



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ³ C08F 210/16, 4/64	A1	(11) 国際公開番号 WO 85/ 04174 (43) 国際公開日 1985年9月26日 (26. 09. 85)
(21) 国際出願番号 PCT/JP85/00131 (22) 国際出願日 1985年3月15日 (15. 03. 85) (31) 優先権主張番号 特願昭59-49205 (32) 優先日 1984年3月16日 (16. 03. 84) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてのみ) 木岡 護 (KIOKA, Mamoru) [JP/JP] 〒739-06 広島県大竹市御園1丁目3番6号 Hiroshima, (JP) 柏 典夫 (KASHIWA, Norio) [JP/JP] 〒740 山口県岩国市室の木町1丁目2番9号 Yamaguchi, (JP) (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), NL (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書		
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ETHYLENE COPOLYMER (54) 発明の名称 エチレン共重合体の製法 (57) Abstract A process for producing ethylene copolymer having a density of 0.910 to 0.945 g/cm³, an ethylene content of 85 to 99.5 mol %, and the balance of C₃ to C₁₀ α-olefin, by using a titanium catalyst component (A) satisfying a binding parameter of special factors, which serves to advantageously circumvent troubles encountered in polymerization procedure and produce low- to middle-density ethylene copolymer of high quality on an industrial scale. (57) 要約 特定の要件からなる結合パラメーターを充足するチタン触媒成分(A)の使用を必須とする主成分量のエチレンと副成分量のC₃ ~ C₁₀ α-オレフィンからなる密度0.910 ~ 0.945 g/cm³でエチレン含量が85 ~ 99.5 mole %のエチレン共重合体の製造方法であつて、従来法において回避し難かつた重合操作上のトラブルを有利に回避でき、高い生産性をもつて高品質の低乃至中密度エチレン共重合体を工業的規模で有利に製造できる改善方法である。		

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	ML	マリ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MW	マラウイ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NL	オランダ
BR	ブラジル	IT	イタリア	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	JP	日本	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
DE	西ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DK	デンマーク	MC	モナコ	TC	トーゴ
FI	フィンランド	MG	マダガスカル	US	米国

明 細 書

エチレン共重合体の製法

技術分野

本発明は、特定のチタン触媒成分の使用を必須とする触媒を用いて、
5 主成分量のエチレンと少量の $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンから密度 0.91
0乃至0.945 g/cm^3 のエチレン共重合体を製造する方法に関し、高
品質の低乃至中密度エチレン共重合体を、工業的に容易な操作及び重合
器当りの高い生産性をもつて、高い触媒活性で工業的に有利に製造でき
る改善方法に関する。

10 背景技術

従来、チーグラ型触媒を用いてエチレンと少割合の α -オレフィン
を共重合させると、高圧法ポリエチレンと同程度の密度を有するエチレ
ン共重合体を得られることは知られている。一般には重合操作が容易で
あるところから、炭化水素溶媒を用い生成する共重合体の融点以上で重
15 合を行う高温溶解重合を採用するのが有利である。しかしながら分子量
の十分に大きい重合体を得ようとする場合には、重合溶液の粘度が高く
なるため、溶液中の重合体濃度を小さくしなければならず、したがって
重合器当りの共重合体の生産性は低くならざるを得ないという欠点があ
る。

20 一方、高密度ポリエチレンの製造に多用されているスラリー重合法で
従来公知触媒を用いて上記低密度エチレン共重合体を得ようとする場合

には、多くは共重合体が重合溶液に溶解又は膨潤し易く、重合液の粘度上昇、重合器壁への重合体の付着、さらには重合体の嵩密度の低下などによつてスラリー濃度を高めることができないばかりか長時間の連続運転が不可能となる欠点があつた。また得られた共重合体にべた付きを生じているため品質上も問題であつた。

上述のような技術的欠陥乃至トラブルは、主成分量のエチレンと副成分量の $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンからなり、低乃至中密度を持つエチレン共重合体の製造に際して、とくに重大な欠陥乃至トラブルとなることがわかつた。

本発明者等の検討によれば、例えば、フィルムに成形した場合、透明性、ヒートシール性などの性質の優れた成形品を与えることのできるエチレンを主成分として $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンの少量を共重合成分とするエチレン共重合体であつて 0.910 乃至 0.945 g/cm^3 のエチレン共重合体を製造するに際しては、上記技術的欠陥乃至トラブルは特に甚だしいことがわかつた。

本発明者等の検討によれば、上記特定のエチレン共重合体のスラリー重合方式による共重合反応の実施に際しては、形成される固体ポリマーが反応溶媒に膨潤し易く且つ該固体ポリマーの粒子形状も球形もしくはそれに類似の好ましい形状とは、かけはなれた不定形状となり易いため、重合系のポリマー濃度を高めると均一な重合を行うことのできる重合操作が困難なおかゆ状スラリー状態を呈すること、後記の実施例及び

比較例においてたとえばヘキサン溶媒溶出部として示されるような炭化水素溶媒易溶のエチレン共重合体を実質的な量で形成されるのが回避できず、その結果、共重合系の粘度が不当に上昇すること、などの重合時スラリー性状の悪さの技術的欠陥が避け難いことがわかった。

- 5 このような前記特定のエチレン共重合体製造に際してのスラリー重合における重合時スラリー性状の悪さゆえに、共重合系のスラリー濃度を高くすることができず、従つて高い生産性をもつて目的とするエチレン共重合体を製造できない。更に、共重合系のスラリー濃度を高めると、攪拌効率の急激な低下、スラリー移送パイプの閉塞、デカンターで共重
10 合体と反応溶媒を分離する効率の悪化、分離した共重合体の乾燥に要するエネルギー負荷の増大などのトラブルを伴う。

上述したスラリー重合方式に代えて気相重合方式を採用した場合にも、上述の場合と同様な炭化水素溶媒易溶のエチレン共重合体を実質的な量で形成されることは回避できない。そして、該エチレン共重合体は気相
15 共重合系において不都合な粘着性を示すため、気相重合反応区域において共重合体粒子の凝集現象を生じて、安定な流動床の形成が困難となり、更に、形成されたエチレン共重合体の取出し口付近での閉塞発生のトラブルが回避し難い。

従来、主成分量のエチレンと副成分量の $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンからなり、 0.910 乃至 $0.945 g/cm^3$ のエチレン共重合体を製造する
20 際にとくに重要な技術的課題となる上述の技術的諸欠陥ないしトラブル

を克服することを企図して、本発明方法において特定されているチタン触媒成分を使用する提案は全く知られていない。

チタン触媒成分として、液状のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物から導かれた炭化水素溶媒不溶性マグネシウム／アルミニウム
5 固体錯体と、四価のチタン化合物とで形成された反応生成物であるチタン触媒成分及び有機アルミニウム化合物触媒成分から成る触媒の存在下にオレフィンを重合もしくは共重合するいくつかの先行提案は知られている。しかしながら、上述の特定のエチレン共重合体の製造における技術的諸欠陥ないしトラブルを克服することのできる提案は知られていない。
10

例えば、特開昭 56 - 11908 号〔対応ヨーロッパ特許出願公開 № 22675〕には、上記チタン触媒成分及び有機アルミニウム化合物触媒成分からなる触媒を包含し得る触媒の存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合する方法が提案されている。しかしながら、この提案においては、上述の特定のエチレン共重合体の製造における前述の技術的課題の存在及びその解決については何等言及していない。そして、その全実施例はプロピレンの重合に向けられている。従つて、当然のことではあるが、この提案には、後に詳しく述べる本発明要件(i)～(iv)の結合パラメーターについては、全く記載も示唆もされていない。更に又、これら
15 各要件のいづれについても具体的な開示は示されていない。とくに、要件(iii)については、 Ti/Mg （原子比）が少なくとも 1、通常約 5 ～約
20

200、とくには約10～約100であることが記載されている。後に比較例5に示すように、たとえば要件(iii)を充足しないこの提案の Ti/Mg （原子比）の採用によつては、本発明方法による予想外且つ顕著に優れた改善効果は達成できない。

5 又、例えば、特開昭58-189206号〔対応ヨーロッパ特許出願公開~~第~~93494〕にも、液状のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物から導かれた炭化水素溶媒不溶性マグネシウム／アルミニウム固体錯体と、四価のチタン化合物とで形成された反応生成物であるチタン触媒成分、及び有機アルミニウム化合物触媒成分からなる触媒を包含
10 し得る触媒の存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合する方法が提案されている。しかしながら、この提案においても、前述の特定のエチレン共重合体の製造における前述した技術的課題の存在及びその解決については何等言及されていない。そして、その全実施例は、エチレン、プロピレン又はブテン-1のホモ重合についてのみ示されている。従つて、この提案においても、当然のことではあるが、後に詳しく述べる本
15 発明要件(i)～(iv)の結合パラメーターについては、勿論のこと、これら各要件のいずれについても具体的な開示は示されていない。

従つて、本発明は、上述のような従来提案が全く企図していない主成分量のエチレンと副成分量の $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンからなり、低乃至中密度を持つエチレン共重合体の製造における前述した技術的課題を
20 克服できるエチレン共重合体の製法を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明は、

(A) 液状のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物から導かれた炭化水素溶媒不溶性マグネシウム／アルミニウム固体錯体 (A-1) と、四価のチタン化合物 (A-2) とで形成された反応生成物であるチタン触媒成分、及び

(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分

から成る触媒の存在下に、エチレンと $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンの少なくとも一種を共重合して、主成分量のエチレンと副成分量の該 α -オレフィンを含有するエチレン共重合体を製造する方法に於て、

(i) 該 (A) チタン触媒成分が、該成分中の全 Ti の 10~100% の 4 価より低い低原子価状態の Ti を含有し、

(ii) 該 (A-1) 固体錯体が、還元能を有する炭化水素基 R^2 を、

Mg 1 原子当り 0.01 ~ 0.5 g 当量及び還元能を有しない有機基

OR^1 (ここで、 R^1 は炭化水素基を示す) を、 Mg 1 重量部当り 0.5 ~ 1.5 重量部含有し、

(iii) 該 (A) チタン触媒成分が、該 (A-1) 固体錯体と該 (A-

2) 四価のチタン化合物とを、それらが含有する Ti/Mg (原子比) が 0.01 ~ 0.6 の条件下で反応させることにより形成された反

応生成物であり、且つ

(iv) 得られる該エチレン共重合体のエチレン含量が 85 ~ 99.5 モル

%で且つ該エチレン共重合体の密度が 0.910 乃至 0.945 g/cm^3 である、

ことを特徴とするエチレン共重合体の製法である。

本発明者等の研究によれば、上記(i)~(iv)の結合パラメーターを充足せしめることによつて、前述した背景技術の項で詳しく述べた技術的課題が工業的に有利に克服できて、斯くて、後記の実施例及び比較例において、たとえばヘキサン溶媒溶出部として示されるような炭化水素溶媒易溶性の共重合体形成の増加及び形成されるポリマー粒子性状の悪化などに伴う従来回避し難かつた重合操作上のトラブルが回避でき、たとえば、組成分布の狭い共重合体の製造が可能であり、フィルム等に成形した場合、透明性、耐ブロッキング性、ヒートシール性等の優れた成形品を製造することができる等の改善された高品質の低乃至中密度エチレン共重合体を、工業的に容易な操作及び重合器当りの高い生産性をもつて、高い触媒活性で工業的規模で有利に製造できる改善方法が提供できることが発見された。

更に又、本発明方法によれば、気相重合のように、生成した共重合体の全てが製品となるプロセスに於いてもこのような優れた成形品を得る事ができ、さらに触媒調製時においては、触媒原料の利用効率が高く、したがって廃液処理が容易であるという利点をも有することがわかつた。

本発明方法では、上述した(A)チタン触媒成分及び(B)有機アルミニウム化合物触媒成分から成る触媒の存在下に、エチレンと $C_3 \sim C_{10}$

α -オレフィン好ましくは $C_4 \sim C_{10}$ α -オレフィンの少なくとも一種を共重合して、主成分量のエチレンと副成分量の該 α -オレフィンを含むエチレン共重合体を製造するに際して、上記要件(i), (ii), (iii)及び(iv)の結合パラメーターを充足するように共重合反応を行なう。

- 5 上記(A)チタン触媒成分の形成に利用する液状のマグネシウム化合物は、例えばマグネシウム化合物を炭化水素、電子供与体あるいはこれらの混合物に溶解させたものでもよく、更に、マグネシウム化合物の溶融物であつてもよい。

- マグネシウム化合物の例としては、たとえばマグネシウムクロライド、
10 マグネシウムブロマイド、マグネシウムアイオダイド及びマグネシウムフルオライドなどの如きマグネシウムハライド類；たとえばメトキシマグネシウムクロライド、エトキシマグネシウムクロライド、イソプロポキシマグネシウムクロライド、ブトキシマグネシウムクロライド及び
15 オクチルマグネシウムクロライドなどの如きアルコキシマグネシウムハライド類、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ のアルコキシを有するアルコキシマグネシウムハライド類；たとえばフェノキシマグネシウムクロライド、メチルフェノキシマグネシウムクロライドなどの如きアリーロキシマグネシウムハライド類、好ましくは $C_6 \sim C_{30}$ のアリーロキシマグネシウムハライド類；たとえばエトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、オクトキシマグネシウムなどの如きアル
20 コキシマグネシウム類、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ のアルコキシを有するア

ルコキシマグネシウム類；たとえばフェノキシマグネシウム、ジメチル
フェノキシマグネシウムなどの如きアリーロキシマグネシウム類、好ま
しくは $C_6 \sim C_{30}$ のアリーロキシマグネシウム類；及びたとえばマグネ
シウムラウレート、マグネシウムステアレートなどの如きカルボン酸の
5 マグネシウム塩などを例示することができる。このようなマグネシウム
化合物は、他の金属類とのコンプレックスの形や他の金属化合物類との
混合物の形であることができる。これらマグネシウム化合物の2もしくは
はそれ以上の混合物として使用することもできる。

これらの中で好ましいマグネシウム化合物は、 MgX_2 、 $Mg(OR^5)$
10 X 、 $Mg(OR^5)_2$ 。(但し X はハロゲン、 R^5 は炭化水素基、たとえ
ば、アルキル基、低級アルキル基の如き置換基を有していてもよいアリ
ール基)で示されるハロゲン化マグネシウム、アルコキシマグネシウム
ハライド、アリーロキシマグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、
アリーロキシマグネシウムであり、より好ましいマグネシウム化合物の例
15 としては、ハロゲン含有マグネシウム化合物、たとえばマグネシウムク
ロライド、アルコキシマグネシウムクロライドとくには $C_1 \sim C_{10}$ アル
コキシを有するアルコキシマグネシウムクロライド、アリーロキシマグ
ネシウムクロライドとくには $C_6 \sim C_{20}$ アリーロキシを有するアリーロ
キシマグネシウムクロライドを挙げることができる。特に好ましいマグ
20 ネシウム化合物は塩化マグネシウムである。

液状状態のこれらのマグネシウム化合物としては、該マグネシウム化

化合物を、これら化合物を溶解し得る炭化水素溶媒や電子供与体或はこれらの混合物に溶解した溶液が好適である。

この目的に使用する炭化水素溶媒の例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン及びケロシンなどの如き脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンなどの如き脂環族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン (*cumene*)、シメン (*cymene*) などの如き芳香族炭化水素類；及びジクロロエタン、ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどの如きハロゲン化炭化水素類などを挙げることができる。

このような炭化水素溶媒中マグネシウム化合物の溶液は、例えば、両者を単に混合する方法（たとえば R^5 が $C_6 \sim C_{20}$ の炭化水素基を示す $Mg(OR^5)_2$ を用いる方法）；両者を混合し、混合物を加熱する方法；該マグネシウム化合物可溶性の電子供与体、たとえば、アルコール、アルデヒド、アミン、カルボン酸又はそれらの任意の混合物、更にはこれらと他の電子供与体との混合物などを存在させ、必要に応じ加熱する方法などにより形成することができる。

上記態様の一例として、例えば、ハロゲン含有マグネシウム化合物をアルコールを用いて炭化水素溶媒に溶解させる場合について述べると、炭化水素溶媒の種類や使用量、マグネシウム化合物の種類などによつて

も異なるが、好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物 1 モル当り、アルコールを約 1 モル以上、好適には約 1 ないし約 20 モル、とくに好適には約 1.5 ないし約 12 モルより好ましくは 2～6 モルの範囲で用いることができる。脂肪族炭化水素及び／又は脂環族炭化水素を用いるときに、アルコールを上記例示量で使用できるが、もしこれらアルコールの中でも少なくとも炭素数 6 のアルコールを用いると、ハロゲン含有マグネシウム化合物 1 モル当り、少なくとも 1 モル好ましくは少なくとも 1.5 モルの量で該ハロゲン含有マグネシウム化合物を溶解でき、少ない総量のアルコールの使用で高い触媒活性を有する触媒成分を得ることができ、斯くて、この態様が好ましい。この際、炭素数 5 もしくはそれ以下のアルコールだけを使用すると、ハロゲン含有マグネシウム化合物 1 モル当り少なくとも約 15 モル程度のアルコール総量を用いなければならず、得られる触媒成分の触媒活性も上記の前者の態様に比して低いので、前者の態様の採用が好ましい。一方、芳香族炭化水素を炭化水素溶媒として用いる場合には、使用するアルコールのタイプに関係なしに、たとえば約 1 モル乃至約 20 モル、好ましくは約 1.5 乃至約 12 モルのアルコールの使用によつてハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化することができる。

ハロゲン含有マグネシウム化合物とアルコールとの接触は好ましくは炭化水素媒体中で行われる。この接触は室温でも或はより高温度においても行うことができ、マグネシウム化合物及びアルコールのタイプによ

つても適当に選択されるが、例えば、少なくとも約 65℃、好ましくは約 80～300℃、より好ましくは約 100～約 200℃の如き温度及び約 15分～約 5時間、好ましくは約 30分～約 2時間の如き時間を例示することができる。

5 液状のマグネシウム化合物を形成するのに用いる電子供与体として、
少なくとも C_6 、好ましくは $C_8 \sim C_{20}$ の好ましいアルコールの例として
は、2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、 n -ヘプタノール、 n -オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカ
10 ノール、テトラデシルアルコール、ウンデカノール、オレイルアルコー
ル及びステアシルアルコールなどの如き脂肪族アルコール；シクロヘキ
15 サノール、メチルシクロヘキサノールなどの如き脂環族アルコール；及
びベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、イソプロピルベン
ジルアルコール、 α -メチルベンジルアルコール及び α 、 α -ジメチル
ベンジルアルコールなどの如き芳香族アルコール； n -ブチルセロソル
20 プ、1-ブトキシ-2-プロパノールなどの如きアルコキシ基含有脂肪
族アルコールなどを例示することができる。さらに他のアルコールの例
として、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレ
ングリコール、メチルカルビトールなどの如き炭素数 5 以下のアルコー
ル類を例示することができる。

20 マグネシウム化合物の溶液として電子供与体の溶液を用いることもで
きる。このような目的に使用される電子供与体の好ましい例は、アルコ

ール、アミン、アルデヒドおよびカルボン酸であり、とりわけアルコールが好ましい。このようなアルコールの例としては、電子供与体を用いて炭化水素溶媒にマグネシウム化合物を溶解させる場合について上述したと同様なアルコール類を挙げることができ、少なくとも炭素数6のアルコールをより好ましく例示できる。

又、液状のマグネシウム化合物の形成に用いる上記カルボン酸の例としては、たとえばカプリリツクアシッド、2-エチルヘキサノイックアシッド、ウンデシレニツクアシッド、ウンデカノイックアシッド、ノニリツクアシッド、オクタノイックアシッドなどの如き少なくとも7ケの炭素原子を有する有機カルボン酸、好ましくは $C_7 \sim C_{20}$ の有機カルボン酸を挙げることができる。

更に、液状のマグネシウム化合物の形成に用いる上記アルデヒドの例としては、たとえばカプリツクアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、カプリルアルデヒド、ウンデシリツクアルデヒドなどの如き少なくとも7ケの炭素原子を有するアルデヒド、好ましくは $C_7 \sim C_{18}$ のアルデヒドを例示することができる。また液状のマグネシウム化合物の形成に用いる上記アミンの例としては、たとえばヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ウンデシルアミン、2-エチルヘキシルアミンなどの如き少なくとも6ケの炭素原子を有するアミン類、好ましくは $C_6 \sim C_{18}$ のアミン類を例示することができる。

液状のマグネシウム化合物の形成に用いることのできる他の電子供与体の例は、フェノール、ケトン、エステル、エーテル、アミド、酸無水物、酸ハライド、ニトリル、イソシアネートなどである。これらの溶液を製造する際の量的関係や溶解温度は、前述したようにして電子供与体を用いて炭化水素溶媒にマグネシウム化合物を溶解させる場合に準ずるが、一般的には高温に維持する必要があるので、触媒調製の上からは、炭化水素に溶解させたものを用いる方が高性能のものを得ることが容易である。

液状のマグネシウム化合物の他の例は、マグネシウム化合物の溶融物であり、例えばハロゲン化マグネシウムと電子供与体、例えば先に例示したものとの錯体の溶融物を代表例として示すことができる。好適なものは、 $MgX_2 \cdot nR^1OH$ (R^1 は炭化水素基、 n は正数) で示されるハロゲン化マグネシウム・アルコール錯体の溶融物である。

本発明において、炭化水素溶媒不溶性マグネシウム／アルミニウム固体錯体 ($A-1$) は、上述のようにして形成できる液状のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物から導かれる。そして、該 ($A-1$) 固体錯体は、

(ii) 還元能を有する炭化水素基 R^2 を、 Mg 1 原子当り 0.01 ~ 0.5 g 当量、好ましくは 0.03 ~ 0.3 g 当量、より好ましくは 0.05 ~ 0.2 g 当量、及び還元能を有しない有機基 OR^1 (ここで、 R^1 は炭化水素基を示す) を Mg 1 重量部当り 0.5 ~ 1.5 重量部、好まし

くは 1 ～ 10 重量部、より好ましくは 2 ～ 6 重量部含有する。

該 (A-1) 固体錯体は、該錯体が導かれた液状のマグネシウム化合物及び有機アルミニウム化合物に由来する Mg 及び Al を含有する。該

(A-1) 固体錯体における Al/Mg (原子比) は、好ましくは 0.05
5 ～ 1、より好ましくは 0.08 ～ 0.5、とくに好ましくは 0.12 ～ 0.3 である。更に、該 (A-1) 固体錯体は、錯体が導かれた液状のマグネシウム化合物及び有機アルミニウム化合物又は後記ハロゲン化剤に由来するハロゲンを含有するのが普通である。該 (A-1) 固体錯体における
10 ハロゲン/Mg (原子比) は、好ましくは 1 ～ 3、より好ましくは 1.5 ～ 2.5 である。該 (A-1) 固体錯体はまた、該錯体が導かれた液状の、マグネシウム化合物及び有機アルミニウム化合物に由来する電子供与体その他の化合物をさらに含有することができる。

該 (A-1) 炭化水素溶媒不溶性マグネシウム/アルミニウム固体錯体は、液状のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物とを接触さ
15 せることにより形成することができる。形成される (A-1) 固体錯体は、前記要件(ii)を充足する量の還元能を有する炭化水素基 R^2 及び還元能を有しない有機基 OR^1 (ここで R^1 は炭化水素基を示し、 R^1 は R^2 と同一でも異なつていてもよい) を含有する。

上記還元能を有する炭化水素ラジカル R^2 の例としては、メチル、エ
20 チル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル等の鎖状ないし分岐鎖状の C_1 から C_{10} のアルキル基、フェニル、ベンジル等の C_6 から C_{10}

のアリール基、シクロペンタジエニル等の C_5 から C_{10} の不飽和環状基をあげることができる。この中で R_1 として C_1 から C_{10} のアルキル基が好ましく更に C_2 から C_8 のアルキル基が特に C_2 から C_4 のアルキル基が好ましい。

- 5 又、上記還元能を有しない有機基 OR^1 の R^1 としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ラウリル、ステアリル等の直鎖状ないしは分岐鎖状の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、ヘキセニル、オクテニル、ウンデセニル、オクタデシニル等の $C_6 \sim C_{20}$ のアルケニル基、フェニル、ベンジル等の $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、シクロペンタジ
10 エニル等の $C_5 \sim C_{10}$ の不飽和アルカポリエニル基などを例示することができる。これらのうち、特に $C_2 \sim C_{20}$ のアルキル基及び $C_6 \sim C_{10}$ のアリール基が好ましく特に $C_4 \sim C_{18}$ のアルキル基が更に好ましくは分岐鎖状の $C_6 \sim C_{12}$ のアルキル基が好ましい。

- 液状のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物とを接触させて
15 該(A-1)固体錯体を形成する反応は、種々の態様で行なうことができる。例えば、先に例示した MgX_2 およびアルコール、好ましくは、さらに炭化水素を含有する溶液とアルキルアルミニウム化合物の反応、あるいは先に例示した $Mg(OR^5)X$ 又は $Mg(OR^5)_2$ とアルコール、好ましくはさらに炭化水素を含有する溶液又は $Mg(OR^5)_2$ の炭化水
20 素溶液とアルキルアルミニウムハライドの反応によつて得ることができる。

上記アルキルアルミニウム化合物の例としては、以下の如き化合物を、
例示できる。トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどの
如きトリアルキルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムのように
なトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジ
5 ブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキ
シド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセス
キブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほか、
 $R^3_{2.5} Al (OR^4)_{0.5}$ [R^3 , R^4 は炭化水素基]などで表わされる平
均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジ
10 エチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチ
ルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド；エ
チルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、
エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセス
キハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジ
15 クロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミ
ニウムジハライド；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニ
ウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニ
ウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアル
ミニウムジヒドリド；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルア
20 ルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドな
どの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウ

ム。

またアルキルアルミニウムハライドとしては、上記例示のハロゲン含有アルキルアルミニウム化合物の中から選ぶことができる。

更に、液状のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物との接触は、両者を一段階で接触させる態様のほかに、多段階で接触させる態様で行なうこともできる。たとえば、液状のマグネシウム化合物に一部のアルキルアルミニウム化合物を作用させて固体状のマグネシウム化合物を形成させ、次いで該固体状マグネシウム化合物に先のものと同一又は異なるアルキルアルミニウム化合物を接触させるというような多段階の接触で行うこともできる。通常は後者のような多段階の接触を行う方が、マグネシウム化合物の粒径、有機基の量などを調節し易く、また高性能の触媒が得やすい。

最終的には固体状マグネシウム・アルミニウム複合体中の組成が前記した範囲となるようにするのがよい。このためには、前記接触におけるアルキルアルミニウム化合物の使用量を適当に選択するのが好ましい。例えば二段階でアルキルアルミニウム化合物と接触させる方法について述べると、液状のマグネシウム化合物として、アルコールを用いた溶液を用いる場合には、後段階の接触に於て該アルコールの水酸基1当量当り、少なくともアルキルアルミニウム化合物のアルキル基とアルミニウム原子との結合が0.5当量以上となる割合で用いることが好ましい。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量が多くなりすぎると、生成粒

子の形状が悪化し顆粒状触媒が得られないことがある。その為、通常はアルコールの水酸基1当量当り、アルキル基とアルミニウム原子との結合が0.5ないし10当量、好ましくは0.7ないし5当量、さらに好ましくは0.9ないし3当量、特に好ましくは1.0ないし2当量となる範囲で
5 アルキルアルミニウム化合物を用いるのが好ましい。

この際、アルキルアルミニウム化合物としてトリアルキルアルミニウムを用いると形状の良好な触媒が得られやすいので好ましい。他の好ましい有機アルミニウム化合物はジアルキルアルミニウムハライド、ジアルキルアルミニウムヒドリド、ジアルキルアルミニウムアルコキシドなどである。
10

液状のマグネシウム化合物とアルキルアルミニウム化合物との接触において、液状物中のマグネシウム化合物の濃度は0.005ないし2モル/l、とくに0.05ないし1モル/l程度とするのが好ましい。

マグネシウム化合物の析出は、例えばアルキルアルミニウム化合物がアルコールと反応することによつて不溶のマグネシウム化合物が生成することによつて起こる。マグネシウム化合物の析出を急激に行わせると粒子形状の優れた粒径が適度でかつ粒度分布の狭い粒子が得難い場合があり、スラリー重合用の触媒担体として最適なものとなり得ないことがある。このため前記接触を温和な条件で行つて固体を析出させることが
15
20 好ましく、接触の温度、固体析出時のアルキルアルミニウム化合物の添加量あるいは添加速度、各成分の濃度などを考慮することが望ましい。

液状のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物の接触は、例えば -50 ないし 100°C、好ましくは -30 ないし 50°C の温度範囲で行い、ついで例えば 0 ないし 200°C、好ましくは 40 ないし 150°C の温度範囲で反応を行うのが好ましい。すでに述べたように固体状マグネシウム化合物を形成させた後、さらにアルキルアルミニウム化合物を接触反応させるときの温度は 0 ないし 250°C、とくに 20 ないし 130°C の温度が好ましい。

いずれにしても接触及び反応条件は、本発明要件(ii)に特定された条件を充足し得るように適当に選択できるが、それとともに該複合体の粒径が 1 μm 、とくに 5 μm 以上で 100 μm 以下、粒度分布が幾何標準偏差で 1.0 ないし 2.0 の範囲で、かつ粒子形状が、顆粒状などの性状となるように選択することが好ましい。

尚固体状マグネシウム化合物を形成させた後に接触させる化合物としてはアルキルアルミニウム化合物に代えて、アルミニウム以外の周期律表第 1 族ないし第 3 族の有機金属化合物、例えばアルキルリチウム、アルキルマグネシウムハライド、ジアルキルマグネシウムなどを用いてマグネシウム・アルミニウム複合体を製造することができる。

(A-1) マグネシウム／アルミニウム固体錯体を製造する他の方法は、前述の方法のアルキルアルミニウム化合物の使用の任意の段階でハロゲン化剤、例えば塩素、塩化水素、四塩化ケイ素、ハロゲン化炭化水素を使用する方法であり、またアルキルアルミニウム化合物の使用前、

あるいは使用後にハロゲン化剤を使用する方法である。これらの方法は、アルキルアルミニウムハライドを使用する方法に代わる方法としても有用である。

アルキルアルミニウム化合物の使用前にハロゲン化剤を使用する方法は、液状状態のマグネシウム化合物から R^1O 基又は該基形成性の基含有の固体状マグネシウム化合物を生成させる手段として有用である。そしてかかる固体状マグネシウム化合物とアルキルアルミニウム化合物を反応させることによつて目的とする (A-1) マグネシウム・アルミニウム固体錯体を製造することができる。例えば前記 MgX_2 、 $Mg(OR^5)$ 、 $Mg(OR^5)_2$ などとアルコール、好ましくはさらに炭化水素を含有する溶液とハロゲン化剤の反応、又は $Mg(OR^5)_2$ の炭化水素溶媒とハロゲン化剤の反応によつて、上記固体状マグネシウム化合物を製造することができる。かかる固体状マグネシウム化合物は、実験式 $MgX_{2-\ell}(OR^5)_\ell \cdot nR^6OH$ ($0 \leq \ell < 2$, $n \geq 0$, R^6 は炭化水素) で示され、任意に他の化合物成分と複化合物を形成していることがある。この方法では、通常マグネシウム化合物中のマグネシウム1原子当り、ハロゲンが1ないし1000当量程度となるような割合で用いられる固体状マグネシウム化合物とアルキルアルミニウム化合物の反応は、前述の多段階調製法の後段階の方法に準じて行うことができる。

上記の如き固体状マグネシウム化合物を得る他の方法は、熔融状態の $MgX_{2-\ell}(OR^5)_\ell \cdot nR^6OH$ を冷却固化、好ましくは炭化水素媒体

に分散させた状態で冷却固化する方法である。

上記いずれの方法においても、固体状マグネシウム化合物として、粒径が $1\mu m$ 以上、とくに $5\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下、粒度分布が幾何標準偏差で1.0ないし2.0でかつ球状又は顆粒状となるように析出条件を選択することが好ましい。

本発明方法で用いる(A)チタン触媒成分は、上述のようにして得ることのできる液状のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物から導かれた炭化水素溶媒不溶性マグネシウム／アルミニウム固体錯体(A-1)、〔該(A-1)錯体は(ii)還元能を有する炭化水素基 R^2 を Mg 1原子当り $0.01\sim 0.5g$ 当量及び還元能を有しない有機基 OR^1 を Mg 1重量部当り $0.5\sim 1.5$ 重量部含有する〕と、四価のチタン化合物(A-2)との反応生成物として得ることができる。その際、

(iii) 該(A-1)固体錯体と該(A-2)チタン化合物との反応に際して、 Ti/Mg (原子比)が $0.01\sim 0.6$ 好ましくは $0.04\sim 0.3$ の条件下で該(A-1)固体錯体と該(A-2)チタン化合物が反応せしめられる。

本発明においては、上記要件(iii)を充足する条件下で(A-1)固体錯体と(A-2)チタン化合物が反応せしめられ、斯くて形成された(A)チタン触媒成分は、下記要件(i)を充足することが必要である。

(i) 該(A)チタン触媒成分が、該成分中の全 Ti の $10\sim 100\%$ 、好ましくは $40\sim 100\%$ の4価より低い低原子価状態の Ti を含

有する。

該 (A-2) 四価のチタン化合物の使用割合を、上記要件(iii)の Ti/Mg (原子比) の上限を超えて増加させた場合には、有効に使用されないチタン化合物が増加するのみならず、該チタン化合物がハロゲン含有チタン化合物の場合には得られるチタン触媒成分 (A) 中の OR^1 基を減少させて触媒性能を低下させるので、又該チタン化合物がテトラアルコキシチタン又はテトラアリロキシチタンの場合には固体錯体 (A-1) の一部又は全てを炭化水素溶媒に溶解させるので好ましくない。

本発明に於て、固体チタン触媒成分 (A) の調製に用いられる (A-2) 4 価のチタン化合物としては $Ti(OR)_gX_{4-g}$ (R は炭化水素基、 X はハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$) で示される 4 価のチタン化合物が好ましい。

このような (A-2) 化合物の例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OR)_3X$ 、 $Ti(OR)_2X_2$ 、 $Ti(OR)X_3$ 、 TiX_4 などのトリハロゲン化チタン； $Ti(OR)_3X$ 、 $Ti(OR)_2X_2$ 、 $Ti(OR)X_3$ 、 TiX_4 などのジハロゲン化チタン； $Ti(OR)_2X_2$ 、 $Ti(OR)X_3$ 、 TiX_4 などのモノハロゲン化チタン； $Ti(OR)_4$ 、 $Ti(OR)_3X$ 、 $Ti(OR)_2X_2$ 、 $Ti(OR)X_3$ 、 TiX_4 などの四ハロゲン化チタン； $Ti(OR)_4$ 、 $Ti(OR)_3X$ 、 $Ti(OR)_2X_2$ 、 $Ti(OR)X_3$ 、 TiX_4 などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。これらの中では、テトラハロゲン化チタン、トリハロゲン化

アルコキシチタンが好ましく、とくにトリハロゲン化アルコキシチタンの使用が好ましい。

(A-1) マグネシウム・アルミニウム固体錯体とチタン化合物の接触反応は、炭化水素媒体中で行うのが好ましい。チタン化合物との接触において、最終の(A)固体状チタン触媒成分中、 R^7O 基/Mg (R^7 は炭化水素基)が重量比で、例えば0.5ないし1.5、好ましくは1ないし1.0、特に好ましくは2ないし6の範囲となるような条件を選択するのがよい。ここに R^7O 基としては、(A-1)マグネシウム・アルミニウム固体錯体中の OR^1 基に由来するもののほかにチタン化合物に由来するものがある。 R^7O 基が前記範囲より少ないと、エチレン共重合において、スラリー重合性が悪く、得られる共重合体の組成分布も充分狭いものとはならない。また R^7O 基が前記範囲より多すぎると、活性の低下を引き起こす傾向にある。

(A) 固体状チタン触媒成分中の R^7O 基を前記範囲に調節するには、チタン化合物の種類、使用量、接触温度などを調節すればよい。チタン化合物の接触温度としては、例えば、0ないし200℃程度、好ましくは20ないし100℃程度の温度を例示できる。

なお、本発明においては、前述の固体錯体(A-1)の形成に際して、多孔質の無機及び/又は有機の化合物を共存させることができ、それによつてこれら化合物表面に該固体錯体(A-1)を析出させる方法を採用してもよい。この際、該多孔質化合物は予め液状状態のマグネシウム

化合物と予備接触させ、液状状態のマグネシウム化合物を含有保持した形で液状のチタン化合物と接触させることもできる。これ等多孔質化合物の例として、シリカ、アルミナ、マグネシア、ポリオレフィン及びこれ等のハロゲン含有化合物による処理物などをあげることができる。

- 5 かくして得られるチタン触媒成分の一例は、 $Mg_r Al_s Ti_t (OR^7)_u X^1_v$ ($r, s, t, u, v > 0$ 、 X^1 はハロゲン) なる実験式で示すことができ、任意に他の化合物、例えばケイ素化合物を含有することができる。ここに Ti/Mg (原子比) が例えば 0.01 ないし 0.5、好ましくは 0.02 ないし 0.2、 Al/Mg (原子比) が例えば 0.05 ないし 1、
 10 好ましくは 0.08 ないし 0.5、さらに好ましくは 0.12 ないし 0.3、 X^1/Mg (原子比) が例えば 1.5 ないし 3、好ましくは 2 ないし 2.5、 OR^7/Mg (重量比) が例えば 0.5 ないし 1.5、好ましくは 1 ないし 1.0、特に好ましくは 2 ないし 6 で、比表面積が例えば 50 ないし 1000、好ましくは 150 ないし 500 m^2/g を示す。そして全 Ti の 5~95
 15 % が 4 価より低い低原子価状態の Ti となっており、好ましくは Ti^{3+} が 5 ないし 95 %、とくには 10 ないし 90 % の範囲となつている。

又チタン触媒成分 (A) の算術平均粒径は 5~100 μm が好ましく、粒度分布は後記する測定法に従う幾何標準偏差で 1.0 ないし 2.0、更に好ましくは 1.0 ないし 1.5、であることが好ましい。

- 20 本発明においては、上述のようにして得ることのできる本発明要件(i)、(ii)及び(iii)の結合パラメーターを充足する (A) チタン触媒成分を用いる

ほかは、従来法と同様に、該 (A) チタン触媒成分と (B) 有機アルミニウム化合物触媒成分からなる触媒の存在下でエチレンと $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンとの好ましくは $C_4 \sim C_{10}$ α -オレフィンとの共重合反応を行なうことができる。

- 5 (B) 有機アルミニウム化合物触媒成分としては、チタン触媒成分の調製に用いることができるものとして先に例示したアルキルアルミニウム化合物の中から適当に選択することができる。

これらの中では、トリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハライド、あるいはこれらの混合物が好ましく、とくにジアルキルアルミニウムハライドが好ましい。

$C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンの例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどがあげられる。

本発明方法に於て、エチレンと $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンの少なくとも一種との共重合は、不活性重合溶媒の存在下もしくは不存在下に、液相又は気相で行うことができる。重合に使用することのできる不活性重合溶媒の例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、灯油のような脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンのような芳香族炭化水素；などを例示することができる。スラリー重合方式を採用

して、本発明エチル共重合体を製造する場合には、脂肪族炭化水素溶媒を使用するのが好ましい。

各触媒成分の使用量は適宜に変更、選択できるが、例えば、反応容積
1ℓ当り、チタン触媒成分(A)をチタン原子に換算して、好ましくは
5 約0.0005ないし約1ミリモル、一般好ましくは約0.001ないし約
0.5ミリモル、又有機アルミニウム化合物触媒成分(B)を、アルミニ
ウム／チタン(原子比)が例えば約1ないし約2000、好ましくは約
5 5ないし約100となるように使用するのがよい。重合温度としては例
えば約20ないし約150℃の温度を例示できる。本発明低密度エチレ
ン共重合体を、スラリー重合や気相重合で製造する場合は50ないし1
10 20℃の温度範囲で重合を行うのがより好ましい。また重合圧力として
は例えば大気圧ないし約100 kg/cm²-G、とくには約2ないし約50
kg/cm²-Gとするのが好ましい。

共重合に際して、分子量を調節するために水素を共存させることがで
15 きる。

重合は回分式、あるいは連続式で行うことができる。また条件の異なる2以上の段階に分けて行うこともできる。

又、密度0.910乃至0.945 g/cm³の本発明のエチレン共重合体
は、α-オレフィンの種類にもよるが、通常エチレン含量が85-99.5
20 モル%となるようエチレンとα-オレフィンを共重合する事により取得
される。

発明を実施するための最良の形態

本発明方法をさらに詳しく説明するために、本発明を実施するための最良の形態を包含して本発明方法の実施の数態様を、以下の実施例に示す。

以下の実施例、比較例において触媒成分の組成、粒径等は次の方法によつて測定された。

(1) 触媒成分の組成の分析

(i) マグネシウム、チタン、アルミニウム、ハロゲン含量

5 蛍光X線により分析する。

(ii) アルコキシ基の含量

塩酸水溶液を少量含むアセトン中に触媒を溶解し、アルコキシ基をアルコールに加水分解した後、溶液中のアルコール量をガスクロマトグラフィーにより測定する。

10 (iii) 触媒に担持されているチタン原子の中で低原子価にあるチタン原子の割合

窒素雰囲気下に、触媒を1規定硫酸水溶液に溶解後、ポーラログラフにより4価のチタン原子と三価のチタン原子の割合を求める。(本法では三価のチタン原子と二価のチタン原子の区別はできない。)

15 (iv) 固体錯体(A-1)中の還元能を有する炭化水素基(R^2)の含量

攪拌装置を備えた内容積約1200 mlのフラスコを乾燥窒素で十分に置換した後、該錯体(A-1)の約0.5 g程度を精秤して該フラスコに添加し、引き続き約25 mlの水を攪拌下に徐々に滴下する。この操作は発生した R^2-H が外部に漏れない様行われる。滴下終了20
20 分後、フラスコ内の気相部及び水層部をマイクロシリンジで抜き出しガスクロマトグラフィーにより発生した R^2-H の濃度を測定する。

この濃度、気相部の容積及び水層部の体積から発生した $R^2 - H$ 量を求め、この量から錯体 ($A - 1$) に含有される R^2 量を計算する。

(2) 触媒の平均粒径

光学顕微鏡を用いて写真撮影し、得られた写真により、任意の触媒
5 粒子約100個について粒径を測定し、算術平均を計算し、それを平均粒径とした。

(3) 触媒の幾何標準偏差値

被測定触媒を用いて下記(ii)の方法でエチレンと4-メチルペンテン
-1を共重合して得たポリマー粒子の幾何標準偏差値を以つて、該触
10 媒の幾何標準偏差値とした。

(i) ポリマー粒子の幾何標準偏差値の測定法

ポリマー粒子を、 44μ 、 105μ 、 177μ 、 250μ 、 350μ 及び 840μ の目開きを持つたふるいによつてふるい分けた後、各ふるい上に残つたポリマーの重量を測定する。この結果を用いて、対
15 数確率紙上に、横軸を粒径とし、縦軸を累積重量割合として、プロットし直線又は曲線を作製する。この作図された線を利用して、50重量%に対応する粒径 (D_{50}) 及び小さい粒径側から16重量%に対応する粒径 (D_{16}) を求めた後 D_{50} / D_{16} の値を以つて幾何標準偏差値とする。

20 (ii) 重合方法

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン850 mlを装入し、室

温下エチレン置換した後昇温し、 60°C から 65°C にてジエチルアルミニウムクロリド 1.25 mmol 、固体状チタン触媒成分をチタン原子換算して 0.025 mmol 及び4-メチルペンテン-1を 150 ml 添加した後、触媒装入口を閉じオートクレープ内を密閉系にして、水素にて $1.2\text{ Kg/cm}^2\text{ G}$ に加圧、更にエチレンにて全圧 $4\text{ Kg/cm}^2\text{ G}$ に加圧し、 70°C の温度で重合を行つた。重合終了後の重合懸濁液をオートクレープの内温が 55°C に冷却されたところで取り出し、速やかにフィルターにて濾過し、重合体パウダーを取得し乾燥する。

重合時間は重合パウダンの収量が約 $150\sim 200\text{ g}$ となる様に設定する。

実施例 1

〔チタン触媒 (A) の調製〕

市販の無水塩化マグネシウム 4.8 g 、2-エチルヘキシルアルコール 23.1 ml 及びデカン 200 ml を 140°C で3時間加熱反応を行い、塩化マグネシウムを含む均一な溶液を得た。この溶液を攪拌下、 20°C にてトリエチルアルミニウム 7.1 ml 及びデカン 45 ml から成る混合溶液を30分間で滴下し、その後2時間半かけて 80°C に昇温し、 80°C で1時間加熱反応を行つた。反応終了後反応スラリーを静置し、上澄液を除去、上記反応で生成した固体部を含む残スラリーにデカン 200 ml 及びジエチルアルミニウムクロリド 6.3 ml (50 ミリモル) を添加し、 80°C 、1時間の反応と再度行つた。次いで濾過にて固体部を分離し、デカン 100 ml にて1回洗

3 2

浄する事により還元性の有機基を有する固体成分 (A - 1) を合成した。

固体成分 (A - 1) の組成を表 1 に示した。

この様にして得た固体成分をデカン 200 ml に再懸濁した後 2 - エチル
ヘキソキシチタニウムトリクロリドを 4.0 mmol (Ti/Mg (原子比)
5 = 0.08) 添加し、80°C で 1 時間の反応を行つた後、デカンにて洗浄し、
固体状チタン触媒成分を調製した。一方該スラリーの一部を採つてデカン
を除去し、一旦ヘキサンに置換した後乾燥を行い、この乾燥触媒について
触媒組成 (A) を調べた。固体状チタン触媒成分 (A) の組成は表 2 の様
であつた。

10 [重 合]

内容積 2 l のオートクレーブに精製ヘキサン 850 ml を装入し、室温下
エチレン置換した後昇温し、60°C から 65°C にてジエチルアルミニウム
クロリド 1.25 mmol、固体状チタン触媒成分をチタン原子換算して 0.
025 mmol 及び 4 - メチルペンテン - 1 を 150 ml 添加した後、触媒
15 装入口を閉じオートクレーブ内を密閉系にして、水素にて 1.2 Kg/cm² G
に加圧、更にエチレンにて全圧 4 Kg/cm² G に加圧し、70°C 2 時間の重
合を行つた。重合終了後の重合懸濁液はオートクレーブの内温が 55°C に
冷却されたところ取り出し、速やかにフィルターにて濾過し、重合体パ
ウダーとヘキサン可溶部に分けた。ヘキサン可溶部については濃縮を行い、
20 溶媒可溶性重合体生成量を測定した。重合結果を表 3 に示した。又重合体
パウダーの粒度分布は次の様であつた。

3 3

$> 840 \mu$	$> 350 \mu$	$> 250 \mu$	$> 177 \mu$	$> 105 \mu$
0	0.4	94.0	5.4	0.2

5

$> 44 \mu$	$44 \mu >$
0	0

実施例 2 ～ 6

実施例 1 で固体成分 (A - 1) の合成の際にジエチルアルミニウムクロ
 リド 6.3 ml (50 ミリモル) を下記の有機金属化合物及び添加量に変えた
 10 以外は、実施例 1 と同様の方法でエチレン・4 メチルペンテン - 1 共重合
 を行つた。結果を表 3 に示した。

実施例 2	$Et_{1.5}AlCl_{1.5}$	50
" 3	$n-Bu_3Al$	65
" 4	$i so-Bu_3Al$	70
15 " 5	$n-Hex_3Al$	70
" 6	$EtMgBu$	70

実施例 7

市販の無水塩化マグネシウム 4.8 g、2 - エチルヘキシルアルコール 2
 3.1 ml 及びデカン 200 ml を 140 °C で 3 時間加熱反応を行い、塩化マグ
 20 ネシウムを含む均一な溶液を得た。この溶液に攪拌下 20 °C にてトリエチ
 ルアルミニウム 7.1 ml 及びデカン 45 ml から成る混合溶液を 30 分間で滴

下し、その後2時間半かけて80℃に昇温し、80℃で1時間加熱反応を行つた。反応終了後反応スラリーを静置し、上澄液を除去、上記反応で生成した固体部を含む残スラリーにデカン200 ml及びトリエチルアルミニウム8.9 mlを添加し、80℃、1時間の反応を再度行つた。次いで濾過にて固体部を分離し、デカン100 mlにて1回洗浄する事により還元性の有機基を有する固体成分(A-1)を合成した。その組成を表1に示した。

この様にして得た固体成分をデカン200 mlに再懸濁した後、四塩化チタン0.44 ml (4.0 mmol) (Ti/Mg (原子比) = 0.08) を添加し、室温で1時間の反応を行つて固体状チタン触媒成分を含むデカン懸濁液を調製した。この固体状チタン触媒成分(A)につき分析した結果を表2に示した。

〔重 合〕

実施例1と同様の方法で行つた。結果を表3に示した。

実施例8～18

実施例7の四塩化チタン0.44 mlを下記のチタン化合物(添加量はチタン原子に換算して実施例7と同量とした。)に変えた以外は実施例7の方法で固体状チタン触媒成分を調製し、実施例1と同様の方法で重合を行つた。結果を表3に示した。

	実施例	チタン化合物
20	8	$Ti(OEt)_4$
	9	$Ti(OiPr)_4$

3 5

	1 0	$Ti(OBu)_4$
	1 1	$Ti(OEH)_4$
	1 2	$Ti(OBu)_4$ 二量体
	1 3	$Ti(OBu)_4$ 四量体
5	1 4	$Ti(OBu)_2 Cl_2$
	1 5	$Ti(OEH)_2 Cl_2$
	1 6	$Ti(OEt) Cl_3$
	1 7	$Ti(OBu) Cl_3$
	1 8	$Ti(OEH) Cl_3$

10 実施例 1 9

実施例 1 の液状状態のマグネシウム化合物の調製法を次の様に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて固体状チタン触媒成分を調製し、重合を行つた。即ち、エトキシマグネシウムクロライド 50 mmol を含むデカンの懸濁液 200 ml に 2 エチルヘキサノール 23.1 ml を添加し攪拌下 140°C で 3 時間の反応を行い、マグネシウムを含む均一な溶液を合成した。

実施例 2 0

2 エチルヘキソキシマグネシウム 50 mmol を含むデカン溶液 57 ml を使用し実施例 1 と同様の方法にて固体状チタン触媒成分を調製し重合を行つた。

20 実施例 2 1

市販の無水塩化マグネシウム 4.8 g 、2 エチルヘキシルアルコール $23.$

1 ml 及びデカン 200 ml を 140 °C で 3 時間加熱反応を行い塩化マグネシウムを含む均一な溶液を得た。この溶液に攪拌下 20 °C にて四塩化ケイ素 8.6 ml を添加し 50 °C に昇温、同温度で 5 時間の反応を行つたところ 42 wt % の 2 - エチルヘキサノールを含む固体が生成した。反応終了後、この固体をろ過により分離し、デカン 100 ml にて再懸濁し、トリエチルアルミニウム 8.6 ml を加え、80 °C にて 1 時間の加熱反応を行つた。次いでろ過にて固体部を分離し、これをデカン 200 ml にて再懸濁した後、 $Ti(OEt)Cl_3$ のデカン希釈溶液をチタン原子換算で 4 mmol 添加し、室温にて 1 時間攪拌混合する事により、固体状チタン触媒成分のデカン懸濁液を調製した。重合は実施例 1 と同様の方法にて行つた。重合結果を表 3 に示した。

実施例 22

内容積 2 l の高速攪拌装置（特殊機化工業製）を十分 N_2 置換したのち、精製灯油 700 ml、市販 $MgCl_2$ 10 g、エタノール 24.2 g および商品名エマゾール 320（花王アトラス社製、ソルビタンジステアレート）3 g を入れ、系を攪拌下に昇温し、120 °C にて 800 rpm で 30 分攪拌した。高速攪拌下、内径 5 mm のテフロン製チューブを用いて、あらかじめ -10 °C に冷却された精製灯油 1 l を張り込んである 2 l ガラスフラスコ（攪拌機付）に移液した。生成固体をろ過により採取し、ヘキサンで十分洗浄したのち担体を得た。

担体 10 g（マグネシウムを 43 mmol 含む）を 100 ml のデカンに懸

- 濁させ - 10°C に保持して 1 mol/l にデカンにて希釈したジエチルアルミニウムクロリド 87 ml を1時間に渡つて滴下した。ついで2時間かけ 80°C に昇温し、同温度で2時間反応させた後固体部を分離した。この固体部をデカン 100 ml に再懸濁した後、四塩化チタンを 0.43 ml 添加し
- 5 (Ti/Mg (原子比) = 0.09)、 80°C 1時間の反応を行つて固体状 Ti 触媒成分を調製した。重合は実施例1と同様の方法にて行つた。重合結果を表3に示した。

実施例23

- 十分に置換された内容積 2 l のオートクレーブに精製ヘキサン 1 l 、ジ
- 10 エチルアルミニウムクロライド 1.25 mmol を添加した。次いで実施例1で調製した固体状チタン触媒成分をチタン原子換算で 0.025 mmol 添加した後、水素 1.0 Kg/cm^2 を装入し 70°C に昇温し、ブテン - 18.0 モル%を含むエチレン - ブテン - 1 混合ガスをフイードし、全圧を 3.5 Kg/cm^2 とし、 70°C 2時間の重合を行つた。その結果 245.5 g の重合
- 15 体パウダーが得られ、その見掛け嵩比重は 0.38 g/ml 、 MFR は 1.1 dg/min 、密度は 0.926 g/ml であつた。又ヘキサン可溶重合体の生成量は 2.7 g であつた。従つて重合活性は $9,900\text{ g} \cdot \text{PE/mmole} - \text{Ti}$ であり、収率は $98.9\text{ wt\%}$ であり、ヘキサン溶出部は $1.1\text{ wt\%}$ である。

20 比較例1

特公昭57-19122 (対応イギリス特許 1,485,520)、実施例

38

1 と同様の方法で固体状チタン触媒成分を調製した。即ち200 mlの灯油
に19.0 gの無水塩化マグネシウム粉末を懸濁させた後、エタノール70.
1 mlを添加し、1時間攪拌混合した。次いでジエチルアルミニウムクロラ
イド70.4 mlを滴下ロートを使用して30分掛け滴下装入し、20℃で1
5 時間混合した。次に13.2 mlの四塩化チタンと16.4 mlのトリエチルアル
ミニウムを添加し、室温で4時間攪拌混合し、固体状チタン触媒成分の灯
油懸濁液を得た。この触媒の幾何標準偏差は1.6であつた。

鉛は実施例1と同様な方法に依り行つた。

結果を表4及び表5に示した。

10 比較例2

特公昭50-32270（対応英国特許1,433,537）、実施例10
と同様の方法で固体状チタン触媒成分を調製した。即ち、無水塩化マグネ
シウム19.0 gを灯油800 mlに懸濁させた後、攪拌下エタノール70.1
mlを加え、室温で1時間反応させた。次いでエチルアルミニウムセスキク
15 ロライド73.0 mlを滴下し1時間混合した。四塩化チタン100 mlを滴下
し、攪拌下100℃に昇温し、3時間反応させた後、固体部をデカンテー
ション法により分離し、灯油に再懸濁し、固体状チタン触媒成分の灯油懸
濁液を得た。この触媒の幾何標準偏差は1.6であつた。

重合は実施例1と同様な方法に依り行つた。

20 結果を表4及び表5に示した。

実施例24

1 l のガラス製フラスコに *n*-デカン 500 ml を装入後、プロピレン／エチレン = 60 / 40 (モル比) の混合ガスを 100 l / Hr の流速で液層吹き込みにて流通させながら 95 °C に昇温した。次いでジエチルアルミニウムクロライド 1.0 mmol 及び実施例 1 で調製した固体状チタン触媒成分をチタン原子に換算して 0.05 mmol 添加し、100 °C にて 30 分間プロピレン・エチレン共重合を行つた。重合中は、上記組成比の混合ガスを 200 l / Hr の一定流速にて液層吹き込みにて流通させた。所定の重合時間経過後、ブチルアルコールを約 5 ml 滴下し、重合を停止させ、4 l のメタノール中に攪拌混合しながら重合溶液を加え、生成ポリマーを析出させた。この様にして得られたポリマーを十分に乾燥したところ、その収量は 53.8 g であり、又プロピレンを 63 モル % 含有する共重合体であつた。

又、IR の測定に依ると、メチレンが 5 コ以上つらなつた連鎖はほとんど認められず、組成分布の狭い共重合体である事が示唆された。

15 比較例 3 及び 4

日本公開特許 56 - 11908 明細書記載の実施例 1 及び実施例 2 の方法でチタン触媒成分を調製した。この触媒の組成は下記の如くであつた。

	Ti / Mg (原子比)	Al / Mg (原子比)	X / Mg (原子比)	OR^1 / Mg (重量比)
20 比較例 3	0.1	0.06	2.5	0.08
比較例 4	0.09	0	2.4	0.06

なおこれらの成分の他にエチルベンゾエートを10.2%（比較例3）、
11.0%（比較例4）各々含んでいた。又OR¹基は2-エチルヘキソキシ
ン基である。

このチタン触媒成分を用いて、実施例1と同様に重合を行つた結果を下

5 記する。

	$\frac{g-PE}{mmol-Ti}$	収 率 (重量 %)	ヘキサン 溶 出 部 (重量 %)	メルトフロ ーレート (dg/min)	密 度 g/ml	嵩密度 g/ml
10 比較 例 3	6,100	81.6	18.4	1.4	0.932	0.26
比較 例 4	5,700	74.6	25.5	1.8	0.933	0.24

すなわち、ヘキサン重合溶媒への溶出部が極めて大であり、嵩密度も低
い。

15 比較例5

実施例1〔チタン触媒（A）の調製〕のトリエチルアルミニウムによる
処理（80℃で1時間の加熱反応）迄は同様に行い、次いで得られたスラ
リーを浚別して固体部を分離した。その後、ヘキサン200mlで一度洗浄
し、次にデカン100mlに再度懸濁しこれに2-エチルヘキソキシチタニ
20 ウムトリクロリド100ミリモル（Ti/Mg（原子比）=2）を加えて、
80℃で1時間反応を行つた。以後の洗浄等の操作は実施例1と同様に行

つた。

得られた Ti 触媒成分の組成は下記の通り

Ti	Cl	Mg	Al	OR^1	OR^1/Mg	Al/Mg
(重量%)					(重量比)	(原子比)
2.8	55	17	1	24.3	1.4	0.05

OR^1 : 2-エチルヘキソキシ基

この触媒を用いて実施例1と同様にエチレンと4-メチルペンテン-1

との共重合を行つた結果は下記の如くであつた。

$g-PE$ $mmol-Ti$	収率 (%)	ヘキサン 溶出部 (%)	メルトフロ ーレート (dg/min)	密度 g/ml	嵩密度 g/ml
12,800	80.7	19.3	5.3	0.934	0.26

ヘキサン溶出部が多く、嵩密度が低い。

表 1 (A - 1) の組成

実施例 No.	<u>表 1 (A - 1) の組成</u>			R^2/Mg (Mg 1 原子当 りの g 当量)
	Al/Mg (原子比)	OR^1/Mg (重量比)	Cl/Mg (原子比)	
1	0.26	5.1	2.3	0.07
2	0.21	5.0	2.3	0.07
5 3	0.28	7.0	2.5	0.07
4	0.22	4.8	2.3	0.08
5	0.30	6.5	2.3	0.06
6	0.27	4.1	2.1	0.08
7 ~ 18	0.18	3.6	2.2	0.09

表 2 固体 Ti 触媒(A)の組成及び粒径など

実施例No.	Ti/Mg (原子比)	Cl/Mg (原子比)	Al/Mg (原子比)	⁽¹⁾ OR^1/Mg (重量比)
1	0.04	2.0	0.19	3.0
2	0.05	1.0	0.16	3.1
3	0.09	1.0	0.28	5.4
4	0.08	1.0	0.17	3.2
5	0.08	2.1	0.23	4.5
6	0.04	1.0	0.22	3.3
7	0.08	2.1	0.10	2.3
8	0.08	1.6	0.07	1.9
9	0.08	1.7	0.08	2.2
10	0.09	1.0	0.08	2.1
11	0.05	1.8	0.07	3.0
12	0.08	1.0	0.10	2.4
13	0.08	1.0	0.11	2.5
14	0.08	1.7	0.08	2.1
15	0.07	1.7	0.07	2.7
16	0.08	1.9	0.08	2.0
17	0.05	1.9	0.09	2.1
18	0.08	1.8	0.10	2.6

(1) OR^1 : 2-エチルヘキソキシ基(2) Ti^x : 四価よりも低原子価のチタン

表 2 (続き)

実施例No	$\frac{{}^{(2)}T_i^x}{\text{全}T_i}$ (%)	平均粒径 (μm)	幾何標準 偏差値
1	100	2.1	1.1
2	95	1.9	1.2
3	95	1.8	1.2
4	80	2.3	1.3
5	80	1.9	1.3
6	95	2.1	1.1
7	85	1.8	1.2
8	75	2.1	1.2
9	75	2.2	1.1
10	70	1.9	1.2
11	70	2.1	1.2
12	75	2.1	1.2
13	75	2.1	1.3
14	80	2.2	1.2
15	75	2.1	1.2
16	70	1.7	1.2
17	75	1.9	1.1
18	85	2.1	1.2

表 3 重 合 結 果

実施例 No.	φ - P E <u>mmol - Ti</u>	収 率 wt %	ヘキサン 溶出部 wt %	メルトフ ロ - レ - ト dg/min	密 度 g/ml	嵩密度 g/ml
1	8,600	94.4	5.6	1.4	0.925	0.37
2	8,700	96.3	3.7	0.5	0.928	0.34
3	5,600	95.0	5.0	1.7	0.931	0.34
4	6,400	96.8	3.2	1.7	0.932	0.34
5	10,200	96.4	3.6	1.0	0.930	0.35
6	6,400	95.5	4.5	0.5	0.929	0.36
7	7,000	95.4	4.6	1.3	0.932	0.34
8	10,500	95.7	4.3	1.7	0.933	0.35
9	4,600	96.8	3.2	1.5	0.935	0.37
10	9,500	96.4	3.6	2.7	0.936	0.37
11	6,100	96.9	3.1	1.0	0.936	0.34
12	8,200	95.0	5.0	2.2	0.934	0.35
13	5,800	95.1	4.9	2.5	0.935	0.36
14	6,700	95.1	4.9	1.4	0.933	0.37
15	7,400	95.1	4.9	2.0	0.934	0.37
16	6,600	95.6	4.4	1.4	0.932	0.36
17	5,800	95.2	4.8	1.8	0.932	0.36
18	7,800	95.1	4.9	1.5	0.931	0.35
19	5,700	94.6	5.4	0.7	0.935	0.34
20	6,100	94.2	5.8	0.7	0.933	0.33
21	9,600	92.1	7.9	0.8	0.931	0.36
22	10,300	91.0	9.0	0.7	0.931	0.34

4 6

表 4

比較例 番号	触媒組成 wt %					重 合 結 果					
	Ti	Cl	Mg	Al	アルコ キシ基	$\frac{g-PE}{mmol-Ti}$	収 率 wt %	ヘキサン 不溶部 wt %	メルトフ ロ-レ-ト dg/min	密 度 g/ml	嵩比重 g/ml
1	1.7	55	14	2.5	15	5,200	86.7	13.3	1.2	0.933	0.14
2	6.8	60	15	2.8	13	3,000	84.5	15.5	0.6	0.931	0.12

表 5

比較例 番号	粒 度 分 布					
	>840 μ	>350 μ	>250 μ	>177 μ	>105 μ	>44 μ
1	0.3	1.2	1.6	2.3	4.2.3	4.1
2	0.5	1.2	1.2	2.1	3.5.2	7.2

産業上の利用可能性

本発明方法は主成分量のエチレンと少量の $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンから密度 $0.910 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ のエチレン共重合体とくに高品質の低乃至中密度エチレン共重合体を、工業的に容易な操作及び重合器当り5の高い生産性をもつて、高い触媒活性で有利に製造するのに適している。

請 求 の 範 囲

1. (A) 液状のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物から導かれた炭化水素溶媒不溶性マグネシウム／アルミニウム固体錯体 (A-1) と、四価のチタン化合物 (A-2) とで形成された反応生成物であるチタン触媒成分、及び、
 - (B) 有機アルミニウム化合物触媒成分

から成る触媒の存在下に、エチレンと $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンの少なくとも一種を共重合して、主成分量のエチレンと副成分量の該 α -オレフィンを含むエチレン共重合体を製造する方法に於て、

 - (i) 該(A)チタン触媒成分が、該成分中の全 Ti の 10～100% の 4 価より低い低原子価状態の Ti を含有し、
 - (ii) 該 (A-1) 固体錯体が、還元能を有する炭化水素基 R^2 を、
 Mg 1 原子当り 0.01～0.5 当量及び還元能を有しない有機基 OR^1 (ここで、 R^1 は炭化水素基を示す) を、 Mg 1 重量部当り 0.5～1.5 重量部含有し、
 - (iii) 該(A)チタン触媒成分が、該 (A-1) 固体錯体と該 (A-2) 四価のチタン化合物とを、それらが含有する Ti/Mg (原子比) が 0.01～0.6 の条件下で反応させることにより形成された反応生成物であり、且つ
 - (iv) 得られる該エチレン共重合体のエチレン含量が 85～99.5 mole % で且つ該エチレン共重合体の密度が 0.910 乃至 0.945 g/cm^3

である、

ことを特徴とするエチレン共重合体の製法。

2. 該 (A-1) 固体錯体が、 Al/Mg (原子比) が 0.05~1 で且つハロゲン/ Mg (原子比) が 1~3 である特許請求の範囲第 1 項記載
5 の製法。

3. 該(A)チタン触媒成分が、 Ti/Mg (原子比) が 0.01~0.5 で、 Al/Mg (原子比) が 0.05~1 で、ハロゲン/ Mg (原子比) が 1.5~3 で且つ還元能を有しない有機基 OR^7 (R^7 は炭化水素基) / Mg (重量比) が 0.5~1.5 である特許請求の範囲第 1 項記載の製法。

10 4. 該(A)チタン触媒成分の量が、反応容積 1 ℓ 当りチタン原子換算で約 0.0005~約 1 ミリモルであり、該(B)有機アルミニウム化合物触媒成分の量が Al/Ti (原子比) で表わして約 1~約 2,000 である特許請求の範囲第 1 項記載の製法。

5. 該共重合の温度が約 20° ~ 約 150°C で、共重合圧力が大気圧~
15 約 100 $Kg/cm^2 \cdot G$ である特許請求の範囲第 1 項記載の製法。

6. 該固体錯体 (A-1) と該四価のチタン化合物 (A-2) とを炭化水素溶媒存在下に反応させて該チタン触媒成分(A)を形成させる特許請求の範囲第 1 項記載の製法。

7. 該(A)チタン触媒成分が、該成分中の全 Ti の 40~100% の 4 価
20 より低い低原子価状態の Ti を含有する特許請求の範囲第 1 項記載の製法。

8. エチレンと $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンの少なくとも一種を固体状チタン触媒の存在下共重合して、主成分量のエチレンと副成分量の該 α -オレフィンを含む密度 $0.910 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ のエチレン共重合体を製造する方法に於いて、該固体状チタン触媒として下記(a)、(b)及び
5 (c)のすべての条件を満たす触媒を用いることを特徴とするエチレン共重合体の製法。

(a) 該触媒がマグネシウム原子 (Mg)、アルミニウム原子 (Al)、チタン原子 (Ti)、ハロゲン原子 (X^1) 及び非還元性の OR^7 基 (R^7 は炭化水素基) を必須成分として含有し、 Ti/Mg (原子比) が $0.01 \sim 0.5$ 、 Al/Mg (原子比) が $0.08 \sim 1$ 、 X^1/Mg (原子比) が $1.5 \sim 3$ 、 OR^7/Mg (重量比) が $0.5 \sim 1.5$ であること。

(b) 上記チタン原子の $10 \sim 100\%$ が4価より低い低原子価状態にあること。

15 (c) 該固体状チタン触媒の平均粒径が $5 \sim 100 \mu m$ でありかつ粒度分布が幾何標準偏差で $1.0 \sim 2.0$ であること。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP85/00131

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ C08F 210/16, C08F 4/64		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08F 210/16, C08F 10/02, C08F 4/64	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category*	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, A2, 56-11908 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) 5 February 1981 (05. 02. 81) & EP, A, 22675	1 - 8
X	JP, A2, 58-189206 (Chisso Corp.) 4 November 1983 (04. 11. 83) & EP, A, 93494	1 - 8
A	JP, A2, 50-95382 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) 21 August 1981 (21. 08. 81) & US.A. 385383	1 - 8
Y	JP, A2, 49-51378 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) 18 May 1974 (18. 05. 74) & DE,A, 2346471	1 - 8
A	JP, A2, 56-104907 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) 21 August 1981 (21. 08. 81) (Family nashi)	1 - 8
Y	JP, A2, 56-115301 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.) 10 September 1981 (10. 09. 81) (Family nashi)	1 - 8
* Special categories of cited documents: ¹⁹ "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 "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 "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²
March 27, 1985 (27. 03. 85)		April 8, 1985 (08. 04. 85)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int.Cl ⁴ C08F 210/16, C08F 4/64		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
I P C	C08F 210/16, C08F 10/02, C08F 4/64	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A2, 56-11908 (三井石油化学工業株式会社) 5.2月.1981(05.02.81) & EP, A, 22675	1-8
X	JP, A2, 58-189206 (チツソ株式会社) 4.11月.1988(04.11.88) & EP, A, 98494	1-8
A	JP, A2, 50-95382 (三井石油化学工業株式会社) 21.8月.1981(21.08.81) & US, A, 385383	1-8
Y	JP, A2, 49-51878 (三井石油化学工業株式会社) 18.5月.1974(18.05.74) & DE, A, 2346471	1-8
A	JP, A2, 56-104907 (三井石油化学工業株式会社) 21.8月.1981(21.08.81) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, A2, 56-115301 (出光興産株式会社) 10.9月.1981(10.09.81) (ファミリーなし)	1-8
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
27.03.85	08.04.85	
国際調査機関	権限のある職員	4 J 8 3 1 9
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 関 口 鶴 彦	