

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3963489号  
(P3963489)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年6月1日(2007.6.1)

(51) Int.C1.

F 1

C08F 10/06 (2006.01)  
C08F 4/642 (2006.01)C08F 10/06  
C08F 4/642

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平4-130573  
 (22) 出願日 平成4年5月22日(1992.5.22)  
 (65) 公開番号 特開平5-140226  
 (43) 公開日 平成5年6月8日(1993.6.8)  
 審査請求日 平成11年4月23日(1999.4.23)  
 審判番号 不服2002-13144(P2002-13144/J1)  
 審判請求日 平成14年7月15日(2002.7.15)  
 (31) 優先権主張番号 P4119343.1  
 (32) 優先日 平成3年6月12日(1991.6.12)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 500585878  
 バーゼル、ポリオレフィン、ゲゼルシャフト、ミット、ペシュレンクテル、ハフツング  
 ドイツ国、D-50389、ヴェセリング  
 、ブリューラー、シュトラーーゼ、60  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聰明  
 (72) 発明者 リュガー、シュルント  
 ドイツ連邦共和国、6800、マンハイム  
 、1、12、ペ-5  
 (72) 発明者 ベルンハルト、リーガー  
 ドイツ連邦共和国、7401、ネーレン、  
 ブンダッカーヴェーク、1

最終頁に続く

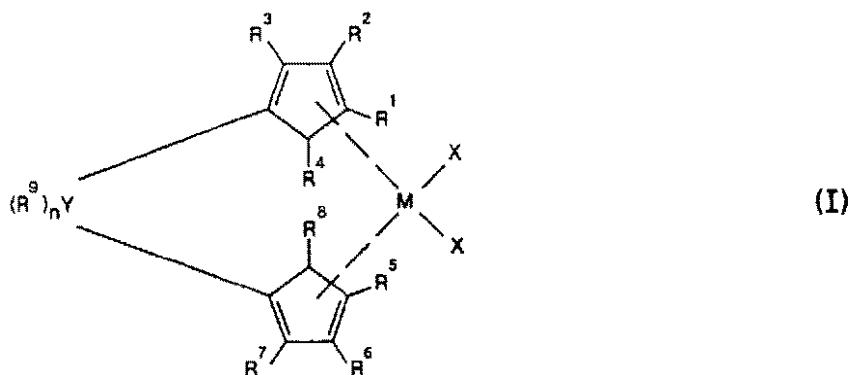
(54) 【発明の名称】炭素数2から10個のアルケン-1の重合に適する分離可能な触媒組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

a) 式(I)

## 【化1】



10

{式中、

$R^1 \sim R^3$  および  $R^5 \sim R^7$  が、水素、 $C_1 - C_{10}$  アルキル、5 ~ 7 員のシクロアルキルを表わし、このシクロアルキルは、 $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_6 - C_{15}$  アリールまたは  $C_6 - C_{15}$  アリールアルキルにより置換されていてもよく、隣接する  $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^2$  と  $R^3$ 、 $R^5$  と  $R^6$

20

、およびR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>が、合体して炭素原子数4～15個の不飽和環式基を形成してもよく、R<sup>4</sup>およびR<sup>8</sup>が、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルを表わし、R<sup>9</sup>が、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリールを表わし、Mが、チタン、ジルコニウム、ハフニウムを表わし、Yが、珪素、ゲルマニウム、錫、硫黄、炭素を表わし、Xが、弗素、塩素、臭素、沃素、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキルを表わし、nが、0、1または2を表わす。}、

で表わされる周期表IV族の金属の錯化合物とアルモオキサン化合物オリゴマーの溶液を1～120分間混合して活性化触媒組成物の溶液を得る工程、

b) 得られた溶液と平均粒度分布が0.01～1mmのポリプロピレン粉末とを混合する工程、および、

c) 溶媒を蒸散させる工程、

により得られる、周期表IV族の金属の錯化合物とアルモオキサン化合物オリゴマーとの活性化触媒組成物を含有するプロピレン重合用の触媒組成物。

【請求項2】

b) 工程において、前記ポリプロピレン粉末と前記活性化触媒組成物の溶液との混合を1～120分間行うことを特徴とする、請求項1に記載の触媒組成物。

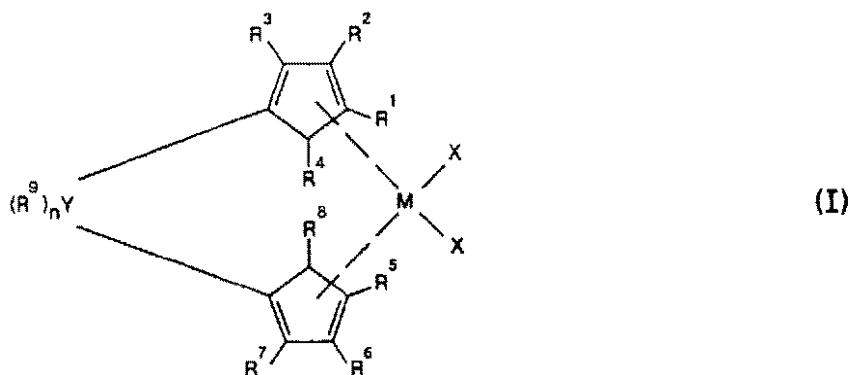
【請求項3】

前記式(I)で表される周期表IV族の金属の錯化合物中の周期表IV族の金属に対する前記アルモオキサン化合物オリゴマー中のアルミニウムの原子比が、10：1～10<sup>6</sup>：1の範囲であることを特徴とする、請求項1または2に記載の触媒組成物。

【請求項4】

a) 式(I)

【化2】



{式中、

R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>およびR<sup>5</sup>～R<sup>7</sup>が、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル、5～7員のシクロアルキルを表わし、このシクロアルキルは、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>15</sub>アリールまたはC<sub>6</sub>～C<sub>15</sub>アリールアルキルにより置換されていてもよく、隣接するR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、およびR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>が、合体して炭素原子数4～15個の不飽和環式基を形成してもよく、

R<sup>4</sup>およびR<sup>8</sup>が、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルを表わし、

R<sup>9</sup>が、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリールを表わし、

Mが、チタン、ジルコニウム、ハフニウムを表わし、

Yが、珪素、ゲルマニウム、錫、硫黄、炭素を表わし、

Xが、弗素、塩素、臭素、沃素、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキルを表わし、

nが、0、1または2を表わす。}、

で表わされる周期表IV族の金属の錯化合物とアルモオキサン化合物オリゴマーの溶液を1～120分間混合して活性化触媒組成物の溶液を得る工程、

b) 得られた溶液と平均粒度分布が0.01～1mmのポリプロピレン粉末とを混合す

40

50

る工程、および、

c ) 溶媒を蒸散させる工程、

により、周期表Ⅴ族の金属の錯化合物とアルモオキサン化合物オリゴマーとの活性化触媒組成物を含有するプロピレン重合用の触媒組成物を製造する方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の触媒組成物を使用して、0 ~ 300 の範囲の温度および1 ~ 3000 bar の範囲の圧力下でプロピレンを重合させることにより、プロピレンの重合体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【技術分野】

本発明はC<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>アルケン - 1の重合に適する分離可能な触媒組成物ならびにその製造方法に関するものである。

【0002】

20

【従来の技術】

アルケン - 1の重合に適する触媒は、不溶性のツィーグラー / ナッタ触媒と、可溶性の触媒組成物とを含有する。後者は周期表ⅤおよびⅥ副族の金属と、アルミニウム化合物オリゴマーと共に使用され得る有機配位子との錯化合物から成る(ヨーロッパ特許出願公開185918号、同283739号各公報、英国特許出願公開2207136号公報)。このような触媒組成物に使用される錯化合物は、一般的に有機配位子として遷移金属と結合を形成するシクロペンタジエニル基を有する。また有機配位子に加えて金属結合ハロゲンを含有する遷移金属錯化合物から成る触媒もしばしば使用される。

【0003】

しかしながら、このような可溶性触媒組成物は、気相からアルケン - 1を重合するためには余り適当ではない。気体モノマーの重合に使用されるときは、通常この触媒組成物は固体状であることが必要とされるからである。

【0004】

ヨーロッパ特許出願公開354893号公報には、周期表ⅤおよびⅥ副族の金属とアルモオキサン化合物オリゴマーとの錯化合物から成る触媒組成物が記載されており、これは本来の重合前の予備重合段階においてポリオレフィンと接触せしめられる。この生成触媒組成物は分離されることなく、アルケン - 1の重合用触媒としてその後に直ちに使用するため、これが形成された反応器中に放置される。しかしながら、製造技術上の理由からアルケン - 1の気相重合に使用された触媒組成物は、分離されることが可能、かつ一般的には貯蔵されるべきであるから、上記354893号公報に記載された触媒組成物は、溶液重合および懸濁重合を含む用途に実際上限定される。

30

【0005】

アルケン - 1重合用の他の触媒組成物が、ヨーロッパ特許出願公開381184号および384171号各公報に記載されており、これは周期表ⅤおよびⅥ副族の金属と、アルミニウム化合物との錯化合物のみならず、珪素酸化物もしくはアルミニウム酸化物、あるいはスチレンもしくはエチレンの重合体から成る基体を含有する。この場合にも触媒組成物はそのまま分離されることができず、従って触媒の調製と無関係に必要な重合を行うことができない。

40

【0006】

さらに他の、ヨーロッパ特許出願公開279863号および同295312号各公報に記載されているアルケン - 1重合用触媒組成物は、周期表ⅤおよびⅥ副族の金属とアルモオキサン化合物オリゴマーとの錯化合物のみならず、例えば珪素二酸化物、ポリオレフィンのような無機もしくは有機の担体を含有している。これら触媒組成物は、ことにエチレンの重合に使用される。生産性改善のため、これら触媒組成物は、一旦形成された後、本来の重合の前に予備重合工程に附される。しかしながら、この方法は触媒組成物の製造コストを増大させる。

50

## 【0007】

## 【目的】

そこで本発明の目的は、懸濁重合、溶液重合および気相重合にも使用するのが適当であり、しかも最低限のコストで製造可能の、分離および貯蔵が容易な担体触媒組成物をもたらし、従来技術の上述した欠点を克服することである。

## 【0008】

## 【発明の要約】

しかるに上述の目的は、活性組成分として、周規表IVおよびV亜族の金属の錯化合物とアルモオキサン化合物オリゴマーとを混合し、次いでこの混合物を重合体粉末に混合して得られる、周規表IVおよびV亜族の金属の錯化合物とアルモオキサン化合物オリゴマーとの活性化触媒組成物を含有する、C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>アルケン-1の重合に適する分離可能な触媒組成物により達成されることが本発明者らにより見出された。

10

## 【0009】

## 【発明の構成】

本発明による担体触媒組成物に含有される活性組成分は、周規表IVおよびV亜族の金属、ことにチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブあるいはタンタルの錯化合物である。錯化合物を形成するために好ましいのは、金属原子と結合により結合される不飽和環式炭化水素、例えばシクロペニタジエニル、フルオエニルあるいはインデニルである。有利に使用され得る錯化合物は、また金属原子がさらに他の配位子、ことに弗素、塩素、臭素、沃素あるいはC<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>アルキル、例えばメチル、エチル、プロピルあるいはブチルとさらに結合していてもよいものである。塩素もしくは臭素を含有する錯化合物がことに好ましい。

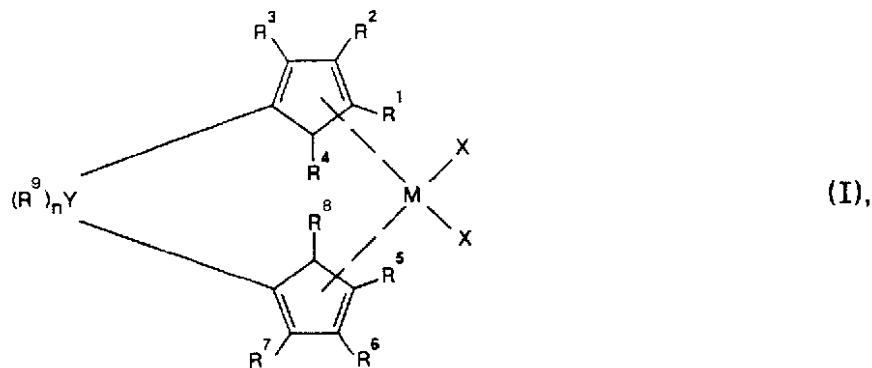
20

## 【0010】

本発明による触媒組成物に含有されるべきことに好ましい錯化合物は以下の式(I)により表わされるものである。

## 【0011】

## 【化3】



## 【0012】

40

式中、R<sup>1</sup>からR<sup>3</sup>およびR<sup>5</sup>からR<sup>7</sup>は、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル、5員から7員のシクロアルキルを意味する。このシクロアルキルはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル、さらにC<sub>6</sub> - C<sub>15</sub>アリールあるいはC<sub>6</sub> - C<sub>15</sub>アリールアルキルにより置換されていてもよい。また隣接するR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>あるいはR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>は、合体して炭素原子数4から15の不飽和環式基を形成することもできる。

## 【0013】

さらに、式中、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup>は水素、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルを、R<sup>9</sup>はC<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>アルキル、C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>シクロアルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>アリールを、Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルを、Yは珪素、ゲルマニウム、錫、硫黄、炭素を、Xは弗素、塩素、臭素、沃素、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>アルキルを、nは0から2の整数、ことに

50

2を意味する。

【0014】

ことに好ましい錯化合物を例示すれば以下の通りである。

【0015】

ジメチルシラン-ジイル-ビス(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、

ジエチルシラン-ジイル-ビス(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、

メチルエチルシラン-ジイル-ビス(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(3-t-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(3-t-ペンチル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルジルコニウムジイル-ビス(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-t-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-エチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-メチルベンズインデニル)ジルコニウムジクロライド、

ジメチルシラン-ジイル-ビス(2-メチルインデニル)ハフニウムジクロライド。

【0016】

これら錯化合物の合成は、公知の方法により行われ得るが、適当に置換された環式炭化水素陰イオンを、チタン、ジルコニウム、ハウニウム、バナジウム、ニオブあるいはタンタルのハロゲン化物と反応されるのが好ましい。適当な合成方法は、例えばザ、ジャーナル、オブ、オーガノメタリック、ケミストリー、369(1989)359-370頁に記載されている。

【0017】

本発明による触媒組成物は、上述した錯化合物のほかに、以下の一般式(I)もしくは(II)のアルモオキサン化合物オリゴマーを含有する。

【0018】

【化2】



## 【0019】

式中の  $R^{10}$  はメチルもしくはエチル、  $m$  は 10 から 25 の数値を意味するのが好ましい。

## 【0020】

これらアルモオキサン化合物オリゴマーの合成は、トリアルキルアルミニウム水溶液を、  
例えばヨーロッパ特許出願公開 284708 号公報、米国特許 4794096 号明細書に  
記載されているように、反応させることにより行なわれる。生成アルモオキサン化合物オリゴマーは、一般的に種々の長さの線形連鎖分子および環状連鎖分子の混在形態をとり、  
従って  $m$  は平均値として考えられるべきである。アルモオキサン化合物は、またアルキル部分に炭素原子数 1 から 8 のトリアルキルアルミニウム化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウムを含有していてもよい。

10

## 【0021】

本発明触媒組成物が  $C_2$  -  $C_{10}$  アルケン - 1 の重合に使用されるべき場合には、周規表 I V、V 亜族の金属の錯化合物およびアルモオキサン化合物オリゴマーの量を、後者のアルミニウムと前者の錯化合物の遷移金属との割合が、10 : 1 から  $10^6$  : 1、ことに 10 : 1 から  $10^4$  : 1 の範囲となるように調節するのが好ましい。本発明によれば、周規表 I V、V 亜族の金属の錯化合物は、活性化触媒組成物をもたらすようにアルモオキサン化合物オリゴマーと混合されるが、これは重合前に行なわれる。この活性化工程は一般に 1 から 120 分、ことに 10 から 100 分を要し、この混合は錯化合物を、不活性溶媒、  
例えばベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン中において、0 から 50 の温度でアルモオキサン化合物オリゴマー溶液と接触させることにより行なわれる。

20

## 【0022】

生成溶液を次いで重合体微細粉に添加するが、これは 2 段階で行なわれる。第 1 段階において、重合体微細粉を、活性化工程で得られたアルモオキサン化合物オリゴマーおよび錯化合物の溶液に添加し、混合物を 10 から 50 の温度で 1 から 120 分、ことに 10 から 60 分攪拌し、第 2 段階において溶媒を蒸散させることにより分離可能固体状担体触媒組成物とする。この本発明による担体触媒組成物を製造するために使用される重合体微細粉は、平均粒度分布が 0.01 から 1.0 mm、ことに 0.1 から 0.5 mm のものを使用するのが好ましい。この目的にことに適るのは、ポリビニルクロライド、ポリスチレンおよびポリオレフィン、ことにポリプロピレンである。

30

## 【0023】

アルケン - 1 重合体は、この分離可能担体触媒組成物を使用して得られる。この重合体は  $C_2$  -  $C_{10}$  アルケン - 1 の単独重合体および共重合体を含有し、使用されるモノマーとしてはエチレン、プロピレン、ブテン - 1、ベンテン - 1、ヘキセン - 1 が好ましい。本発明触媒組成物は、プロピレンの重合およびプロピレンと少量の  $C_2$  -  $C_{10}$  アルケン - 1、ことにエチレン、ブテン - 1 との共重合を行なうのに特に適する。

40

## 【0024】

このような重合体の製造は、バッチ式でも行われるが、アルケン - 1 の重合に通常使用されている反応器において連続式に行なうのが好ましい。このような反応器は連続的攪拌オートクレーブであって、複数個の攪拌オートクレーブを接続したカスケードを使用することができる。

## 【0025】

重合は 1 から 3000 バールの圧力、0 から 300 の温度で行なわれるが、ことに 1 から 2500 バール、0 から 150 の条件が好ましい。重合には一般に 0.5 から 1.0 時間を必要とする。

## 【0026】

50

本発明触媒組成物を使用して行なわれる重合は、気相において、あるいは液状モノマーもしくは不活性溶媒中における懸濁液において行ない得る。後者の場合、溶媒としてベンゼン、トルエンのような液状炭化水素の1リットル当たり $10^{-4}$ から $10^{-1}$ モルのアルモオキサンの形態におけるアルミニウムが存在するようにして使用することが好ましい。気相重合、懸濁重合、液状モノマー重合は、いずれも工業的用途に良好な特性を示す重合体をもたらす。

#### 【0027】

形成されるべき重合体の平均分子量は、一般的に重合技術に採用されている方法、例えば水素のような連鎖停止制御剤を使用し、あるいは反応温度を変化させることにより行なわれる。周規表Ⅴ、V族の金属の錯化合物およびアルモオキサン化合物オリゴマーとの活性化触媒組成物を含有する本発明による担体触媒組成物には、重合の際に、必要に応じてヘキサンのような不活性溶媒中における溶液形態のアルモオキサンオリゴマーを追加的に添加してもよい。この追加アルモオキサン化合物は前記したと同様にアルキル部分に1から8個の炭素原子を有するアルキルアルミニウム、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウムを含有していてもよい。

10

#### 【0028】

本発明担体触媒組成物を使用して製造される重合体は、比較的高い融点および微細粉（粒度 $0.125\text{ mm}$ 以下の重合体微細粉）の少ないことが特徴的である。これは気相重合で得られる重合体においてことに顕著である。本発明担体触媒組成物は容易に分離されることができ、しかも長期間、例えば数ヶ月にわたり、その高度の生産性特徴を失なうことなく貯蔵され得る。このために本発明触媒組成物は、ことにアルケン-1の気相重合に有利に使用されることができる。またこのようにして製造される $C_2$ ~ $C_{10}$ アルケン-1重合体は、シートおよび成形品の製造にことに有用である。

20

#### 【0029】

##### 実施例1

###### (A) 予備活性化

$11.7\text{ mg}$  ( $0.026\text{ ミリモル}$ ) のジメチルシラン-ジイル-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドを、 $0.1\text{ リットル}$ 容積のガラスフラスコ中における $6.6\text{ ミリリットル}$ のトルエンに溶解させたメチルアルモオキサン（平均連鎖長さ $m = 17$ ）の $1.6\text{ モル}$ 溶液に添加した。この触媒2組成物を $20$ において $20$ 分間攪拌混合した。得られた溶液は原子量割合 $406:1$ のアルミニウムとジルコニウムを含有するものであった。

30

#### 【0030】

###### (B) 基体添加

$0.25\text{ mm}$ から $0.5\text{ mm}$ の平均粒度分布を有する $2\text{ g}$ のポリプロピレン微細粉を、 $0.1\text{ リットル}$ 容積のガラスフラスコ中のトルエン $10\text{ ミリリットル}$ に懸濁させ、次いで上記予備活性化工程で得られた溶液 $6.6\text{ ミリリットル}$ を添加合併し、 $20$ において $30$ 分間攪拌した。次いで $20$ 、約 $0.01\text{ バール}$ の減圧下にトルエンを蒸散させた。

#### 【0031】

これによりジルコニウム錯化合物およびメチルアルモオキサンから成る活性触媒 $0.4\text{ g}$ と、ポリプロピレン微細粉 $2\text{ g}$ とを含有する担体触媒系が得られた。

40

###### (C) 重合

上記工程(B)で得られた担体触媒組成物 $2.4\text{ g}$ を、 $10\text{ リットル}$ 容積の攪拌オートクレーブ中に、 $20\text{ ミリリットル}$ のヘプタン中、肯定(A)において使用したと同じメチルアルモオキサン $0.9\text{ g}$ と共に装填した。重合反応器中のアルミニウム対ジルコニウムの原子量割合は $1200:1$ であった。次いで温度 $50$ 、圧力 $20.5\text{ バール}$ で、液状プロピレン $7\text{ リットル}$ の存在下にプロピレン重合を $120$ 分間にわたり行なった。

#### 【0032】

これにより $680\text{ g}$ のポリプロピレンが得られたが、その融点および粒度分布は、触媒の生産性データ（使用された触媒組成物合計量に対する製造されたポリプロピレンの量）と

50

と共に後掲の表に示される。

【0033】

実施例2

(A) 予備活性化

実施例1と同様にして、20.4mg(0.049ミリモル)のジメチルシラン-ジイル-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを、11.5ミリリットルのトルエン中に溶解させた1.06gのメチルアルモオキサン(平均連鎖長さ $m=17$ )の1.6モル溶液と混合した。生成溶液に含有されるアルミニウム対ジルコニウム原子量割合は380:1であった。

【0034】

10

(B) 基体の添加

実施例1と同様にして、同じポリプロピレン微細粉2gと、上記予備活性化工程で得られた溶液とを合併した。

【0035】

これにより2gのポリプロピレン微細粉と、ジルコニウム錯化合物およびメチルアルモオキサンから成る1.1gの活性触媒とを含有する担体触媒組成物が得られた。この担体触媒組成物は、活性に認め得る低下を示すことなく、2ヶ月間にわたり保存することができた。

【0036】

(C) 重合

20

実施例1と同様にして、上記工程(B)で得られた担体触媒組成物1.5gと20ミリリットルのヘプタンに懸濁させた、上記工程(A)に使用したと同じメチルアルモオキサン0.9gとを使用して、プロピレンの重合を行なった。ただし実施例1と異なり、重合は液状プロピレンの不存在下に、70の温度、28バールの圧力で気状プロピレンを使用して行なわれた。重合反応器中のアルミニウム対ジルコニウムの原子量割合は1233:1であった。

【0037】

120分間の重合処理後、150gのポリプロピレンが得られたが、その融点および粒度分布が、触媒の生産性と共に後掲の表に示される。

【0038】

30

実施例3

(A) 予備活性化

実施例1と同様にして、9.1mg(0.18ミリモル)のジメチルシラン-ジイル-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドが、5ミリリットルのトルエンに溶解させた0.46gのメチルアルモオキサン(平均連鎖長さ $m=17$ )の1.6モル溶液と混合された。得られた溶液中のアルミニウム対ジルコニウムの原子量割合は400:1を示した。

【0039】

(B) 基体の添加

実施例1と同様にして、同じポリプロピレン微細粉1gと、上記予備活性化工程で得られた溶液と合併した。

40

【0040】

これによりジルコニウム錯化合物およびメチルアルモオキサンから成る活性触媒0.5gと、ポリプロピレン微細粉1.0gとを含有する担体触媒組成物が得られた。この担体触媒組成物は、認め得る活性ロスをもたらすことなく、2ヶ月にわたり保存されることができた。

【0041】

(C) 重合

実施例2と同様にして、上記工程(B)で得られた担体触媒組成物1.5gと20ミリリットルのヘプタン中、上記工程(A)で使用されたと同じメチルアルモオキサン0.9の

50

懸濁液 0.9 g とを、プロピレンの気相重合に使用した。このポリプロピレンの融点および平均粒度分布を、触媒の生産性と共に下表に示す。

【0042】

表

ポリプロピレンの特性	実 施 例		
	1	2	3
融点 (℃)	140	153	133
粒度分布 (%)			10
2 mm以上	22.9	9.6	60.4
1 mm-2 mm	30.9	22.5	28.0
0.5 mm-1.0 mm	13.7	28.9	8.4
0.25 mm-0.5 mm	5.4	14.0	2.3
0.125 mm-0.25 mm	5.6	16.5	0.9
0.125 mm以下	21.6	8.4	0.0
触媒の生産性 (g/g)	404	101	261

上掲の表における「触媒の生産性」は、使用されたジルコニウム錯化合物とメチルアルモオキサンの単位重量に対して、製造されたポリプロピレンの重量に関するものである。

---

フロントページの続き

合議体

審判長 井出 隆一

審判官 宮坂 初男

審判官 渡辺 陽子

(56)参考文献 国際公開第88/05058 (WO, A1)

特開昭63-092621 (JP, A)

特開昭61-296008 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F4/00-4/82, C08F10/00-10/14