

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6141513号
(P6141513)

(45) 発行日 平成29年6月7日(2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月12日(2017.5.12)

(51) Int.Cl. F 1
CO8F 4/657 (2006.01) CO8F 4/657
CO8F 10/00 (2006.01) CO8F 10/00 510

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-505811 (P2016-505811)	(73) 特許権者	513076604
(86) (22) 出願日	平成26年4月2日(2014.4.2)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(65) 公表番号	特表2016-517904 (P2016-517904A)		チエタ・ア・レスポンサビタ・リミター
(43) 公表日	平成28年6月20日(2016.6.20)		タ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/056625		イタリア、1-20127 ミラノ、ヴィ
(87) 国際公開番号	W02014/161905		ア ソペルガ 14/ア
(87) 国際公開日	平成26年10月9日(2014.10.9)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成27年10月1日(2015.10.1)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	13162413.2	(72) 発明者	シモナ・グイドッティ
(32) 優先日	平成25年4月5日(2013.4.5)		イタリア共和国 フェラーラ アイー44
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		122 ピアッツァーレ・グイード・ドネ
			ガニ 12 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
			タ・リミタータ内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒成分

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

必要によってエチレンとの混合物にて $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ のオレフィン（ここで R は 1 ~ 12 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル）の（共）重合を行う固体触媒成分であって、

Ti、Mg、Cu、Cl および電子供与体化合物を含み、

Cu/Ti の重量比は 0.5 未満であることを特徴とする、固体触媒成分。

【請求項 2】

Cu/Ti の重量比が 0.1 ~ 0.45 の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 に記載の固体触媒成分。

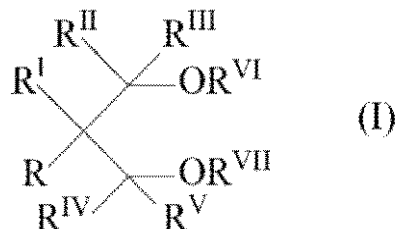
【請求項 3】

前記 Cu 化合物は、ハロゲン化銅、酢酸銅、酸化銅から選ばれることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の固体触媒成分。

【請求項 4】

電子供与体化合物は、任意置換芳香族モノカルボキシ酸またはポリカルボキシ酸のアルキルおよびアリアルエステル、マロン酸のエステル、グルタル酸のエステル、マレイン酸のエステル、下記の式で表される 1, 3 - ジエーテルからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のうちいずれか一項に記載の固体触媒成分。

【化 1】



(ここにおいて、 R 、 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} および R^V は互いに同一または相違であり、水素または1～18個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルであり、 R^{VI} および R^{VII} は互いに同一または相違であり、 $R-R^V$ と同様の意味を持つが水素ではなく、一つ以上の $R-R^{VII}$ 基は結合して環(cycle)を形成することができる。)

10

【請求項 5】

$CH_2=CHR$ のオレフィン(ここで R は1～12個の炭素原子を有する水素またはヒドロカルビルラジカル)の(共)重合工程であって、

(i) 請求項 1 に記載の固体触媒成分と

(ii) アルキルアルミニウム化合物とを接触させ、

(iii) 必要によって外部電子供与体化合物と更に接触させて得た生成物を含む触媒の存在下で行われることを特徴とする、工程。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はオレフィン、特にプロピレンの(共)重合に用いられ、 Mg 、 Cu 、 Ti 、ハロゲン成分、並びに少なくとも1種の電子供与体化合物を含む触媒成分に関するものである。本発明は更に、前記触媒成分から得た触媒と、前記触媒のオレフィン、特にプロピレンの(共)重合工程における用途にも関する。

【背景技術】

【0002】

プロピレンのようなオレフィン類の立体特異的重合(stereospecific polymerization)に用いられる触媒成分は当該分野で既知のものであり、チーグラー・ナッタタイプに分類される。最初に開発された触媒は、 $TiCl_4$ をアルミニウムアルキルで還元して得た固体の $TiCl_3$ を用いるものであり、工業分野で幅広く使用されるものであった。しかしながら、該触媒の活性や立体規則性がかなり低いため、重合体に脱灰処理をほどこして触媒残部を取り除き、洗浄して生成されたアタクチック重合体を取り除かなければいけなかった。現在、工業分野に最も幅広く普及されている触媒類は、チタン化合物を担持する二ハロゲン化マグネシウムと、アルキルアルミニウム化合物と組み合わせて用いる内部電子供与体化合物とからなる固体触媒成分を含む。従来、前記触媒はイソタクチシチーを高める外部供与体(例：アルコキシシラン)と共に用いるのが一般的であった。好ましい内部供与体の例としてはフタル酸のエステルからなるものが挙げられ、最も多く用いられるのはフタル酸ジイソブチルである。内部供与体のフタル酸塩を外部供与体のアルキルアルコキシシランと組み合わせて用いる。その結果として、触媒系の活性は増加し、プロピレン重合体は高いイソタクチシチーとキシレン不溶性を有するようになる。しかしながら固体触媒成分、特にフタル酸塩とは異なる供与体を用いる固体触媒成分は、立体規則性(sterioregular)重合体を生成する可能性が極めて高いということに、研究者らは着目した。実際に、立体特異性触媒成分の量が多ければ多いほど、立体規則性外部供与体を少なく用いても重合体が目標する程度のキシレン不溶性を得ることができる。言い換えれば、生産効率が更に高まるのである。

30

40

【0003】

この事実に基づくと、固体触媒成分の立体特異性を改善する方法を見つけること、特に応用性の高い方法を見つけ出すことはそう難しくない。

50

【0004】

塩化マグネシウム系担体が発見されて以来、担体に化合物を添加して最終触媒に新しい性質を与えるか、性質を改善しようとする試みは後を絶たなかった。

【0005】

米国特許第4613655号は、相当量(30重量%以上)の異なる無機化合物、中でも Cu_2Cl_2 (表VII)を MgCl_2 と混合し、 TiCl_4 の存在下で粉碎して触媒を生成する方法を開示している。 MgCl_2 の希釈効果とは別途に、エチレン重合に用いられる該触媒は、 Cu_2Cl_2 の存在下で用いられた場合より特に改善されたとは言えない具合であった。

【0006】

日本公開特許第2010-155949号は、含銅化合物を用いるという共通点を持つ様々な技術を調製段階に導入して固体触媒成分を調製する方法を開示している。調製法と特定の成分によって、触媒(表1および表2)内の最終銅含有量と、チタンに対する銅の相対比とは、 Cu/Ti 重量比を1.91(実施例1、最大値)~0.55(実施例7、最低値)の範囲内で多様に変化させる。

【0007】

前記の引用文献によると、含銅触媒成分は触媒活性を増加させる一方、立体特異性は対照群の触媒(銅無し)と同様の水準を維持させるか、僅かに増加させる。これは、銅無し触媒(比較例1、 CXS 2.3)に比べ、立体特異性は重量比 Cu/Ti が1より高い触媒(1-2)においてのみ増加する傾向にあって、特に Cu/Ti 重量比が1.91(実施例1、 CXS 1.1)~0.77(実施例3、 CXS は比較例1と同じ2.3)の範囲内で立体特異性の線形減少傾向(増加した CXS 値、つまり低結晶度溶解性物質の量により示される)を明確に示す表1の実施例1~3および比較例1(この場合、触媒は全て同じ方式で調製された)から明確に知ることができる。更に、触媒は異なる方式(実施例4)で調製された場合、銅無し触媒(比較例2)に比べて立体特異性は全く増加しなかった。また、異なる方式で調製された触媒で、 Cu/Ti 重量比が0.55である場合、同じ銅無し触媒(比較例5)に比べ、立体特異性はむしろ劣化する傾向を見せた。

【0008】

日本公開特許第2010-155948号および第2010-155950号も、同様の内容を教示している。

【0009】

出願人は、チタン原子を担体する含マグネシウム担体と、特定量の銅化合物により修飾された供与体とを含む触媒成分の立体特異性が増加するという事実を明らかにすることに成功している。

【発明の概要】

【0010】

よって本発明の目的は、 Ti 、 Mg 、 Cu 、 Cl および電子供与体化合物を含み、 Cu/Ti 重量比が0.5未満である固体触媒成分を提供することである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の固体触媒成分において、 Cu/Ti 重量比は0.1~0.45の範囲内であるのが好ましい。

【0012】

銅の含有量は、固体触媒成分の総重量を基準として2%未満であるのが好ましく、1.8%以下であるのが更に好ましく、1.5%未満であるのが特に好ましい。 Cu/Mg のモル比は0.001~0.05の範囲内であるのが好ましい。

【0013】

チタン原子の60%以上、更に好ましくは70%以上は、+4の原子価を持つのが好ましい。チタンの総含有量は固体触媒成分の総重量を基準として0.5重量%以上であり、0.8重量%を超えるのが好ましい。特定の実施形態において、0.5~3重量%の範囲

10

20

30

40

50

内であるのが良く、0.8重量%超過2.5重量%以下であるのがより好ましく、1.1~2.5重量%の範囲内であるのが特に好ましい。後者の範囲は、CuCl₂から由来した銅原子と、内部供与体に当たる任意置換芳香族モノカルボキシ酸またはポリカルボキシ酸と共に組み合わせるのが特に好ましい。

【0014】

固体成分粒子は実質的に球形の形態(morphology)を有し、平均粒径は5~150μm、好ましくは20~100μm、より好ましくは30~90μmである。粒子が実質的に球形であるため、長軸と短軸との比は1.5以下となり、好ましくは1.3未満となる。

【0015】

マグネシウム原子は塩化マグネシウムから由来するのが好ましく、二塩化マグネシウムから由来するのが更に好ましく、不活性化塩化物(格子距離2.56)のスペクトルにおいて最も強く表われる回折線の強度が減り、全部または一部が格子距離(d)2.95にて落ちる反射線と融合する範囲まで広がるのが特徴であるX線スペクトルを持つ、活性型の二塩化マグネシウムから由来するのがより好ましい。融合が完了すると、生成された単一ブロードピークは、最も強い回折線の角度より低い角度に向かって変位する最大強度を持つことになる。

【0016】

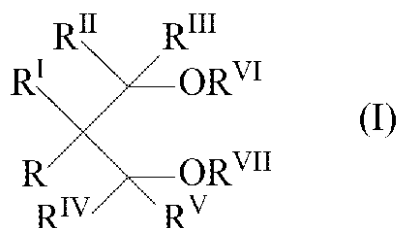
チタン原子は、Ti(OR)_nX_{4-n}(nは0~4、Xはハロゲン、Rは炭化水素ラジカル、好ましくはアルキル、1~10個の炭素原子を有するラジカルまたはCOR基)により表されるチタン化合物から由来するのが好ましい。特に好ましいのは、少なくとも1つのチタン-ハロゲン結合、つまり四ハロゲン化チタンまたはハロゲンアルコールを有するチタン化合物である。好ましい特定化合物としては、TiCl₄およびTi(OEt)Cl₃が挙げられる。

【0017】

本発明の成分は更に、エステル、エーテル、アミン、シラン、ケトンまたはこれらの混合物から選ばれる電子供与体化合物(内部供与体)を含む。中でも、任意置換芳香族モノカルボキシ酸またはポリカルボキシ酸のアルキルおよびアリールエステル、例えば安息香酸またはフタル酸のエステルや、マロン酸、グルタル酸およびマレイン酸から選ばれた脂肪酸のエステルが特に好ましい。エステルの特定の例としては、n-ブチルフタレート、di-イソブチルフタレート、di-n-オクチルフタレート、エチル-ベンゾエートおよびp-エトキシエチル-ベンゾエートが挙げられる。更に、WO2010/078494や米国特許第7388061号に開示されたジエステルも使用可能である。中でも特に好ましいのは、2,4-ペンタンジオルジベンゾエート誘導体である。更に、下記の式で表される1,3-ジエーテルもまた有用である。

【0018】

【化1】



【0019】

ここにおいて、R、R^I、R^{II}、R^{III}、R^{IV}およびR^Vは互いに同一または相違であり、1~18個の炭素原子を有する水素または炭化水素ラジカルであり、R^{VI}およびR^{VII}は互いに同一または相違であり、R-R^Vと同様の意味を持つが水素ではなく、一つ以上のR-R^{VII}基は結合して環を形成することができる。R^{VI}およびR^{VII}がC₁-C₄アル

10

20

30

40

50

キルラジカルから選ばれた 1, 3 - ジエーテルが特に好ましい。

【0020】

固体触媒成分における電子供与体化合物の最終含有量は、1 ~ 25 重量%であり、3 ~ 20 重量%であるのが好ましい。

【0021】

Cu 原子は銅 - 炭素結合を有しない 1 種以上の Cu 化合物から由来するのが好ましい。特に Cu 化合物は、ハロゲン化銅、炭酸銅、酢酸銅、窒酸銅、酸化銅、硫酸銅、硫化銅から選ばれる。銅が原子価 + 2 を有する化合物が好ましい。ハロゲン化銅のうちでは二塩化銅や二臭化銅が好ましい。最も好ましい銅化合物は CuO、CuCl₂、二酢酸銅である。銅の原子価が + 2 であり、最終固体成分において 1.5 重量%未満の銅が存在するほどの量で化合物を用いるのが特に好ましい。

10

【0022】

固体触媒成分は、様々な方法で調製することができる。

【0023】

そのうち一つの方法として、無水状態の二塩化マグネシウム、チタン化合物、銅化合物および電子供与体化合物を、二塩化マグネシウムが活性化する条件下で共に粉碎する。その結果として得た生成物を、過量の TiCl₄ で 80 ~ 135 °C にて 1 回以上処理する。処理後、塩化物イオンが無くなるまで炭化水素溶媒で洗浄する。また、他の方法として、無水状態の塩化マグネシウム、チタン化合物、銅化合物および電子供与体化合物を共に粉碎した後、1, 2 - ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素で処理する。当該処理は、40 °C からハロゲン化炭素水素の沸点までの温度にて、1 ~ 4 時間かけて行われる。本発明の Cu 化合物は共粉碎 (comilling) に用いることができ、CuO や CuCl₂ が最も好ましい。触媒成分の調製に粉碎法を用いる場合、銅の最終含有量は 0.1 ~ 1.5 重量%の範囲であるのが好ましく、内部供与体はフタル酸のアルキルエステルであるのが好ましい。

20

【0024】

他の好ましい方法として、式 $Ti(OR)_q - yX_y$ (q はチタンの原子価、y は 1 ~ q の数である) で表されるチタン化合物、好ましくは TiCl₄ を、式 $MgCl_2 \cdot pROH$ (p は 0.1 ~ 6、好ましくは 2 ~ 3.5 の数、R は 1 ~ 18 個の炭素原子を有する炭化水素ラジカル) で表される付加物 (adduct) から由来した塩化マグネシウムと反応させ、固体触媒成分を調製する。該付加物は、アルコールと塩化マグネシウムとを混合し、付加物の熔融温度 (100 ~ 130 °C) にて攪拌条件下で操作することにより、球形に調製することができる。続いて、付加物を、付加物と混和されない不活性炭化水素と混合した後、該乳液を急冷して付加物を球形粒子の形に凝固させる。前記手順により調製した球形付加物の例は、USP 4,399,054 および USP 4,469,648 を参照すること。得た付加物 (脱アルコール化付加物または本来の付加物) を、低温の TiCl₄ (一般的に 0 °C) 内に懸濁させ、チタン化合物と直接反応させても良い。混合物を 80 ~ 130 °C まで加熱し、該温度で 0.5 ~ 2 時間維持する。TiCl₄ を用いた処理を 1 回以上行っても良い。電子供与体化合物を、TiCl₄ 処理中に、所望の比で添加しても良い。銅化合物は、様々な方式で添加することができる。好ましい方法として、銅化合物を、調製過程に、 $MgCl_2 \cdot pROH$ の付加物に直接結合させる。具体的には、銅化合物を、付加物の調製過程の最初の段階で $MgCl_2$ およびアルコールと混合させて添加する。或いは、乳化段階の前に、熔融状態の付加物に添加しても良い。 $MgCl_2 \cdot pROH$ の付加物に直接結合させる銅化合物としては、CuCl₂、CuO および Cu(AcO)₂ が好ましい。CuO の場合、該物質を極小粒子の形で、具体的にはナノ粒子、つまり少なくとも一つ以上のサイズがナノメートルの領域にある粒子の形で用いる必要性は全くないが、好ましいことには変わりはない。

30

40

【0025】

球形触媒成分の調製に関しては、例えば欧州特許出願の EP - A - 395083、EP - A - 553805、EP - A - 553806、EPA 601525 および WO 98/4

50

4 0 0 1 に記載されている。

【 0 0 2 6 】

前記固体触媒成分の平均粒径は $5 \sim 120 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 2 7 】

前述の通り、これらの調製方法においては、所望の電子供与体化合物をそのまま添加しても良く、或いは、例えばエーテル化、アルキル化、エステル化、エステル交換などの既知の化学反応により特定の電子供与体化合物に転換できる適切な前駆体を用いることで、所望の電子供与体化合物をその場で得ても良い。

【 0 0 2 8 】

調製方法が何であるかに係らず、電子供与体化合物の最終含有量は、 TiCl_4 に対する電子供与体化合物のモル比が $0.01 \sim 2$ 、好ましくは $0.05 \sim 1.2$ となる量でなければならない。

【 0 0 2 9 】

本発明による固体触媒成分は、既知の方法により有機アルミニウム化合物と反応させ、オレフィン重合用触媒に転換することができる。

【 0 0 3 0 】

具体的には、本発明の目的は、必要によってエチレンとの混合物にて $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ のオレフィン（ここで R は $1 \sim 12$ 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル）の重合を行う触媒を提供することであり、該触媒は、

(i) 本発明の記載の固体触媒成分と、

(i i) アルキルアルミニウム化合物と、

(i i i) 外部電子供与体化合物とを接触させて得た生成物を含む。

【 0 0 3 1 】

アルキルアルミニウム化合物 (i i) は、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、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などのトリアルキルアルミニウム化合物から選ばれるのが好ましい。更に、ハロゲン化アルキルアルミニウム、水素化アルキルアルミニウム、またはアルキルアルミニウムセスキクロリド、例えば AlEt_2Cl や $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ などを用いても良く、これらを上述したトリアルキルアルミニウムと混合して用いても良い。

【 0 0 3 2 】

適当な外部電子供与体化合物には、シリコン化合物、エーテル、エステル、アミン、複素環化合物、特に 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、およびケトンが含まれる。

【 0 0 3 3 】

その他の好ましい外部供与体化合物としては、式 $(\text{R}_6)_a(\text{R}_7)_b\text{Si}(\text{OR}_8)_c$ で表されるシリコン化合物が挙げられるが、ここにおいて a および b は $0 \sim 2$ の整数、c は $1 \sim 4$ の整数、 $(a + b + c)$ の総計は 4 である。 R_6 、 R_7 および R_8 は炭素原子 $1 \sim 18$ 個を有して必要によってヘテロ原子を含有するアルキル、シクロアルキルまたはアリールラジカルである。 a が 1、b が 1、c が 2、 R_6 および R_7 のうち少なくとも一方が $3 \sim 10$ 個の炭素原子を有する分枝状アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、 R_8 は $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルキル基、特にメチルであるシリコン化合物が特に好ましい。前記好ましいシリコン化合物の例としては、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン (C 供与体)、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、ジシクロペンチルジメトキシシラン (D 供与体)、ジイソプロピルジメトキシシラン、(2 - エチルピペリジニル) t - ブチルジメトキシシラン、(2 - エチルピペリジニル) t - ヘキシルジメトキシシラン、(3, 3, 3) - トリフルオロ - n - プロピル (2 - エチルピペリジニル) ジメトキシシラン、メチル (3, 3, 3) - トリフルオロ - n - プロピル) ジメトキシシランが挙げられる。更に、a が 0、c が 3、 R_7 が必要によってヘテロ原子を含有する分枝状アルキル基またはシクロアルキル基であり、 R_8 がメチルであるシ

10

20

30

40

50

リコン化合物も好ましい。前記好ましいシリコン化合物の例としては、シクロヘキシルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、*t*-ヘキシルトリメトキシシランが挙げられる。

【0034】

電子供与体化合物 (*i i i*) の使用量は、有機アルミニウム化合物と前記電子供与体化合物 (*i i i*) とのモル比が 0 . 1 ~ 5 0 0 、好ましくは 1 ~ 3 0 0 、より好ましくは 3 ~ 1 0 0 となる量でなければならない。

【0035】

従って、本発明の更なる目的は、 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ のオレフィン (ここで R は 1 ~ 1 2 個の炭素原子を有する水素またはヒドロカルビルラジカル) の (共) 重合工程を提供することであり、該工程は、

(*i*) 本発明の記載の固体触媒成分と

(*i i*) アルキルアルミニウム化合物とを接触させ、

(*i i i*) 必要によって電子供与体化合物 (外部供与体) と更に接触させて得た生成物を含む触媒の存在下で行われる。

【0036】

重合工程は従来の技術、例えば希釈剤として不活性炭化水素を用いるスラリー重合、または反応媒質として液状単量体 (例 : プロピレン) を用いるバルク重合により行うことができる。更に、1 つ以上の流動床または機械攪拌床反応器を用いて気相で重合工程を行うことも可能である。

【0037】

重合は一般的に 2 0 ~ 1 2 0 、好ましくは 4 0 ~ 8 0 の温度で行われる。気相重合を行う場合、稼動圧力は一般的に 0 . 5 ~ 5 M P a 、好ましくは 1 ~ 4 M P a である。バルク重合の場合、稼動圧力は一般的に 1 ~ 8 M P a 、好ましくは 1 . 5 ~ 5 M P a である。

【0038】

前述の通り、本発明の触媒は、プロピレン単独重合において、具体的には従来技術の銅無し触媒または過量の銅を含有する触媒に比べて立体特異性を向上させ、活性 / 立体特異性の均衡を保つ。更に、本発明の触媒は、微量のエチレンおよび / またはその他のオレフィン $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ を用いて、エチレンおよび / またはプロピレンとは異なる前記 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ オレフィンを最大 1 0 重量 % まで含有するプロピレン共重合体を調製するプロピレン共重合において、特に興味深い挙動を示すことが観測されている。

下記の実施例は本発明をより詳しく説明するためのものであり、発明の範疇を限定するためのものではない。

【実施例】

【0039】

特性分析

Mg、Ti (*TOT*) および Cu の判定

当該固体触媒成分における Mg、Ti (*TOT*) 及び Cu の含有量を、I . C . P S p e c t r o m e t e r A R L A c c u r i s を用いた誘導結合プラズマ発光分析法により判定した。

「F l u x y」白金るつぽにおいて触媒 0 . 1 ÷ 0 . 3 g およびメタホウ酸リチウム / 四ホウ酸リチウム 1 : 1 混合物 2 g に分析加重値を与えてサンプルを調製した。数滴の K I 溶液を点滴した後、完全焼成用の特別装置「C l a s s i e F l u x y」にるつぽを挿入した。残部を 5 % v / v H N O 溶液で回収し、マグネシウムは 2 7 9 . 0 8 n m 、チタンは 3 6 8 . 5 2 n m 、銅は 3 2 7 . 4 0 n m の波長で I C P を以って分析した。

【0040】

内部供与体の含有量の判定

当該固体触媒成分における内部供与体の含有量をガスクロマトグラフィにより判定した。固体成分をアセトンに溶解させ、内部標準 (*i n t e r n a l s t a n d a r d*) を

10

20

30

40

50

添加し、有機相サンプルをガスクロマトグラフィで分析して出発触媒化合物における供与体含有量を判定した。

【 0 0 4 1 】

X . I . の判定

重合体 2 . 5 g と o - キシレン 2 5 0 m l を、冷却器と還流凝縮器とを装備した丸底フラスコに載置して窒素下に置いた。その結果として得た混合物を 1 3 5 まで加熱し、約 6 0 分間攪拌し続けた。最終溶液を連続攪拌しながら 2 5 まで冷却し、不溶性重合体をろ過した。ろ過物を 1 4 0 にて窒素流内で蒸発させ、一定の重量に達するようにした。該キシレン可溶性留分 (f r a c t i o n) の含有量を、本来の 2 . 5 g に対する百分率で表し、控除法により X . I . % を得た。

10

【 0 0 4 2 】

フタル酸塩系粉碎固体触媒成分の調製手順

二塩化マグネシウム無水和物とフタル酸ジイソブチルとを、Mg / D I B P のモル比が 1 7 となる量で、表 1 に記載された種類および量の銅化合物と共に、フォーボールミール (f o u r b a l l m i l l) に導入した。各成分を 6 時間、室温で粉碎した。その結果として得た固体触媒前駆体を過量の T i C l ₄ で処理した。温度を 1 0 0 まで上昇させ、そのまま 2 時間維持した。以降、攪拌を中止して固体生成物を沈殿させ、上清液を 1 0 0 にて吸い上げた。上清液を取り除き、未使用の T i C l ₄ を、再び初期の液体レベル (l i q u i d l e v e l) になるまで添加した。混合物を 1 2 0 で加熱し、該温度を 1 時間維持した。攪拌を再度中止し、固体を沈殿させ上清液を吸い上げた。6 0 になるまで温度を徐々に下げながら、固体を無水ヘキサンで 6 回洗浄し、室温で 1 回洗浄した。得た固体を真空下で乾燥し、分析を行った。

20

【 0 0 4 3 】

ジエーテル系粉碎固体触媒成分の調製手順

二塩化マグネシウム無水和物と 9 , 9 - ビス (メトキシメチル) フルオレンとを、Mg / ジエーテルのモル比が 1 7 となる量で、表 2 に記載された種類および量の銅化合物と共に、フォーボールミール (f o u r b a l l m i l l) に導入した。各成分を 6 時間、室温で粉碎した。その結果として得た固体触媒前駆体を過量の T i C l ₄ で処理した。温度を 1 0 0 まで上昇させ、そのまま 2 時間維持した。以降、攪拌を中止して固体生成物を沈殿させ、上清液を 1 0 0 にて吸い上げた。上清液を取り除き、未使用の T i C l ₄ を、再び初期の液体レベルになるまで添加した。混合物を 1 1 0 で加熱し、該温度を 1 時間維持した。攪拌を再度中止し、固体を沈殿させ上清液を吸い上げた。6 0 になるまで温度を徐々に下げながら、固体を無水ヘキサンで 6 回洗浄し、室温で 1 回洗浄した。得た固体を真空下で乾燥し、分析を行った。

30

【 0 0 4 4 】

球形付加物の調製手順

微細球状 (m i c r o s p h e r o i d a l) M g C l ₂ · p C ₂ H ₅ O H 付加物を、W O 9 8 / 4 4 0 0 9 の実施例 2 に記載された方法に従って、より大規模に調製する。必要によって表 3 および表 4 に記載された種類および量の銅化合物を添加した。

【 0 0 4 5 】

球形付加物からフタル酸塩系固体触媒成分を調製する手順

機械攪拌器、冷却器および温度計を装備した 5 0 0 m l の丸底フラスコに、3 0 0 m l の T i C l ₄ を室温にて窒素雰囲気下で導入した。0 まで冷却した後、攪拌中に、フタル酸ジイソブチルと、上述の方法によって調製した球形付加物 9 . 0 g とを順番にフラスコに添加した。Mg / 供与体のモル比が 8 になるように内部供与体の導入量を設定した。

40

温度を 1 0 0 まで上昇させ、そのまま 2 時間維持した。以降、攪拌を中止して固体生成物を沈殿させ、上清液を 1 0 0 にて吸い上げた。上清液を取り除き、未使用の T i C l ₄ を、再び初期の液体レベルになるまで添加した。混合物を 1 2 0 で加熱し、該温度を 1 時間維持した。攪拌を再度中止し、固体を沈殿させ上清液を吸い上げた。6 0 になるまで温度を徐々に下げながら、固体を無水ヘキサンで 6 回洗浄し、室温で 1 回洗浄した

50

。得た固体を真空下で乾燥し、分析を行った。

【 0 0 4 6 】

球形付加物からジエーテル系固体触媒成分を調製する手順

機械攪拌器、冷却器および温度計を装備した 5 0 0 m l の丸底フラスコに、3 0 0 m l の TiCl_4 を室温にて窒素雰囲気下で導入した。0 まで冷却した後、攪拌中に、9 , 9 - ビス (メトキシメチル) フルオレンと、上述の方法によって調製した球形付加物 9 . 0 g とを順番にフラスコに添加した。M g / 供与体のモル比が 6 になるように内部供与体の導入量を設定した。温度を 1 0 0 まで上昇させ、そのまま 2 時間維持した。以降、攪拌を中止して固体生成物を沈殿させ、上清液を 1 0 0 にて吸い上げた。上清液を取り除き、未使用の TiCl_4 を、再び初期の液体レベルになるまで添加した。混合物を 1 1 0 で加熱し、該温度を 1 時間維持した。攪拌を再度中止し、固体を沈殿させ上清液を吸い上げた。6 0 になるまで温度を徐々に下げながら、固体を無水ヘキサンで 6 回洗浄し、室温で 1 回洗浄した。得た固体を真空下で乾燥し、分析を行った。

10

【 0 0 4 7 】

プロピレン重合の一般的手順

攪拌器、圧力計、温度計、触媒供給系、単量体供給ライン、恒温ジャケット (j a c k e t) を装備した 4 リットルの鋼製オートクレーブを、窒素流を以って 7 0 にて 1 時間パージした。続いて、無水ヘキサン 7 5 m l 、 AlEt_3 0 . 7 6 g (6 . 6 6 m m o l) 、外部供与体 0 . 3 3 m m o l 、固体触媒成分 0 . 0 0 6 ÷ 0 . 0 1 0 g (5 分間の予接触済み) を含有する懸濁液を充填した。エーテルジシクロペンチルジメトキシシラン (D 供与体) またはシクロヘキシルメチルジメトキシシラン (C 供与体) を、表 1 および表 2 に指定された外部供与体として用いた。表 3 に記載されたテストは全て C 供与体を用い、表 2 および表 4 の一部のテストには外部供与体を全く用いなかった。オートクレーブを閉じ、水素を所望の量程度を添加した (具体的には、D 供与体テストの場合 2 N L 、C 供与体テストの場合 1 . 5 N L 、外部供与体無しテストの場合 1 . 2 5 N L) 。更に、攪拌しながら液状プロピレン 1 . 2 k g を供給した。温度を約 1 0 分にかけて 7 0 まで引き上げ、当該温度で 2 時間重合を行った。重合の最後に未反応プロピレンを取り除き、重合体を回収して 7 0 にて 3 時間真空下で乾燥した。重合体に対して計量および分析を行った。

20

【 0 0 4 8 】

実施例 1 ~ 2 および比較例 C 1 ~ C 4

上述した一般的方法を用いて、フタル酸塩系粉砕固体触媒成分を調製した。組成とそれに関するプロピレン重合性能を表 1 にまとめる。

30

【 0 0 4 9 】

実施例 3 ~ 5 および比較例 C 5 ~ C 1 0

上述した一般的方法を用いて、ジエーテル系粉砕固体触媒成分を調製した。組成とそれに関するプロピレン重合性能を表 2 にまとめる。

【 0 0 5 0 】

実施例 6 ~ 1 5 および比較例 C 1 1 ~ C 1 3

上述した一般的方法を用いて、フタル酸塩系固体触媒成分を球形付加物の $\text{MgCl}_2 \cdot \text{pC}_2\text{H}_5\text{OH}$ から調製した。実施例 1 4 でのみ、球形担体 (9 . 0 g の代わりに) 1 0 . 0 g を TiCl_4 (3 0 0 c m ³ の代わりに) の初期量の 2 5 0 m ³ と反応させた。組成とそれに関するプロピレン重合性能を表 3 にまとめる。

40

【 0 0 5 1 】

実施例 1 6 ~ 2 3 および比較例 C 1 4 ~ C 1 7

上述した一般的方法を用いて、ジエーテル系固体触媒成分を球形付加物の $\text{MgCl}_2 \cdot \text{pC}_2\text{H}_5\text{OH}$ から調製した。組成とそれに関するプロピレン重合性能を表 4 にまとめる。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

表 1：フタル酸塩系粉砕固体触媒成分

	粉碎条件		固体触媒成分						重合	
	Cu 化合物	Cu／Mg %mol	Mg %wt.	Ti %wt.	Cu %wt.	DI BP %wt.	Cu／Ti wt.／wt.	ED 種類	収率 Kg／g	XI %wt.
Ex. 1	CuCl ₂	1. 2	21. 4	1. 9	0. 51	6. 5	0. 26	D	5 4	98. 2
Ex. 2								C	4 3	97. 3
C1	CuCl ₂	3. 8	20. 4	1. 7	2. 00	6. 7	1. 18	D	2 4	97. 7
C2								C	2 1	96. 9
C3	無し	-	20. 6	2. 1	-	6. 8	-	D	3 9	97. 6
C4								C	3 2	96. 8

DI BP = フタル酸ジイソブチル

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2 : ジエーテル系粉砕固体触媒成分

	粉砕条件		固体触媒成分					重合		
	Cu 化合物	Cu/Mg %mol	Mg %wt.	Ti %wt.	Cu %wt.	ジエーテル %wt.	Cu/Ti wt. / wt. t.	ED 種類	収率 Kg / g	XI %wt.
Ex. 3								D	35	97.4
Ex. 4	CuCl ₂	1.8	20.9	1.7	0.56	5.3	0.32	C	35	97.6
Ex. 5								無し	48	96.1
C5								D	32	97.9
C6	CuCl ₂	3.5	20.3	1.5	1.33	5.3	0.87	C	32	97.5
C7								無し	40	95.0
C8								D	21	97.7
C9	無し	-	22.3	1.2	-	5.2	-	C	20	97.3
C10								無し	34	95.0

ジエーテル=9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレン

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3 : 球形付加物から調製したフタル酸塩系固体触媒成分

	担体合成			担体組成			固体触媒成分				重合	
	Cu 化合物	Cu/ Mg % mol	Mg %wt.	Cu %wt.	EtOH/ Mg m. r.	Mg %wt.	Ti %wt.	Cu %wt.	DI BP %wt.	Cu/ Ti wt. / wt.	収率 Kg / g	XI %wt.
Ex. 6	CuO	2.0	10.2	0.45	2.9	18.3	2.6	0.73	11.6	0.28	74	97.9
Ex. 7		3.0	9.7	0.70	3.3	18.6	2.6	1.15	11.7	0.45	65	98.1
Ex. 8	Cu(OAc) ₂	1.0	10.3	0.20	2.9	19.0	2.2	0.36	10.6	0.16	74	98.3
Ex. 9		2.0	10.2	0.50	3.0	18.5	2.5	0.68	12.2	0.27	73	97.9
Ex. 10	CuCl ₂	3.0	10.3	0.75	3.0	17.8	2.6	1.26	11.3	0.48	74	97.9
Ex. 11		1.0	10.6	0.30	2.9	18.3	2.6	0.45	10.9	0.17	67	98.0
Ex. 12		2.0	10.3	0.55	3.0	18.4	3.0	0.93	8.8	0.31	65	98.0
Ex. 13		3.0	10.0	0.70	3.1	18.3	2.7	1.30	10.3	0.48	62	98.2
Ex. 14	無し	2.0	10.5	0.5	2.8	18.4	2.4	0.92	12.3	0.39	83	98.5
C11		-	10.3	-	2.9	18.8	2.9	-	13.6	-	83	97.6

	担体合成			担体組成			固体触媒成分				重合	
	Cu 化合物	Cu/ Mg % mol	Mg %wt.	Cu %wt.	EtOH/ Mg m. r.	Mg %wt.	Ti %wt.	Cu %wt.	DI BP %wt.	Cu/ Ti wt. / wt.	収率 Kg / g	XI %wt.
Ex. 15	Cu(OAc) ₂	2.0	12.0	0.60	2.2	18.4	2.3	0.82	11.3	0.36	66	98.2
C12	Cu(OAc) ₂	3.0	12.1	0.90	2.0	18.9	2.0	1.28	8.1	0.63	62	97.6
C13	無し	-	12.2	-	2.1	19.6	2.8	-	10.3	-	67	97.6

DI BP = フタル酸ジイソブチル、外部供与体 = シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (C 供与体)

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

【表 4】

表 4 : 球形付加物から調製したジエーテル系固体触媒成分

	担体合成		担体組成			固体触媒成分				重合				
	Cu 化合物	Cu／ Mg % mol	Mg % wt.	Cu % wt.	E t O H ／ Mg m. r.	Mg %wt	Ti %wt	Cu % wt.	ジエー テル %w t.	Cu／ Ti w t.／ wt.	ED 種類	収率 Kg／g	XI %wt.	
Ex. 16	Cu (O Ac) ₂	1.0	10.3	0.20	2.9	15.5	4.2	0.21	12.8	0.05	D	93	98.7	
Ex. 17											無し	135	97.0	
Ex. 18			3.0	10.3	0.75	3.0	15.1	3.7	0.77	15.8	0.21	D	108	98.4
Ex. 19											無し	140	97.5	
Ex. 20	CuCl 2	2.0	10.3	0.55	3.0	15.2	4.1	0.52	17.5	0.13	D	107	98.9	
Ex. 21											無し	145	97.9	
C14	無し	-	10.2	-	3.0	14.3	5.5	-	16.4	-	D	84	98.2	
C15											無し	143	96.0	

	担体合成		担体組成			固体触媒成分						重合		
	Cu 化合物	Cu／ Mg % mol	Mg % wt.	Cu %w t.	E t O H ／ Mg m. r.	Mg %w t.	Ti %w t.	Cu % wt.	ジエー テル % wt.	Cu／ Ti w t.／ w t.	E D 種類	収率 Kg／g	X I %w t.	
Ex. 22	Cu (O Ac) ₂	3.0	12.1	0.90	2.0	15.7	3.6	0.73	11.5	0.21	D	74	98.6	
Ex. 23											無し	無し	120	96.2
C16	無し	-	12.8	-	2.0	15.0	5.5	-	10.8	-	D	60	97.8	
C17											無し	無し	97	94.0

ジエーテル=9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ダリオ・リグオーリ
イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2
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・リミタータ内
- (72)発明者 ジャンピエロ・モリーニ
イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2
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・リミタータ内
- (72)発明者 ファブリッツィオ・ピエモンテージ
イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2
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・リミタータ内

審査官 藤代 亮

- (56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 1 5 5 9 4 8 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 5 5 9 4 9 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 5 5 9 5 0 (J P , A)
特開昭 5 5 - 1 2 0 6 0 7 (J P , A)
特開昭 5 6 - 0 2 2 3 0 2 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 2 4 4 8 6 3 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

・ I P C

C 0 8 F 4 / 6 5 7

C 0 8 F 1 0 / 0 0