトラエトキシド、バナジウムテトラプロポキシド、バナジウムテトラプトキシド、オキシ三塩化バナジウム、およびバナジウムジクロロジエトキシドを含む群から選択されることを特徴とする請求項 5 記載の触媒組成物。

【請求項 7】

前記遷移金属化合物がチタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシドおよび/またはチタンテトラプトキシドであることを特徴とする請求項 6 記載の触媒組成物。

【請求項 8】

前記アルコールが、一般化学式 R^5OH により表され、ここで、 R^5 は、1 から 20 の炭素原子を有するアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であることを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 9】

前記アルコールが、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、第三ブタノール、シクロヘキサノール、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノールおよび/またはそれらの混合物を含む群から選択されることを特徴とする請求項 8 記載の触媒組成物。

【請求項 10】

前記マグネシウム化合物が、 R^6 は 1 から 20 の炭素原子を有する炭化水素基であり、 X はハロゲン原子である一般化学式 R^6MgX により表されるグリニャール化合物、および/または、 R^7 および R^8 の各々は 1 から 20 の炭素原子を有する炭化水素基である一般化学式 R^7R^8Mg により表されるジアルキルマグネシウム化合物であることを特徴とする請求項 1 から 9 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 11】

前記マグネシウム化合物は、ジエチルマグネシウム、ジ-*n*-プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジイソブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム、塩化ヘキシルマグネシウムおよび/またはそれらの混合物を含む群から選択されることを特徴とする請求項 10 記載の触媒組成物。

【請求項 12】

前記高分子材料が、約 5 から 1000 マイクロメートルの平均粒径、少なくとも約 $0.05 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の気孔容積、約 20 から 10000 オングストロームの気孔径、および約 0.1 から $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する粒子の形態にあることを特徴とする請求項 1 から 11 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 13】

前記気孔径が約 500 から 10000 オングストロームまでであり、前記比表面積が約 0.2 から $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ までであることを特徴とする請求項 12 記載の触媒組成物。

【請求項 14】

前記高分子材料がポリ塩化ビニルであることを特徴とする請求項 1 から 13 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 15】

前記ポリ塩化ビニルが、約 5000 から 500000 g / mol の範囲の分子量を有することを特徴とする請求項 14 記載の触媒組成物。

【請求項 16】

前記マグネシウム化合物が、高分子材料 1 g 当たり約 0.05 ミリモルから約 20 ミリモルの範囲で用いられることを特徴とする請求項 1 から 15 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 17】

前記触媒前駆体中のバナジウム対マグネシウムのモル比が約 0.01 から約 50 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 から 16 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 18】

前記触媒前駆体中のバナジウム対遷移金属化合物のモル比が約 0.01 から約 50 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 から 17 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 19】

アルコールが用いられた場合、前記触媒前駆体中のバナジウム対 OH 基のモル比が約 0.01 から約 50 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 から 18 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 20】

前記アルミニウム化合物は、一般化学式 $R^9 \text{AlX}_{3-o}$ により表され、ここで、 R^9 は 1 から 10 の炭素原子を有する炭化水素基を表し、 X はハロゲンを表し、 o は 0 から 3 を満たす数を表すことを特徴とする請求項 1 から 19 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 21】

前記アルミニウム化合物がトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムまたはトリ-n-ヘキシルアルミニウムであることを特徴とする請求項 20 記載の触媒組成物。

【請求項 22】

前記アルミニウム化合物が、一般化学式 $R^{10}R^{11}Al-O-AlR^{12}R^{13}$ により表され、ここで、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、1 から 12 の炭素原子を有する、同じかまたは異なる線状、枝分れまたは環状のアルキル基であることを特徴とする請求項 1 から 19 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 23】

前記アルミニウム化合物がメチルアルミノキサン (MAO) または修飾メチルアルミノキサン (MMAO) であることを特徴とする請求項 22 記載の触媒組成物。

【請求項 24】

前記アルミニウム化合物がアルキルアルミニウムおよびアルミノキサンの混合物であることを特徴とする請求項 1 から 23 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 25】

前記助触媒が、前記触媒前駆体中の遷移金属のモルに対する該助触媒中のアルミニウムのモルで表して、約 10 から 5000 の量で使用されることを特徴とする請求項 1 から 24 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 26】

請求項 1 から 25 いずれか 1 項記載の触媒組成物を調製する方法であって、

(a) 前記固体触媒前駆体の成分を組み合わせ、

(b) 該触媒前駆体をアルミニウム化合物により活性化する、

各工程を有してなることを特徴とする方法。

【請求項 27】

前記触媒前駆体が、重合の前または最中に、一部または全部が前記アルミニウム化合物により活性化されることを特徴とする請求項 26 記載の方法。