

(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2004-513995

(P2004-513995A)

(43) 公表日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 4/654	C08F 4/654	4G069
B01J 27/232	B01J 27/232 Z	4J128
C08F 10/00	C08F 10/00 510	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2002-541962 (P2002-541962)	(71) 出願人	500224380 ボレアリス テクノロジー オイ フィンランド国, 06101 ポルポー 、 ピー. オー. ボックス 330
(86) (22) 出願日	平成13年10月18日 (2001.10.18)	(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
(85) 翻訳文提出日	平成15年5月8日 (2003.5.8)	(72) 発明者	レイノネン, ティモ フィンランド国, 06750 トルクキ ネン, マスサティエ 8
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/012052	(72) 発明者	デニフル, ベーター オーストリア国, 6156 グリエス アム プレンネル, リッテン 130
(87) 国際公開番号	W02002/038631	Fターム(参考)	4G069 BC10A BC10B BC50A BC50B BE09A BE09B BE37B DA02
(87) 国際公開日	平成14年5月16日 (2002.5.16)		
(31) 優先権主張番号	00 124 671.9		
(32) 優先日	平成12年11月10日 (2000.11.10)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を含む触媒成分、その製造法並びに使用法

(57) 【要約】

ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化チタン及びカルボン酸エステル電子供与体を含むオレフィン重合触媒成分を製造する方法において、その組成の前駆体が、該成分が結局沈殿されるところの溶液中で反応され、かつこの沈殿が、制御された様式で形成されるカルボン酸の一つ以上のオリゴエステルの共沈を伴うところの方法である。該成分は、 $C_2 \sim C_{10}$ のオレフィンを重合するために、有機金属助触媒と一緒に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二ハロゲン化マグネシウム、四ハロゲン化チタン及びカルボン酸エステルを含む粒子状のオレフィン重合触媒成分を製造する方法において、

C₆ ~ C₁₀ の芳香族溶媒中の溶液中で、アルコキシ基を含むマグネシウム化合物、カルボン酸ハロゲン化物及びハロゲンを含む I V 価のチタン化合物を反応させて、溶解された反応生成物を得ること（ここで、該溶液はまた、C₂ ~ C₁₂ の多価アルコール及び反応性のハロゲン化された C₁ ~ C₂₀ の炭化水素を含む）；

該反応生成物の沈殿を引起すには不十分な量の非極性溶媒を該溶液に加えることにより、該アルコールと該カルボン酸との一つ以上のオリゴエステルの、該溶液中での形成を起すこと（ここで、液相の組成に生じた変化が、該一つ以上のオリゴエステルと該反応生成物の共沈を引起すまで、該オリゴエステル形成が続けられる）；及び

該共沈殿物を回収し、洗浄しかつ乾燥して、該触媒成分を得ることを含む方法。

10

【請求項 2】

該マグネシウム化合物の夫々のアルコキシ基が 1 ~ 20 個の炭素原子を含み、かつ該ジカルボン酸が少なくとも 8 個の炭素原子を含むところの請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

該加えられた非極性溶媒の量が、既に存在する極性溶媒の 1 ~ 10 モル%であるところの請求項 1 又は 2 記載の方法。

20

【請求項 4】

該加えられた非極性溶媒の量が、既に存在する極性溶媒の 2 ~ 5 モル%であるところの請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

該非極性溶媒が、C₅ ~ C₁₅ の脂肪族化合物を含むところの請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

該非極性溶媒が、C₆ ~ C₁₀ の芳香族化合物との混合物で加えられるところの請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

該非極性溶媒が、該混合物の 10 ~ 50 体積%を構成するところの請求項 6 記載の方法。

30

【請求項 8】

該非極性溶媒が、該混合物の 20 ~ 40 体積%を構成するところの請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

該非極性溶媒を加えた後に、該溶液がより高い温度に加熱され、該温度でそれが攪拌を伴って保持されるところの請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

マグネシウム化合物、酸ハロゲン化物、多価アルコール及びハロゲン化炭化水素が、C₆ ~ C₁₀ の芳香族溶媒の溶液中で反応した後に、該 I V 価のチタン化合物が該溶液に加えられるところの請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。

40

【請求項 11】

マグネシウム化合物、酸ハロゲン化物、多価アルコール及びハロゲン化炭化水素の反応が、20 ~ 80 又は 50 ~ 70 の温度で実行されるところの請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

該 I V 価のチタン化合物が、該マグネシウム化合物、酸ハロゲン化物、多価アルコール及びハロゲン化炭化水素の反応生成物と、それらの反応物が反応された温度より高い温度において反応されるところの請求項 10 又は 11 記載の方法。

【請求項 13】

該 I V 価のチタン化合物が、75 ~ 85 の温度において反応されるところの請求項 12 記載の方法。

50

- 【請求項 14】
オリゴエステル形成の間の該液相の温度が、I V 価のチタン化合物が反応した温度より高いところの請求項 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の方法。
- 【請求項 15】
該液相の温度が 85 ~ 110 であるところの請求項 14 記載の方法。
- 【請求項 16】
液相が、攪拌を伴って少なくとも 0.25 時間該温度において保持されるところの請求項 15 記載の方法。
- 【請求項 17】
洗浄が、トルエン、n ヘプタン及びノ又は n ペンタンを用いて行われるところの請求項 1 ~ 16 のいずれか一つに記載の方法。 10
- 【請求項 18】
該芳香族溶媒が、ベンゼン、トルエン又はキシレンであるところの請求項 1 ~ 17 のいずれか一つに記載の方法。
- 【請求項 19】
該マグネシウム化合物の夫々のアルキル基が、2 ~ 12 個の炭素原子を有するところの請求項 1 ~ 18 のいずれか一つに記載の方法。
- 【請求項 20】
夫々の該アルキル基が、4 ~ 10 個の炭素原子を有するところの請求項 19 記載の方法。
- 【請求項 21】 20
該カルボン酸ハロゲン化物が、ジカルボン酸ジハロゲン化物であるところの請求項 1 ~ 20 のいずれか一つに記載の方法。
- 【請求項 22】
該ジカルボン酸ハロゲン化物が、不飽和であるところの請求項 21 記載の方法。
- 【請求項 23】
該 I V 価のチタン化合物が四ハロゲン化チタンであるところの請求項 1 ~ 22 のいずれか一つに記載の方法。
- 【請求項 24】
該多価アルコールが、直鎖又は分岐の脂肪族ジオールであるところの請求項 1 ~ 23 のいずれか一つに記載の方法。 30
- 【請求項 25】
C₆ ~ C₁₀ の芳香族溶媒中の該溶液が、一価アルコール及びノ又はトリオールを更に含むところの請求項 24 記載の方法。
- 【請求項 26】
一価アルコールが、C₁ ~ C₂₀ の直鎖又は分岐の脂肪族アルコールであるところの請求項 24 記載の方法。
- 【請求項 27】
該反応性のハロゲン化炭化水素が、1 分子当り 1 ~ 4 個のハロゲン原子を有する C₁ ~ C₁₀ のパラフィンであるところの請求項 1 ~ 26 のいずれか一つに記載の方法。
- 【請求項 28】 40
該反応性のハロゲン化炭化水素が、塩化ブチル又は二塩化ブチルであるところの請求項 27 記載の方法。
- 【請求項 29】
沈殿まで、溶媒対マグネシウムのモル比が、4 ~ 10 の範囲の値に保持されるところの請求項 1 ~ 28 のいずれか一つに記載の方法。
- 【請求項 30】
反応が生ずるところの該溶液において、マグネシウム対カルボン酸ハロゲン化物のモル比が 1 ~ 10 であるところの請求項 1 ~ 29 のいずれか一つに記載の方法。
- 【請求項 31】 50
反応が生ずるところの該溶液において、マグネシウム対多価アルコールのモル比が 1 ~ 4

であるところの請求項 1 ~ 3 0 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 3 2】

反応が生ずるところの該溶液において、マグネシウム対一価アルコールのモル比が 0 . 2 ~ 1 であるところの請求項 2 5 ~ 3 1 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 3 3】

反応が生ずるところの該溶液において、マグネシウム対該反応性のハロゲン化炭化水素のモル比が 0 . 0 5 ~ 5 であるところの請求項 1 ~ 3 2 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 3 4】

反応が生ずるところの該溶液において、マグネシウム対チタン化合物のモル比が 0 . 0 1 ~ 1 であるところの請求項 1 ~ 3 3 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 3 5】

該回収された触媒成分が、モル比 1 : (8 ~ 1 0) : (0 . 7 ~ 1 . 3) で四ハロゲン化チタン、ジハロゲン化マグネシウム及びカルボン酸エステルを含むところの請求項 1 ~ 3 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 3 6】

請求項 1 ~ 3 5 のいずれか一つに記載の方法により製造された触媒成分及びアルキルアルミニウム助触媒を含むところのオレフィン重合触媒。

【請求項 3 7】

$C_2 \sim C_{10}$ の オレフィンを重合するために、請求項 3 6 記載の触媒を使用する方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二ハロゲン化マグネシウム、四ハロゲン化チタン及びカルボン酸エステルを含む粒子状のオレフィン重合触媒成分の製造法に関する。本発明はまた、そのような触媒成分及びオレフィンの重合のためにそれを使用する方法に関する。

【0002】

【従来技術】

国際特許出願公開第 0 0 / 0 8 0 7 3 号公報及び同第 0 0 / 0 8 0 7 4 号公報に開示されている粒子状のオレフィンポリマー触媒成分の製造法は、二ハロゲン化マグネシウム 四ハロゲン化チタン カルボン酸エステル錯体のフラクションが溶液から沈殿により回収されるところの段階を含む。この沈殿は、該溶液を多量の脂肪族炭化水素と接触させることにより作られる。しかし、そのような沈殿は、低触媒活性のタール様反応生成物をもたらす。それは、不活性なチタン錯体の量を減じるために数回洗浄されることが必要である。そのような洗浄は、触媒活性の更なる低減をもたらす。芳香族炭化水素がまた沈殿のために使用されるが、それらは、析出を困難にするところの非常に細かく分割された沈殿をもたらす。

30

【0003】

更に、制御されかつ再現性ある様式でそのような沈殿を実行することは困難であり、不満足な生成物のモルホロジー、及び脂肪族溶媒の予備沈殿蒸発除去の結果として生成物中に変化し易くかつ低い濃度の塩化ブチルをもたらす。

40

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

我々は、改善された生成物のモルホロジー及び不変の生成物組成をもたらすところの、そのような成分の沈殿をもたらすための新しい技術を発明した。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、二ハロゲン化マグネシウム、四ハロゲン化チタン及びカルボン酸エステルを含む粒子状のオレフィン重合触媒成分を製造する方法は、 $C_6 \sim C_{10}$ の芳香族溶媒の溶液中で、アルコキシ基を含むマグネシウム化合物、カルボン酸ハロゲン化物及びハロ

50

ゲンを含むIV価のチタン化合物を反応させて、溶解された反応生成物を得ること(ここで、該溶液はまた、 $C_2 \sim C_{12}$ の多価アルコール及び反応性のハロゲン化された $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素を含む);該反応生成物の沈殿を引起すには不十分な量の非極性溶媒を該溶液に加えることにより、該アルコールと該カルボン酸との一つ以上のオリゴエステルの形成を起すこと(ここで、液相の組成に生じた変化が、該一つ以上のオリゴエステルと該反応生成物の共沈を引起すまで、該オリゴエステル形成が続けられる);及び該沈殿物を回収し、洗浄しかつ乾燥して、該触媒成分を得ることを含む。

【0006】**【発明の実施の形態】**

試薬は、任意の順序で芳香族溶媒に加えられ得る。しかし、本発明の好ましい実施態様は、第一段階において、アルコキシ基を含むマグネシウム化合物が、カルボン酸ハロゲン化合物と反応され、そして第二段階において、得られた生成物が更に、ハロゲンを含む四価のチタン化合物と反応される。マグネシウム化合物は、好ましくはアルコキシ基1個当り1~20個のカチオンを含み、かつ該カルボン酸は、少なくとも8個の炭素原子を含まなければならない。

10

【0007】

非極性溶媒は $C_5 \sim C_{15}$ の脂肪族化合物が有利であり、とりわけパラフィンが有利であり、*n*-ヘプタンが特に好ましい。反応生成物を伴うオリゴマーの形成及び共沈を起すために加えられる非極性溶媒の量は、反応がその中で実行される場所の溶媒の量の1~10モル%であり得、かつ通常、その2~5モル%の範囲内であろう。しかし、その効果が、それが加えられる溶液中での、形成されるオリゴマーの前駆体の濃度に部分的に依存する故に、必要量は絶対的に表されることはできない。もし、余りに多量の非極性溶媒が加えられるなら、反応生成物の沈殿が早まって生じるであろうし、かつ本発明の方法の利点の実現されないであろう。

20

【0008】

非極性溶媒は、反応物溶液を形成することに使用される芳香族溶媒、とりわけトルエンとの混合物の形態で有利に加えられ得る。そのような混合物の適切な比率は、10~50体積%、好ましくは20~40体積%の非極性溶媒の量により与えられる。純粋な非極性溶媒よりむしろそのような混合物の使用が、早すぎる沈殿を引起すのに十分に高い非極性溶媒の局所的な濃度の形成を回避する。

30

【0009】

マグネシウム化合物、酸ハロゲン化物、多価アルコール及びハロゲン化炭化水素の反応は、20~80、好ましくは50~70の範囲の温度で満足に進行する。本明細書において時々「Mg錯体」と言われる該反応の生成物は有利に、僅かにより高い温度、例えば、75~85において四価のチタン化合物と反応され、それは、非極性溶媒が反応物溶液に加えられるときにおける反応物溶液の温度である。

【0010】

反応物溶液の温度が、オリゴマーの形成の間に、非極性溶媒の添加後直ぐに、適切に85~110、とりわけ85~95の範囲の温度に更に上昇されることは必須ではないけれども有利であり得る。これは、オリゴマー形成を促進し得、そして結果として沈殿を促進し得る。しかし、この更なる温度上昇は、少なくとも0.25時間の攪拌を有利に伴うところの沈殿の開始まで、又はその沈殿が完結するまで遅らされ得る。

40

【0011】

オリゴエステルの形成の間の比較的低温度の使用は、より良好な生成物のモルホロジー、とりわけ、より高い触媒の嵩密度を導く一方、比較的高い温度の使用はより高い触媒の活性を導く。

【0012】

本発明の方法の明らかな利点は、マグネシウム化合物の反応のための芳香族溶媒のその使用に起因する。結果として、先行技術の方法において溶媒としてヘプタンが使用されるときに必須である溶媒を除去する蒸発段階の要求が免除され、かつそのような蒸発の間に必

50

然的に生ずるところの反応性のハロゲン化炭化水素（例えば、塩化ブチル）の損失が完全に回避される。Mg錯体が形成されるところの溶液又はMg錯体自体におけるこの反応性成分の、必然的な制御可能なより高い濃度は、不変のモルホロジー及びより高い生成物の高密度をもたらす。触媒の高密度及びモルホロジーは、生成物の高密度及びモルホロジーと相関関係にある（いわゆる「写し効果（*replication effect*）」）。

【0013】

更に、本発明の新規な状況において採用される沈殿の技術は本質的に、以前に採用されたものより正確であり、そして従って、生成物コンシステンシー、並びに取り扱われるべき溶媒の体積を激しく減じることそして従って、プロセス経済性を改善することに更に貢献する。

10

【0014】

より更に、本発明の方法は初めて、オリゴエステル成分の製造に制御の基準を適用する。これらの成分は、公知のように、最終的な触媒活性の低下をもたらす。一方、これらは、触媒モルホロジーに有利な効果を有し、そしてバランスは、これらの存在のこれらの逆に向けられた結果の間にならなければならない。本発明によれば、これらの製造は正確な制御の下にもたらされ、そのようなバランスは慎重に達成され得る。

【0015】

該反応において溶媒として使用される芳香族炭化水素は好ましくは、置換及び非置換のベンゼン、好ましくはアルキル化ベンゼン、より好ましくはトルエン及びキシレンから選ばれ、かつ最も好ましくはトルエンである。

20

【0016】

本発明の好ましい実施態様によれば、粒子状の形態において得られたところの反応生成物の回収されたフラクションが、少なくとも一回、好ましくは少なくとも二回、最も好ましくは少なくとも三回、炭化水素で洗浄される。ここで、該炭化水素は好ましくは、芳香族及び脂肪族炭化水素から選ばれる。

【0017】

もし、該回収された触媒成分が、トルエン、好ましくは熱トルエン（例えば、90℃）で洗浄されるなら好ましい。もし、該回収された触媒成分が、ヘプタン、最も好ましくは熱ヘプタン（例えば、90℃）で洗浄されるなら更に好ましい。もし、該回収された触媒成分が、ペンタンで洗浄されるならより更に好ましい。洗浄段階は典型的には、いくつかの補助段階を含む。そのような洗浄シーケンスは、例えば、90℃でのトルエンによる一回の洗浄、90℃でのヘプタンによる二回の洗浄及び室温におけるペンタンによる一回又は二回の洗浄である。

30

【0018】

本発明によれば、洗浄は、新規及び所望の性質を持つ触媒を与えるために最適化され得る。最後に、洗浄された触媒成分は、好ましくは蒸発により乾燥される。

【0019】

該芳香族溶媒対マグネシウムのモル比は好ましくは10より小さい。本発明の実施態様によれば、該溶媒対マグネシウムのモル比は、4～10、好ましくは5～9、及び最も好ましくは6～8である。

40

【0020】

もし、請求項記載の方法の中間体並びに最終生成物が、本質的に化学量論組成を持つ独特な化合物なら好ましい。しばしばこれらは錯体である。Romppe's Chemie Lexicon、第7版、Franckh'sche Verlagshandlung、W. Keller & Co.、シュツットガルト、1973年、第1831頁によれば、錯体は、“原子が関係する産物における一次の化合物とは異なる、分子の組み合わせから生ずるところのより高次の化合物の誘導された名称”である。

【0021】

アルコキシ基を含むマグネシウム化合物は好ましくは、マグネシウムジアルコキシド、二

50

ハロゲン化マグネシウムとアルコールとの錯体、並びに二ハロゲン化マグネシウムとマグネシウムジアルコキシドとの錯体より成る群から選ばれる。それは、アルコールと、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムアルコキシド、アルキルマグネシウムハライド及び二ハロゲン化マグネシウムより成る群から選ばれるマグネシウム化合物との反応生成物であり得る。それは更に、ジアルコキシマグネシウム、ジアリールオキシマグネシウム、アルキルオキシマグネシウムハライド、アリールオキシマグネシウムハライド、アルキルマグネシウムアルコキシド、アリールマグネシウムアルコキシド及びアルキルマグネシウムアリールオキシドより成る群から選ばれ得る。

【0022】

マグネシウムジアルコキシドは、二ハロゲン化マグネシウム、例えば、二塩化マグネシウム又は式 $R_2 Mg$ のジアルキルマグネシウムの反応生成物であり得る。ここで、二つの R の各々の一つは同様の又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり、好ましくは同様の又は異なる $C_4 \sim C_{10}$ アルキルである。典型的なマグネシウムアルキルは、エチルブチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、プロピルブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ブチルペンチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム及びジオクチルマグネシウムである。最も好ましくは、式 $R_2 Mg$ の一つの R がブチル基であり、かつ他の R がオクチル基である。即ち、ジアルキルマグネシウム化合物はブチルオクチルマグネシウムである。

10

【0023】

典型的なアルキル アルコキシマグネシウム化合物 $R Mg OR$ は使用されるとき、エチルマグネシウムブトキシド、ブチルマグネシウムペントキシド、オクチルマグネシウムブトキシド及びオクチルマグネシウムオクトキシドである。

20

【0024】

ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムアルコキシド又は二ハロゲン化マグネシウムは、多価アルコール $R(OH)_m$ 又は一価アルコール ROH とそれとの混合物と反応し得る。多価アルコール $R(OH)_m$ の使用は、一価アルコール単独の使用と比較して触媒成分のモルホロジーを改善する。

【0025】

典型的な $C_2 \sim C_{12}$ の多価アルコールは直鎖又は分岐であり得、かつエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ピナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びトリオール、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン及びペンタエリトリトールを含む。多価アルコールは、それが触媒成分に与える活性及びモルホロジーに基づいて選択され得る。例えば、より大きな粒子寸法及びより広い粒子寸法分布が、エチレングリコールを使用することにより得られ得る。

30

【0026】

反応溶液はまた、直鎖又は分岐であり得るところの一価アルコールを含み得る。典型的な $C_1 \sim C_{20}$ の一価アルコールは、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*sec.*-ブタノール、*tert.*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、*iso*-アミルアルコール、*sec.*-アミルアルコール、*tert.*-アミルアルコール、ジエチルカルビノール、*akt.*-アミルアルコール、*sec.*-イソアミルアルコール、*tert.*-ブチルカルビノールである。典型的な $C_6 \sim C_{10}$ の一価アルコールは、ヘキサノール、2-エチル-1-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2,4-ジメチル-3-ペンタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、5-ノナノール、ジイソブチルカルビノール、1-デカノール及び2,7-ジメチル-2-オクタノールである。典型的な $>C_{10}$ の一価アルコールは、*n*-1-ウンデカノール、*n*-1-ドデカノール、*n*-1-トリデカノール

40

50

、 $n-1$ テトラデカノール、 $n-1$ ペンタデカノール、 1 ヘキサデカノール、 $n-1$ ヘプタデカノール及び $n-1$ オクタデカノールである。一価アルコールは、それらが触媒毒として作用しない限りは、不飽和であり得る。

【0027】

好ましい一価アルコールは、式 ROH のものである。ここで、 R は $C_2 \sim C_{16}$ のアルキル基、最も好ましくは 2 エチル 1 ヘキサノールのような $C_4 \sim C_{12}$ のアルキル基である。

【0028】

好ましくは、本質的にカルボン酸エステルの全ては、上記のカルボン酸ハロゲン化物の反応生成物である。カルボン酸ハロゲン化物は、好ましくはジカルボン酸ジハロゲン化物、より好ましくは不飽和 \quad , \quad ジカルボン酸ジハロゲン化物、最も好ましくはフタル酸ジクロリドである。

10

【0029】

本発明の更に他の実施態様によれば、ハロゲンを含む四価のチタン化合物は四ハロゲン化チタン TiX_4 である。ここで、 X 媒はハロゲンである。該四ハロゲン化チタンとの同等物は、アルコキシチタンハライドとそのハロゲン化剤との組合せであり、該ハロゲン化剤はその場で四ハロゲン化チタンを形成し得る。しかし、最も好ましい四ハロゲン化チタンは四塩化チタンである。

【0030】

特許請求の範囲に記載された方法に使用される反応条件は、使用される反応物及び剤により変えられ得る。

20

【0031】

本発明において、該方法の間の少なくとも一つのハロゲン化炭化水素の添加か、更に改善された触媒活性をもたらすことが更に見出された。

【0032】

反応性のハロゲン化炭化水素は好ましくは、式 R_n を有する。ここで、 R 媒は n 価の $C_1 \sim C_{20}$ のヒドロカルビル基であり、とりわけ、 $C_1 \sim C_{10}$ のパラフィンであり、 X 媒はハロゲンであり、かつ n は $1 \sim 4$ の整数である。

【0033】

そのような塩素化炭化水素は、モノクロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン（クロロホルム）、テトラクロロメタン、モノクロロエタン、 $(1, 1)$ ジクロロエタン、 $(1, 2)$ ジクロロエタン、 $(1, 1, 1)$ トリクロロエタン、 $(1, 1, 2)$ トリクロロエタン、 $(1, 1, 1, 2)$ テトラクロロエタン、 $(1, 1, 2, 2)$ テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、 (1) クロロプロパン、 (2) クロロプロパン、 $(1, 2)$ ジクロロプロパン、 $(1, 3)$ ジクロロプロパン、 $(1, 2, 3)$ トリクロロプロパン、 (1) クロロブタン、 (2) クロロブタン、イソブチルクロリド、*tert.*ブチルクロリド、 $(1, 4)$ ジクロロブタン、 (1) クロロペンタン、 $(1, 5)$ ジクロロペンタンを含む。本発明の塩素化炭化水素はまた不飽和であり得る。但し、該不飽和が、最終触媒成分において触媒毒として作用しないことを条件とする。

30

40

【0034】

上記の式を有する該ハロゲン化炭化水素において、 R 媒は独立して、好ましくは一価又は二価の $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基であり、 X 媒は好ましくは塩素であり、かつ独立して、 n は好ましくは 1 又は 2 である。好ましくは、該ハロゲン化炭化水素は、塩化ブチル（*BuCl*）又は $(1, 4)$ ジクロロブタンのようなジクロロアルカンであり、より好ましくは塩化ターシャリーブチル又は $(1, 4)$ ジクロロブタンのようなジクロロアルカンであり、最も好ましくは $(1, 4)$ ジクロロブタンのようなジクロロアルカンである。

【0035】

本発明のいくつかの好ましい実施態様は、次の実施例における説明により開示される。

【0036】

50

【実施例】

【実施例 1】

ガラス反応器中で、3.10ミリリットルのエチレングリコールと8.80グラムの2ブチル 2エチル 1,3 プロパンジオールが、69.5ミリリットルの2 エチルヘキサノールに加えられた。該反応混合物は次いで50 に加熱され、そして透明な溶液が得られるまで攪拌された。10~15 に冷却した後、216.0ミリリットルの、トルエン中の20%ブチルオクチルマグネシウム(BOMAG)溶液が約60分間で該アルコール混合物にゆっくりと加えられた。Mg アルキルの添加の間に、反応混合物の温度は20 未満に維持された。温度は次いで60 に上昇され、そして該反応物は30分間反応することを許された。

10

【0037】

15分間での15.8ミリリットルの1,2 フタロイルジクロリドの添加の後に、反応混合物は90分間60 において攪拌された。最後に、50.2ミリリットルのn ブチルクロリドが加えられ、そして60 における該溶液の攪拌が更に15分間続けられ、完全な反応が確保された。

【0038】

室温に冷却された後、黄色溶液が得られた。これは、何らの分解をも示さずに数ヶ月間不活性ガス下に貯蔵されることができた。

【0039】

19.5ミリリットル(0.175モル)の四塩化チタンが、機械式攪拌機を備えた250ミリリットルの合成ガラス反応器に入れられた。80 に反応器を加熱した後に、約35~36グラム(25.0ミリモルのMgを含む量)のMg 錯体が、注射器により1分間以内で、よく攪拌されたTiCl₄に加えられた。該混合物は次いで80 において5分間攪拌された。注射器を使用して6ミリリットルのトルエン/n-ヘプタン混合物(70/30=体積/体積)を加えた後、透明な暗赤色の溶液が得られた。この溶液の温度は次いで、7~8分間に亘って80~90 に上昇され、そしてこのより高温での反応混合物の攪拌が更に30分間継続された。

20

【0040】

サイホンにより沈殿された触媒から液体を分離した後、得られた粗生成物は、100ミリグラムのトルエンにより30分間90 において攪拌され(ここで、トルエンは添加前に90 に予熱される)、次いで、サイホンにより洗浄トルエンが取り除かれた。同一の方法において、該触媒は次いで、90 において60ミリリットルのn-ヘプタンで2回(20分間攪拌しながら)洗浄され、かつ室温においてn-ペンタンで2回(10分間攪拌しながら)洗浄された。

30

【0041】

最後に、沈殿は、反応器を通して窒素をパージすることにより60 において乾燥され、黄色の、空気に敏感な粉末の形態における乾燥された触媒成分の約3グラムをもたらした。その嵩密度は0.61グラム/ミリリットルであった。

【0042】

得られた成分を含むオレフィン重合触媒の製造は下記の通りに実行された。

40

【0043】

約0.9ミリリットルのトリエチルアルミニウム(TEA)(助触媒)、外部供与体としての約0.12ミリリットルのシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMMS)及び30ミリリットルのn-ペンタンが混合され、そして5分間反応することを許された。該混合物の半分が次いで、重合反応器に加えられ、そして他の半分が、約20ミリグラムのMg成分と混合された。更に5分間後、触媒/TEA/供与体/n-ペンタン混合物が反応器に加えられた。Al/Tiのモル比は250モル/モルであり、かつAl/CMMSモル比は10モル/モルであった。

【0044】

プロピレンの標準的な塊状重合が、攪拌された5リットルの槽型反応器において実行され

50

た。

【0045】

70ミリモルの水素及び1400グラムのプロピレンが反応器に導入され、かつ温度が70の重合温度に約15分間で上昇された。70での重合時間は60分間であり、その後、形成されたポリマーが反応器から取り出された。

【0046】

【実施例2～8】

生成物の性質の再現性を決定するために、実施例1が7回繰返された。

【0047】

【実施例9】

Mg錯体が70においてTiCl₄に加えられ、かつ反応混合物が90に加熱される前に5分間その温度において攪拌されたことを除いて、実施例1が繰返された。得られた触媒成分の嵩密度は0.48グラム/ミリリットルであった。

10

【0048】

【実施例10】

Mg錯体が60においてTiCl₄に加えられ、かつ反応混合物が90に加熱される前に5分間その温度において攪拌されたことを除いて、実施例1が繰返された。得られた触媒成分の嵩密度は0.37グラム/ミリリットルであった。

【0049】

【実施例11】

Mg錯体が80においてTiCl₄に加えられ、かつ反応混合物が105に加熱される前に5分間その温度において攪拌されたことを除いて、実施例1が繰返された。

20

【0050】

【実施例12】

Mg錯体が20においてTiCl₄に加えられ、かつ反応混合物が90に加熱される前に5分間その温度において攪拌されたことを除いて、実施例1が繰返された。

【0051】

実施例1～12の触媒の組成及びオレフィン重合における性質は、下記の表1に示されている。

【0052】

【表1】

30

表 1

	触媒			重合結果及びポリマーの性質				
	Ti [w-%]	Mg [w-%]	DOP ⁽¹⁾ [w-%]	活性 ⁽²⁾ [kg/g]	BD ⁽³⁾ [g/ml]	微粒子 ⁽⁴⁾ [w%]	XS ⁽⁵⁾ [w%]	MFR ₂ ⁽⁶⁾ [g/10分]
実施例 1	4,1	13,0	17,8	25,1	0,46	0,4	2,7	5,0
実施例 2	4,1	12,9	17,4	25,8	0,44	1,5	2,5	5,3
実施例 3	3,8	13,3	18,8	25,4	0,44	0,9	2,5	5,5
実施例 4	4,1	12,8	18,7	24,9	0,43	0,4	2,6	4,7
実施例 5	3,9	12,2	19,6	26,2	0,41	0,3	2,8	5,4
実施例 6	4,2	13,4	18,9	25,5	0,45	0,1	2,8	5,2
実施例 7	4,3	13,3	17,8	26,4	0,43	1,1	2,6	5,3
実施例 8	4,1	12,4	18,5	26	0,41	0,4	2,9	5,8
平均値 (実施例 1-8)	4,1	12,9	18,4	25,7	0,43	0,6	2,7	5,3
標準偏差	0,16	0,44	0,72	0,53	0,02	0,48	0,15	0,33
実施例 9	4,3	14,7	21,4	24,1	0,38	0,60	2,6	4,8
実施例 10	3,6	15,4	21,5	nd ⁽⁷⁾	nd	nd	nd	nd
実施例 11	3,4	9,9	19,4	5,3	0,26	4,6	2,1	5,2
実施例 12	4,0	13,1	17,0	21,0	0,41	1,2	2,5	7,1

10

20

(1) DOP = ジオクチルフタレート

(2) 合計触媒 1 グラム当りのポリマー生成物のキログラム

(3) BD = ASTM D 1895 による嵩密度

(4) 微粒子 = < 0.1 mm の粒子寸法のポリマー粒子

(5) XS = 室温におけるキシレン可溶物、生成物のアイソタクチック性の尺度

(6) 2.16 キログラム及び 230 において ISO 1133 に従って測定された生成物のメルトフローレート

(7) nd = 測定されていない

【0053】

【比較例 1 ~ 8】

ガラス反応器中で、3.10 ミリリットルのエチレングリコールと 8.80 グラムの 2-ブチル 2-エチル 1,3-プロパンジオールが、69.5 ミリリットルの 2-エチルヘキサノールに加えられた。該反応混合物は次いで 50 に加熱され、そして透明な溶液が得られるまで攪拌された。10 ~ 15 に冷却した後、250.0 ミリリットルの、ヘプタン中の 20% の BOMAG A 溶液が約 60 分間で該アルコール混合物にゆっくりと加えられた。Mg アルキルの添加の間に、反応混合物の温度は 20 未満に保持された。温度は次いで 60 に上昇され、そして該反応物は 30 分間反応することを許された。

【0054】

15 分間での 15.8 ミリリットルの 1,2-フタロイルジクロリドの添加の後に、反応混合物は 30 分間 60 において攪拌された。最後に、25.1 ミリリットルの n-ブチルクロリドが加えられ、そして 60 における該溶液の攪拌が更に 20 分間続けられ、完全な反応が確保された。未反応のブチルクロリドと一緒に、Mg-アルキル溶液からもたらされる n-ヘプタンが次いで 107 において減圧で除去された。

【0055】

室温に冷却された後、116 ミリリットルのトルエンが加えられた。得られた Mg は黄色の、空気に敏感な溶液の形態であり、これは、何らの分解をも示さずに数ヶ月間不活性ガス下に貯蔵されることができた。

【0056】

18.7 ミリリットルの四塩化チタンが、機械式攪拌機を備えた 250 ミリリットルの合

30

40

50

成ガラス反応器に入れられた。110 に反応器を加熱した後に、21.5グラムのMg錯体が、注射器により1分間以内で、よく攪拌されたTiCl₄に加えられた。該混合物は次いで110において5分間攪拌された。90 冷却した後、100ミリリットルのトルエン/n-ヘプタン混合物(70/30=体積/体積)が加えられ、実質的に即座の沈殿をもたらし、暗赤色の懸濁物を与えた。この反応混合物の攪拌が次いで90 において更に30分間続けられた。

【0057】

そのように形成された沈殿は次いで沈降を許され、そしてサイホンにより沈殿された触媒から透明な溶液を分離した後、得られた粗生成物が、まず、150ミリリットルのトルエンで30分間90 において洗浄され(ここで、トルエンは添加前に90 に予熱された)、次いで、90 において150ミリリットルのn-ヘプタンで2回(20分間攪拌しながら)洗浄され、かつ室温において150ミリリットルのn-ペンタンで2回(10分間攪拌しながら)洗浄された。最後に触媒粉末は、反応器を通して窒素をパージすることにより60 において乾燥され、黄色の、空気に敏感な粉末の形態における乾燥された触媒成分の約3グラムをもたらした。

【0058】

得られたMg成分は、オレフィン重合触媒を製造するために使用され、かつ実施例1で述べられたと全く同じにしてポリプロピレン重合のために試験された。また、その実施例のように、7回の繰り返し、再現性の調査のために行われた。結果は下記の表2に示されている。

【0059】

【表2】

表2
比較例

	触媒			重合結果及びポリマーの性質				
	Ti [w-%]	Mg [w-%]	DOP [w-%]	活性 [kg/g]	BD [g/ml]	微粒子 w%	XS [w%]	MFR ₂ [g/10分]
実施例 1	4,2	15,1	19,1	22	0,29	0,1	2,9	5,1
実施例 2	4,4	15,2	20,5	24,1	0,3	0,3	2,7	5,2
実施例 3	4,2	14,3	20,01	24,4	0,22	4	2,7	5,5
実施例 4	3,9	13,8	20,65	24,3	0,26	1,3	2,5	5,1
実施例 5	4,5	13,3	20,17	28	0,23	2,1	2,5	5,3
実施例 6	3,7	13,5	21,74	21,5	0,45	4,1	2,3	4,9
実施例 7	4	14,3	20,62	27	0,35	0,1	2,4	4,9
実施例 8	3,9	13,8	19,4	24,2	0,3	0,4	2,6	5
平均値	4,1	14,2	20,3	24,4	0,30	1,6	2,6	5,1
標準偏差	0,27	0,70	0,82	2,20	0,07	1,69	0,19	0,21

【0060】

MFRの場合を除いて、比較触媒のための標準偏差は表1に報告されているものより明らかに大きいことが観察されるであろう。該相違は、両者のポリマーのモルホロジーパラメータ(嵩密度及び微粒子含有量)において明らかであり、かつとりわけ、きわめて重大なパラメータである触媒活性において著しい。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
16 May 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/38631 A1

- (51) International Patent Classification: C08F 11/06, 4/654
- (21) International Application Number: PCT/EP01/12052
- (22) International Filing Date: 18 October 2001 (18.10.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 00 124 671.9 10 November 2000 (10.11.2000) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): BOREALIS TECHNOLOGY OY [FI/FI], P.O. Box 330, FIN-06101 Porvoo (FI).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): LEINONEN, Timo [FI/FI]; Massatie 8, FIN-06750 Toikkinen (FI), DENFEL, Peter [AT/AT], Ritten 130, A-6156 Gries am Brenner (AT).
- (74) Agent: KADOR & PARTNER, Corneliusstr. 15, D-80469 München (DE).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published: — with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/38631 A1

(54) Title: CATALYST COMPONENT COMPRISING MAGNESIUM, TITANIUM, A HALOGEN AND AN ELECTRON DONOR, ITS PREPARATION AND USE

(57) Abstract: Process for preparing an olefin polymerisation catalyst component comprising magnesium halide, titanium halide and a carboxylic acid ester electron donor, in which the precursors of its constituents are reacted in solution from which the component is eventually precipitated, this precipitation being accompanied by co-precipitation of one or more oligoesters of the carboxylic acid formed in a controlled manner. The component is employed, together with an organometallic co-catalyst, for polymerisation of C₂-C₁₀ α-olefins.

CATALYST COMPONENT COMPRISING MAGNESIUM, TITANIUM, A
HALOGEN AND AN ELECTRON DONOR, ITS PREPARATION AND
USE

The invention relates to a process for the preparation of a particulate olefin polymerisation catalyst component comprising a magnesium dihalide, a titanium tetrahalide and a carboxylic acid ester. The invention also relates to such a catalyst component and its use for the polymerisation of olefins.

Background of the invention

The process for the preparation of a particulate olefin polymer catalyst component described in WO 00/08073 and 00/08074 includes a step in which a fraction of a magnesium dihalide-titanium tetrahalide-carboxylic acid ester complex is recovered by precipitation from solution. This precipitation is made by contacting the solution with a large amount of an aliphatic hydrocarbon. However, such precipitation leads to a tar-like reaction product of low catalytic activity, that needs to be washed several times in order to decrease the amount of inactive titanium complex. Such washing leads to a further decreased activity of the catalyst. Aromatic hydrocarbons have also been used for the precipitation, but they lead to a very finely divided precipitate which is difficult to deposit.

Moreover it is difficult to carry out such precipitations in a controlled and reproducible manner, leading to unsatisfactory product morphology, and to a variable and low concentration of butyl chloride in the product as a consequence of pre-precipitation evaporative removal of aliphatic solvent.

Description of the invention

We have devised a new technique for effecting the precipitation of such a component, which leads to an improved product morphology and consistent product composition.

According to the present invention a process for preparing a particulate olefin polymerisation catalyst component comprising a magnesium dihalide, a

titanium tetrahalide and carboxylic acid ester, comprises reacting, in solution in a C₆-C₁₀ aromatic solvent, a magnesium compound containing an alkoxy group, a carboxylic acid halide and a IV-valent titanium compound containing halogen to obtain a dissolved reaction product, said solution also containing a C₂-C₁₂ polyhydric alcohol and a reactive halogenated C₁-C₂₀ hydrocarbon; initiating formation of one or more oligoesters of said carboxylic acid with said alcohol by addition to said solution of a quantity of apolar solvent insufficient to cause precipitation of said reaction product, the oligoester formation being continued until the resultant change in composition of the liquid phase causes co-precipitation of said one or more oligoesters and said reaction product; and recovering, washing and drying the precipitate to obtain said catalyst component.

The reagents can be added to the aromatic solvent in any order. However a preferred embodiment of the invention is characterised in that in a first step the magnesium compound containing an alkoxy group is reacted with the carboxylic acid halide and in a second step the obtained product is further reacted with the four-valent titanium compound containing a halogen. The magnesium compound preferably contains from 1 to 20 cations per alkoxy group, and the carboxylic acid should contain at least 8 carbon atoms.

The apolar solvent is advantageously a C₅ to C₁₅-aliphatic compound, particularly a paraffin, n-heptane being specially preferred. The quantity of apolar solvent added to initiate formation, and co-precipitation of the oligoesters with the reaction product, may be from 1 to 10 mol% of the quantity of the solvent in which the reacting was carried out, and will usually be within the range 2 to 5 mol% thereof. However the necessary amount cannot be expressed absolutely, since its effect is partly dependent upon the concentration, in the solution to which it is added, of the precursors of the oligoesters which are formed. If too much of the apolar solvent is added precipitation of the reaction product will occur prematurely, and the advantages of the inventive process will not be realised.

The apolar solvent may advantageously be added in the form of a mixture with an aromatic solvent such as employed in forming the reactant solution,

particularly toluene. Suitable proportioning of such a mixture is provided by a 10 to 50 vol%, preferably 20 to 40%, complement of the apolar solvent. Use of such a mixture, rather than straight apolar solvent, avoids the build-up of local concentrations of the apolar solvent high enough to cause premature precipitation.

Reaction of the magnesium compound, acid halide polyhydric alcohol and halogenated hydrocarbon proceeds satisfactorily at temperatures in the range 20 to 80°C, preferably 50 to 70°C. The product of that reaction, referred to sometimes herein as the "Mg complex", is advantageously reacted with the IV-valent titanium compound at a slightly higher temperature, say 75 to 85°C, which is the temperature of the reactant solution at the time the apolar solvent is added to it.

It can be beneficial, although it is not essential, for the temperature of the reactant solution to be raised further, suitably to a temperature in the range 85-110°C, particularly 85-95°C, immediately after addition of the apolar solvent, during formation of the oligoester. This may accelerate oligoester formation, and eventual precipitation. However this further temperature raising may be delayed until the onset of precipitation, at which time it is advantageously accompanied by agitation for a period of at least 0.25 hr, or until that precipitation has been completed.

The use of relatively low temperatures during formation of the oligoester conduces to better product morphology, in particular higher catalyst bulk density, whilst the use of relatively high temperature conduces to higher catalyst activity.

A significant advantage of the inventive process results from its use of an aromatic solvent for the reaction of the magnesium compound. In consequence the requirement for a solvent-removing evaporation step – essential when heptane was used as solvent in the prior process – is dispensed with, and the loss of reactive halogenated hydrocarbon (such as butyl chloride) which inevitably occurred during such evaporation is completely obviated. The consequent controllable higher concentration of this reactive component in the solution in which the Mg complex is formed, or in the Mg complex itself, leads to consistent morphology and to higher product bulk density. Catalyst bulk density and

morphology correlate with product bulk density and morphology – the so-called “replication effect”.

Moreover the technique of precipitation adopted in the novel regimen of the invention is inherently more precise than that formerly employed, and thus further contributes to product consistency, as well as sharply reducing the volumes of solvent to be handled and thus improving process economics.

Still further, the process of the invention for the first time applies a measure of control to the production of oligoester components. These components lead, as is known, to a diminution of ultimate catalyst activity. On the other hand, they have a beneficial effect on catalyst morphology, and a balance must be struck between these oppositely-directed consequences of their presence. According to the invention, in which their production is effected under precise control, such a balance is deliberately achievable.

The aromatic hydrocarbon used as solvent in the reaction is preferably selected from substituted and unsubstituted benzenes, preferably from alkylated benzenes, more preferably from toluene and the xylenes, and is most preferably toluene.

According to a preferred embodiment of the invention, the recovered fraction of the reaction product which has been obtained in particulate form is washed at least once, preferably at least twice, most preferably at least three times with a hydrocarbon, which preferably is selected from aromatic and aliphatic hydrocarbons.

It is preferable if said recovered catalyst component is washed with toluene, preferably with hot (e.g. 90°C) toluene. It is further preferable if said recovered catalyst component is washed with heptane, most preferably with hot (e.g. 90°C) heptane. Yet further, it is preferable if said recovered catalyst component is washed with pentane. A washing step typically includes several substeps. Such a washing sequence is, for example, one wash with toluene at 90°C, two washes with heptane at 90°C and one or two washes with pentane at room temperature.

—



The washing can according to the invention be optimised to give a catalyst with novel and desirable properties. Finally, the washed catalyst component is dried, preferably by evaporation.

The molar ratio of said aromatic solvent to magnesium is preferably less than 10. According to an embodiment of the invention, the molar ratio of said solvent to magnesium is from 4 to 10, preferably from 5 to 9 and most preferably from 6 to 8.

It is preferable if the intermediates as well as the final product of the claimed process are distinct compounds with an essentially stoichiometric composition. Often, they are complexes. A complex is, according to Römpps Chemie-Lexicon, 7. Edition, Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart, 1973, page 1831, "a derived name of *compounds of higher order*, which originate from the combination of *molecules*, - unlike compounds of first order, in the creation of which atoms participate".

The magnesium compound containing an alkoxy group is preferably selected from the group consisting of magnesium dialkoxides, complexes of a magnesium dihalide and an alcohol, and complexes of a magnesium dihalide and a magnesium dialkoxide. It may be a reaction product of an alcohol and a magnesium compound selected from the group consisting of dialkyl magnesiums, alkyl magnesium alkoxides, alkyl magnesium halides and magnesium dihalides. It can further be selected from the group consisting of dialkyloxy magnesiums, diaryloxy magnesiums, alkyloxy magnesium halides, aryloxy magnesium halides, alkyl magnesium alkoxides, aryl magnesium alkoxides and alkyl magnesium aryloxides.

The magnesium dialkoxide may be the reaction product of a magnesium dihalide such as magnesium dichloride or a dialkyl magnesium of the formula R_2Mg , wherein each one of the two Rs is a similar or different C_1 - C_{20} alkyl, preferably a similar or different C_4 - C_{10} alkyl. Typical magnesium alkyls are ethylbutyl magnesium, dibutyl magnesium, dipropyl magnesium, propylbutyl magnesium, dipentyl magnesium, butylpentylmagnesium, butyloctyl magnesium

and dioctyl magnesium. Most preferably, one R of the formula R_2Mg is a butyl group and the other R is an octyl group, i.e. the dialkyl magnesium compound is butyl octyl magnesium.

Typical alkyl-alkoxy magnesium compounds $RMgOR$, when used, are ethyl magnesium butoxide, butyl magnesium pentoxide, octyl magnesium butoxide and octyl magnesium octoxide.

Dialkyl magnesium, alkyl magnesium alkoxide or magnesium dihalide can react with a polyhydric alcohol $R'(OH)_m$ or a mixture thereof with a monohydric alcohol $R'OH$. The use of a polyhydric alcohol $R'(OH)_m$ improves the morphology of the catalyst component compared to the use of a monohydric alcohol alone.

Typical C_2 to C_{12} polyhydric alcohols may be straight-chain or branched and include ethylene glycol, propylene glycol, trimethylene glycol, 1,2-butylene glycol, 1,3-butylene glycol, 1,4-butylene glycol, 2,3-butylene glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, pinacol, diethylene glycol, triethylene glycol, and triols such as glycerol, trimethylol propane and penterythritol. The polyhydric alcohol can be selected on the basis of the activity and morphology it gives the catalyst component. E.g. larger particle size and broader particle size distribution can be obtained by using ethylene glycol.

The reaction solution may also contain a monohydric alcohol, which may be straight- or branched-chain. Typical C_1 - C_{20} monohydric alcohols are methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec.butanol, tert.butanol, n-amyl alcohol, iso-amyl alcohol, sec.amyl alcohol, tert.amyl alcohol, diethyl carbinol, akt. amyl alcohol, sec. isoamyl alcohol, tert.butyl carbinol. Typical C_6 - C_{10} monohydric alcohols are hexanol, 2-ethyl-1-butanol, 4-methyl-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimethyl-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-ethyl-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutyl carbinol, 1-decanol and 2,7-dimethyl-2-octanol. Typical $>C_{10}$ monohydric alcohols are n-1-undecanol, n-1-dodecanol, n-1-tridecanol, n-1-tetradecanol, n-1-pentadecanol, 1-hexadecanol, n-

1-heptadecanol and n-1-octadecanol. The monohydric alcohols may be unsaturated, as long as they do not act as catalyst poisons.

Preferable monohydric alcohols are those of formula $R'OH$ in which R' is a C_2-C_{16} alkyl group, most preferably a C_4-C_{12} alkyl group, like 2-ethyl-1-hexanol.

Preferably, essentially all of the carboxylic acid ester is a reaction product of the above mentioned carboxylic acid halide. The carboxylic acid halide is preferably a dicarboxylic acid dihalide, more preferably an unsaturated α,β -dicarboxylic acid dihalide, most preferably phthalic acid dichloride.

According to yet another embodiment of the invention, the four-valent titanium compound containing a halogen is a titanium tetrahalide TiX''_4 , wherein X'' is a halogen. Equivalent with said titanium tetrahalide is the combination of an alkoxy titanium halide and a halogenation agent thereof, which are able to form a titanium tetrahalide *in situ*. However, the most preferred titanium tetrahalide is titanium tetrachloride.

The reaction conditions used in the claimed process may be varied according to the used reactants and agents.

In the invention, it was further found that the addition of at least one halogenated hydrocarbon during the process led to a further improved catalytic activity.

The reactive halogenated hydrocarbon preferably has the formula $R'''X'''_n$ wherein R''' is an n-valent C_1-C_{20} hydrocarbyl group, particularly a C_1-C_{10} paraffin, X''' is a halogen and n is an integer from 1 to 4.

Such chlorinated hydrocarbons include monochloromethane, dichloromethane, trichloromethane (chloroform), tetrachloromethane, monochloroethane, (1,1)-dichloroethane, (1,2)-dichloroethane, (1,1,1)-trichloroethane, (1,1,2)-trichloroethane, (1,1,1,2)-tetrachloroethane, (1,1,2,2)-tetrachloroethane, pentachloroethane, hexachloroethane, (1)-chloropropane, (2)-chloropropane, (1,2)-dichloropropane, (1,3)-dichloropropane, (1,2,3)-trichloropropane, (1)-chlorobutane, (2)-chlorobutane, isobutyl chloride, tert. butyl chloride, (1,4)-dichlorobutane, (1)-chloropentane, (1,5)-dichloropentane. The

chlorinated hydrocarbons of the invention may also be unsaturated, provided that the unsaturation does not act as catalyst poison in the final catalyst component.

In said halogenated hydrocarbon having the above formula, R^m is preferably a mono- or bivalent C₁-C₁₀ alkyl group, independently, X^m is preferably chlorine and, independently, n is preferably 1 or 2. Preferably said halogenated hydrocarbon is a butyl chloride (BuCl) or a dichloroalkane like (1,4)-dichlorobutane, more preferably tertiary butyl chloride or a dichloroalkane like (1,4)-dichlorobutane, most preferably a dichloroalkane like (1,4)-dichlorobutane.

Some preferred embodiments of the invention are described, by way of illustration, in the following Examples.

EXAMPLE 1

In a glass reactor 3,10 ml of ethylene glycol and 8,80 g of 2-butyl-2ethyl-1,3-propanediol were added to 69,5 ml of 2-ethyl hexanol. The reaction mixture was then heated to 50°C and stirred until a clear solution was obtained. After cooling to 10 - 15 °C, 216,0 ml of a 20% butyloctyl magnesium (BOMAG) solution in toluene was added slowly to the alcohol mixture within a period of about 60 minutes. During the addition of the Mg-alkyl the temperature of the reaction mixture was kept below 20°C. The temperature was then increased to 60°C and the reactants were allowed to react for 30 minutes.

After addition of 15,8 ml of 1,2-phthaloyl dichloride during a period of 15 minutes, the reaction mixture was stirred at 60°C for 90 minutes. Finally, 50,2 ml of n-butyl chloride was added and stirring of the solution at 60°C was continued for another 15 minutes to ensure complete reaction.

After cooling to room temperature a yellow solution was obtained, which could be stored under inert gas for several months without any indication of decomposition.

19,5 ml (0,175 mol) titanium tetrachloride were placed in a 250 ml synthesis glass reactor equipped with a mechanical stirrer. After heating the

reactor to 80°C, about 35-36 g (the amount containing 25,0 mmol Mg) of the Mg-complex was added to the well-stirred TiCl_4 within 1 minute via a syringe. The mixture was then stirred for 5 minutes at 80°C. After addition of 6 ml of a toluene/n-heptane mixture (70/30=Volume/Volume) using a syringe, a clear dark red solution was obtained. The temperature of this solution was then increased from 80°C to 90°C over a period of 7 to 8 minutes, and stirring of the reaction mixture at that higher temperature was continued for additional 30 minutes.

After separating the liquid from the precipitated catalyst by siphoning, the obtained crude product was stirred at 90°C for 30 minutes with 100 ml of toluene (toluene is preheated to 90°C before addition), followed by removing of the washing toluene by siphoning. In the same way was the catalyst then washed two times with 60 ml n-heptane at 90°C (20 minutes stirring) and two times with n-pentane at room temperature (10 min stirring).

Finally the precipitate was dried at 60°C by purging nitrogen through the reactor, yielding about 3 g of the desired catalyst component in form of a yellow, air sensitive powder. Its bulk density was 0.61 g/ml.

Preparation of an olefin polymerisation catalyst including the obtained component was carried out as follows.

About 0.9 ml triethyl aluminium (TEA) (co-catalyst), ca 0.12 ml cyclohexyl methyl dimethoxy silane (CMMS) as an external donor and 30 ml n-pentane were mixed and allowed to react for 5 minutes. Half of the mixture was then added to a polymerisation reactor and the other half was mixed with about 20 mg of the Mg component. After an additional 5 minutes the catalyst/TEA/donor/n-pentane mixture was added to the reactor. The Al/Ti mole ratio was 250 mol/mol and the Al/CMMS mole ratio was 10 mol/mol.

Propylene standard bulk polymerisation was carried out in a stirred 5 l tank reactor.

70 mmol hydrogen and 1400 g propylene were introduced into the reactor and the temperature was raised within ca 15 minutes to the

polymerisation temperature of 70°C. The polymerisation time at 70°C was 60 minutes, after which the polymer formed was taken out from the reactor.

EXAMPLES 2-8

Seven repetitions of Example 1 were performed, in order to determine the reproducibility of product properties.

EXAMPLE 9

Example 1 was repeated, except that the Mg-complex was added to the TiCl₄ at 70°C, and stirred at that temperature for 5 minutes before the reaction mixture was heated to 90°C. The bulk density of the resulting catalyst component was 0.48 g/ml.

EXAMPLE 10

Example 1 was repeated, except that the Mg-complex was added to the TiCl₄ at 60°C, and stirred at that temperature for 5 minutes before the reaction mixture was heated to 90°C. The bulk density of the resulting catalyst component was 0.37 g/ml.

EXAMPLE 11

Example 1 was repeated, except that the Mg-complex was added to the TiCl₄ at 80°C, and stirred at that temperature for 5 minutes before the reaction mixture was heated to 105°C.

EXAMPLE 12

Example 1 was repeated, except that the Mg-complex was added to the TiCl₄ at 20°C, and stirred at that temperature for 5 minutes before the reaction mixture was heated to 90°C.

The composition, and properties in olefin polymerisation, of the

catalysts of Examples 1 to 12 are set forth in Table 1 below.

TABLE 1

	CATALYST			POLYMERISATION RESULTS AND POLYMER PROPERTIES				
	Ti [w-%]	Mg [w-%]	DOP ⁽¹⁾ [w-%]	Activity ⁽²⁾ [kg/g]	BD ⁽³⁾ [g/ml]	Fines ⁽⁴⁾ [w%]	XS ⁽⁵⁾ [w%]	MFR ₂ ⁽⁶⁾ [g/10 min]
Example 1	4,1	13,0	17,8	25,1	0,46	0,4	2,7	5,0
Example 2	4,1	12,9	17,4	25,8	0,44	1,5	2,5	5,3
Example 3	3,8	13,3	18,8	25,4	0,44	0,9	2,5	5,5
Example 4	4,1	12,8	18,7	24,9	0,43	0,4	2,6	4,7
Example 5	3,9	12,2	19,6	26,2	0,41	0,3	2,8	5,4
Example 6	4,2	13,4	18,9	25,5	0,45	0,1	2,8	5,2
Example 7	4,3	13,3	17,8	26,4	0,43	1,1	2,6	5,3
Example 8	4,1	12,4	18,5	26	0,41	0,4	2,9	5,8
Average Value (Ex 1-8)	4,1	12,9	18,4	25,7	0,43	0,6	2,7	5,3
Standard deviation.	0,16	0,44	0,72	0,53	0,02	0,48	0,15	0,33
Example 9	4,3	14,7	21,4	24,1	0,38	0,60	2,6	4,8
Example 10	3,6	15,4	21,5	nd ⁽⁷⁾	nd	nd	nd	nd
Example 11	3,4	9,9	19,4	5,3	0,26	4,6	2,1	5,2
Example 12	4,0	13,1	17,0	21,0	0,41	1,2	2,5	7,1

⁽¹⁾ DOP = dioctyl phthalate.

⁽²⁾ kg of polymer product per g of total catalyst.

⁽³⁾ BD = bulk density according to ASTM D 1895.

⁽⁴⁾ Fines = polymer particles of < 0.1 mm particle size.

⁽⁵⁾ XS = xylene solubles at room temperature, a measure of product isotacticity.

⁽⁶⁾ Product Melt Flow Rate determined according to ISO 1133 at 2,16 kg load, and 230°C.

⁽⁷⁾ nd = not determined

COMPARATIVE EXAMPLES 1-8

In a glass reactor 3,10 ml of ethylene glycol and 8,80 g of 2-butyl-2ethyl-1,3-propanediol were added to 69,5 ml of 2-ethyl hexanol. The reaction mixture was then heated to 50°C and stirred until a clear solution was obtained. After cooling to 10-15°C, 250,0 ml of a 20% BOMAG A solution in heptane

was added slowly to the alcohol mixture within about 60 minutes. During the addition of the Mg-alkyl the temperature of the reaction mixture was kept below 20°C. The temperature was then increased to 60°C and the reactants were allowed to react for 30 minutes.

After addition of 15,8 ml of 1,2-phthaloyl dichloride during a period of 15 minutes, the reaction mixture was stirred at 60°C for 30 minutes. Finally, 25,1 ml of n-butyl chloride was added and stirring of the solution at 60°C was continued for another 20 minutes to ensure complete reaction. The n-heptane, coming from the Mg-alkyl solution, together with unreacted butyl chloride, was then removed in vacuum at 107°C.

After cooling to room temperature 116 ml of toluene was added. The resulting Mg-was in the form of a yellow, air sensitive solution which could be stored under inert gas for several months without any indication of decomposition.

18,7 ml titanium tetrachloride were placed in a 250 ml synthesis glass reactor equipped with a mechanical stirrer. After heating the reactor to 110°C, 21,5 g of the Mg-complex was added to the well-stirred TiCl_4 within 1 minute via a syringe. The mixture was then stirred for 5 minutes at 110°C. After cooling to 90°C, 100 ml of a toluene/n-heptane mixture (70/30=Volume/Volume) were added, resulting in substantial immediate precipitation, creating a dark red suspension. Stirring of this reaction mixture was then continued for another 30 minutes at 90°C.

The so formed precipitate was then allowed to settle, and after separating the clear solution from the precipitated catalyst by siphoning, the obtained crude product was washed first at 90°C for 30 minutes with 150 ml of toluene (toluene was pre-heated to 90°C before addition), then twice with 150 ml of n-heptane at 90°C (20 minutes stirring) and two times with 150 ml of n-pentane at room temperature (10 minutes stirring). Finally the catalyst powder was dried at 60°C by purging nitrogen through the reactor, yielding about 3 g

of the desired catalyst component in form of a yellow, air sensitive powder.

The obtained Mg component was used to prepare an olefin polymerisation catalyst, and tested for propylene polymerisation, exactly as was described in Example 1. Also as in that Example, seven repetitions were performed by way of investigation of reproducibility. The results are set forth in Table 2 below.

TABLE 2
Comparative Examples

	CATALYST			POLYMERISATION RESULTS AND POLYMER PROPERTIES				
	Ti [w-%]	Mg [w-%]	DOP [w-%]	Activity [kg/g]	BD [g/ml]	Fines w%	XS [w%]	MFR ₂ [g/10 min]
Example 1	4,2	15,1	19,1	22	0,29	0,1	2,9	5,1
Example 2	4,4	15,2	20,5	24,1	0,3	0,3	2,7	5,2
Example 3	4,2	14,3	20,01	24,4	0,22	4	2,7	5,5
Example 4	3,9	13,8	20,65	24,3	0,26	1,3	2,5	5,1
Example 5	4,5	13,3	20,17	28	0,23	2,1	2,5	5,3
Example 6	3,7	13,5	21,74	21,5	0,45	4,1	2,3	4,9
Example 7	4	14,3	20,62	27	0,35	0,1	2,4	4,9
Example 8	3,9	13,8	19,4	24,2	0,3	0,4	2,6	5
Average Value	4,1	14,2	20,3	24,4	0,30	1,6	2,6	5,1
Standard Deviation	0,27	0,70	0,82	2,20	0,07	1,69	0,19	0,21

It will be observed that, except in the case of MFR, the standard deviations for the comparative catalysts are significantly larger than those reported in Table 1. The differences are significant in both polymer morphology parameters (bulk density and fines content), and particularly marked in the vital parameter catalyst activity.

CLAIMS

1. A process for the preparation of a particulate olefin polymerisation catalyst component comprising a magnesium dihalide, a titanium tetrahalide and carboxylic acid ester, comprising
reacting, in solution in a C₆-C₁₀ aromatic solvent, a magnesium compound containing an alkoxy group, a carboxylic acid halide and a IV-valent titanium compound containing halogen to obtain a dissolved reaction product, said solution also containing a C₂-C₁₂ polyhydric alcohol and a reactive halogenated C₁-C₂₀ hydrocarbon;
initiating formation in said solution of one or more oligoesters of said carboxylic acid with said alcohol, by addition to said solution of a quantity of apolar solvent insufficient to cause precipitation of said reaction product, the oligoester formation being continued until the resultant change in composition of the liquid phase causes co-precipitation of said one or more oligoesters and of said reaction product; and
recovering, washing and drying the co-precipitate to obtain said catalyst component.
2. A process according to claim 1 wherein each alkoxy group of said magnesium compound contains 1 to 20 carbon atoms and said dicarboxylic acid contains at least 8 carbon atoms.
3. A process according to claim 1 or claim 2 wherein the quantity of said added apolar solvent is from 1 to 10 mol% of the already-present polar solvent.
4. A process according to claim 3 wherein the quantity of the added apolar solvent is from 2 to 5 mol% of the already-present polar solvent.

5. A process according to any preceding claim wherein said apolar solvent comprises a C₅ to C₁₅ aliphatic compound.
6. A process according to any preceding claim wherein said apolar solvent is added in admixture with a C₆ to C₁₀ aromatic compound.
7. A process according to claim 6 wherein said apolar solvent constitutes 10 to 50 vol% of said admixture.
8. A process according to claim 6 wherein said apolar solvent constitutes 20 to 40 vol% of said admixture.
9. A process according to any preceding claim wherein after the addition of said apolar solvent said solution is heated to a higher temperature at which it is maintained with agitation.
10. A process according to any preceding claim wherein said IV-valent titanium compound is added to said solution in a C₆ to C₁₀ aromatic solvent after the magnesium compound, acid halide, polyhydric alcohol and halogenated hydrocarbon therein have reacted.
11. A process according to claim 10 wherein the reaction of magnesium compound, acid halide, polyhydric alcohol and halogenated hydrocarbon is carried out at a temperature of 20 to 80°C, preferably 50 to 70°C.
12. A process according to claim 10 to claim 11 wherein said IV-valent titanium compound is reacted with the reaction product of said magnesium compound, acid halide, polyhydric alcohol and halogenated hydrocarbon at a temperature higher than that at which those reagents were

reacted.

13. A process according to claim 12 wherein said IV-valent titanium compound is reacted at a temperature of 75 to 85°C.

14. A process according to any preceding claim wherein during oligoester formation the temperature of said liquid phase is higher than the temperature at which the IV-valent titanium compound reacted.

15. A process according to claim 14 wherein the temperature of said liquid phase is 85 to 110°C.

16. A process according to claim 15 wherein the liquid phase is maintained at said temperature for at least 0.25 hr with agitation.

17. A process according to any preceding claim wherein the washing is with toluene, n-heptane and/or n-pentane.

18. A process according to any preceding claim wherein said aromatic solvent is benzene, toluene or xylene.

19. A process according to any preceding claim wherein each alkyl group in said magnesium compound has 2 to 12 carbon atoms.

20. A process according to claim 19 wherein each said alkyl group has 4 to 10 carbon atoms.

21. A process according to any preceding claim wherein said carboxylic acid halide is a dicarboxylic acid dihalide.

22. A process according to claim 21 wherein said dicarboxylic acid halide is α , β -unsaturated.

23. A process according to any preceding claim wherein said IV-valent titanium compound is a titanium tetrahalide.

24. A process according to any preceding claim wherein said polyhydric alcohol is a straight- or branched-chain aliphatic diol.

25. A process according to claim 24 wherein said solution in a C_6 - C_{10} aromatic solvent further includes a monohydric alcohol and/or a triol.

26. A process according to claim 24 wherein the monohydric alcohol is a C_1 - C_{20} straight- or branched-chain aliphatic alcohol.

27. A process according to any preceding claim wherein said reactive halogenated hydrocarbon is a C_1 - C_{10} paraffin having 1 to 4 halogen atoms per molecule.

28. A process according to claim 27 wherein said reactive halogenated hydrocarbon is a butyl chloride or dichloride.

29. A process according to any preceding claim wherein until the precipitation the molar ratio of solvent to magnesium is maintained at a value with the range 4 to 10.

30. A process according to any preceding claim wherein in said solution in which reaction occurs the molar ratio of magnesium to carboxylic acid halide is from 1 to 10.

31. A process according to any preceding claim wherein in said solution in which reaction occurs the molar ratio of magnesium to polyhydric alcohol is from 1 to 4.
32. A process according to any of claims 25-31 wherein in said solution in which reaction occurs the molar ratio of magnesium to monohydric alcohol is from 0.2 to 1.
33. A process according to any preceding claim wherein in said solution in which reaction occurs the molar ratio of magnesium to said reactive halogenated hydrocarbon is from 0.05 to 5.
34. A process according to any preceding claim wherein in said solution in which reaction occurs the molar ratio of magnesium to titanium compound is from 0.01 to 1.
35. A process according to any preceding claim wherein said recovered catalyst component comprises a titanium tetrahalide, a magnesium dihalide and a carboxylic acid ester in the molar proportions 1:(8 to 10):(0.7 to 1.3).
36. An olefin polymerisation catalyst comprising a catalyst component prepared according to any of claims 1 to 35 and an alkyl aluminium co-catalyst.
37. Use of a catalyst in accordance with claim 36 for the polymerisation of C₂ to C₁₀ α -olefins.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/12052
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F110/06 C08F4/651 C08F4/654		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 08073 A (BOREALIS AS ;GAROFF THOMAS (FI); LEINONEN TIMO (FI); ALA HUIKKU SI) 17 February 2000 (2000-02-17) cited in the application examples 1,5,6 page 10, line 22 - line 29 page 22, line 4 - line 5 claims 1-3,11,13,17,23,27,28,33	1, 2, 5, 6, 9-12, 14-37
P, X	WO 00 68277 A (GAROFF THOMAS ;LEINONEN TIMO (FI); BOREALIS TECH OY (FI)) 16 November 2000 (2000-11-16) example 1 page 11; table 5 page 3, line 28 - line 30 page 4, line 8 - line 10 -/--	1, 2, 5-8, 10-12, 17-34, 36, 37
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 21 February 2002		Date of mailing of the international search report 01/03/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5819 Patentaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gamb, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/12052
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 921 135 A (TOHO TITANIUM CO LTD) 9 June 1999 (1999-06-09) examples 1,3 page 4, line 38 - line 39 page 5, line 39 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational Application No.
PCT/EP 01/12052

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 0008073	A	17-02-2000	FI 981717 A	08-02-2000
			AU 5167399 A	28-02-2000
			CN 1317022 T	10-10-2001
			EP 1109842 A1	27-06-2001
			WO 0008073 A1	17-02-2000
			US 2001008869 A1	19-07-2001
WO 0068277	A	16-11-2000	AU 4408500 A	21-11-2000
			WO 0068277 A1	16-11-2000
EP 0921135	A	09-06-1999	JP 11012316 A	19-01-1999
			BR 9806059 A	31-08-1999
			EP 0921135 A1	09-06-1999
			US 6156690 A	05-12-2000
			WO 9900428 A1	07-01-1999

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB01 AC04 AC05 BA00A BA01B BB00A BB01B BC05A BC07A
BC15B BC36B CA15A CA16A CB12A CB23A CB26A CB42A CB44A CB58A
EA01 EB04 EC01 GA05 GA09 GA21 GB01