(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2008-534722
(P2008-534722A)
(43)公表日　平成20年8月28日(2008.8.28)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 4/654	(2006.01)	C08F 4/654		4J128
C08F 10/00	(2006.01)	C08F 10/00	510	
C08F 4/658	(2006.01)	C08F 4/658		

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 14 頁）

(21)出願番号　特願2008-503472 (P2008-503472)
(86)(22)出願日　平成18年3月15日 (2006.3.15)
(85)翻訳文提出日　平成19年10月15日 (2007.10.15)
(86)国際出願番号　PCT/EP2006/060737
(87)国際公開番号　WO2006/103170
(87)国際公開日　平成18年10月5日 (2006.10.5)
(31)優先権主張番号　05102482.6
(32)優先日　平成17年3月30日 (2005.3.30)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)
(31)優先権主張番号　60/667,253
(32)優先日　平成17年4月1日 (2005.4.1)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　506126071
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミータ
イタリア国　２０１２４　ミラノ，ヴィア・ペルゴレシ　２５
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】オレフィン類の重合用触媒成分

(57)【要約】
Ｔｉ、Ｍｇ、ハロゲン、ＯＲ[1]基（式中、Ｒ[1]は場合によってはヘテロ原子を含むＣ１～Ｃ１２炭化水素基である）を含み、ＯＲ[1]／Ｔｉモル比およびＭｇ／Ｔｉモル比の特定の関係を有し、特定のＳＳ－ＮＭＲパターンにより特徴づけられるエチレン重合用触媒成分は、狭いＭＷＤ結晶性エチレンポリマーを調製するために特に有用である。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ｔｉ、Ｍｇ、ハロゲン基、ＯＲ[1]基（式中、Ｒ[1]は場合によってはヘテロ原子を含むＣ[1]～Ｃ[12]炭化水素基である）を含み、１．５よりも高いＯＲ[1]／Ｔｉモル比を有し、ただしＯＲ[1]／Ｔｉモル比が３以下の場合にはＭｇ／Ｔｉモル比は４未満であり、ＯＲ[1]／Ｔｉモル比が４よりも高い場合にはＭｇ／Ｔｉモル比は４以上であり、Ｍｇ／Ｔｉモル比およびＯＲ[1]／Ｔｉモル比の両者は３～４の範囲にあり、下記式：
１）（Ｍｇ／Ｔｉ）－（ＯＲ[1]／Ｔｉ）≧０．５
２）（Ｍｇ／Ｔｉ）＋（ＯＲ[1]／Ｔｉ）≧７
の少なくとも一方を満足する固体触媒成分を含み、
当該固体触媒成分は、下記条件下で記録されたＳＳ－ＮＭＲパターンにおいて、Ｉ[A]／Ｉ[B]（式中、Ｉ[A]は６０と７５（ｐｐｍ）との間の領域内に最大を有する信号の積分であり、Ｉ[B]は７８と１０８（ｐｐｍ）との間の領域に最大を有する信号の積分である）が０．８よりも大きくなるように、領域６０～７５（ｐｐｍ）内に最大を有する１以上の信号（Ａ）および領域７８～１０８（ｐｐｍ）内に最大を有する１以上の信号（Ｂ）を示すことを特徴とする、オレフィン類の重合用触媒成分。
【請求項２】
前記比Ｉ[A]／Ｉ[B]が１よりも大きい、請求項１に記載の触媒成分。
【請求項３】
前記Ｒ[1]はアルキル基群より選択されるＣ[1]～Ｃ[8]炭化水素基である、請求項１に記載の触媒成分。
【請求項４】
固体触媒成分総量に対してチタンの量は４％よりも多い、請求項１に記載の触媒成分。
【請求項５】
前記ＯＲ[1]／Ｔｉモル比は好ましくは２よりも大きい、請求項１に記載の触媒成分。
【請求項６】
Ｔｉ、Ｍｇ、ハロゲン、ＯＲ[1]基（式中、Ｒ[1]は場合によってはヘテロ原子を含むＣ[1]～Ｃ[12]炭化水素基である）を含み、１．５よりも大きなＯＲ[1]／Ｔｉモル比を有し、ただしＯＲ[1]／Ｔｉモル比が３以下の場合にはＭｇ／Ｔｉモル比は４未満であり、ＯＲ[1]／Ｔｉモル比が４よりも大きい場合にはＭｇ／Ｔｉモル比は４以上であり、Ｍｇ／Ｔｉモル比およびＯＲ[1]／Ｔｉモル比の両者は３～４の範囲にあり、下記式：
１）（Ｍｇ／Ｔｉ）－（ＯＲ[1]／Ｔｉ）≧０．５
２）（Ｍｇ／Ｔｉ）＋（ＯＲ[1]／Ｔｉ）≧７
の少なくとも一方を満足する固体触媒成分を含み、
当該固体触媒成分は、少なくとも１のＴｉ－Ｃｌ結合を有するチタン化合物と式：ＭｇＣｌ[n]（ＯＲ[1]）[2-n]（式中、ｎは０．５～１．５であり、Ｒ[1]は上述のとおりである）の触媒前駆体とを反応させることにより得ることができる、オレフィン類の重合用触媒成分。
【請求項７】
前記チタン化合物は、式：Ｔｉ（ＯＲ[1]）[p-y]Ｃｌ[y]（式中、Ｒ[1]は上述のとおりであり、ｐはチタン原子価であり、ｙは１とｐとの間の数である）を有する、請求項６に記載の触媒成分。
【請求項８】
前記チタン化合物と前記触媒前駆体のＯＲ[1]基とのモル比が４未満となる量で用いて、触媒前駆体とチタン化合物とを反応させることにより得ることができる、請求項６に記載の触媒成分。
【請求項９】
前記反応は、少なくとも反応温度で液体である不活性媒体中で行われる、請求項６に記載の触媒成分。
【請求項１０】
（ａ）請求項１～９のいずれかに記載の固体触媒成分；

（ｂ）アルキルアルミニウム化合物；および場合によっては
（ｃ）外部電子供与体化合物
の間の反応の生成物を含む、オレフィン類CH_2＝ＣＨＲ（式中、Ｒは水素又は１～１２個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である）の重合用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、特定の比でＴｉ、Ｍｇ、ハロゲン、OR^1基を含み、特定の条件下で少なくとも１のＴｉ－Ｃｌ結合を有するチタン化合物と特定の前駆体との反応により得ることができる、エチレンおよびエチレンとオレフィン類CH_2＝ＣＨＲ（式中、Ｒは１～１２個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基である）との混合物の重合用触媒成分に関する。本発明の触媒成分は、エチレンの（共）重合プロセスにおいて好適に用いられ、高収率で、特に中～狭の分子量分布（ＭＷＤ）を有する結晶性ポリマーを調製する。

【背景技術】

【０００２】

ＭＷＤは、レオロジー挙動よって加工性と最終的な機械的特性の両者に影響するエチレンポリマーの重要な特性である。特に、ＬＬＤＰＥの場合、狭いＭＷＤを有するポリマーは、フィルム用および射出成形に好適であり、製造品における変形および収縮問題を最小化する。エチレンポリマーについての分子量分布の幅は、２１．６Ｋｇの負荷で測定されたメルトインデックス（メルトインデックスＦ）と２．１６Ｋｇの負荷で測定されたメルトインデックス（メルトインデックスＥ）との比であるメルトフロー比Ｆ／Ｅとして一般に表される。メルトインデックスの測定は、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８に準拠して１９０℃で行われる。狭いＭＷＤを有するエチレン（コ）ポリマーを調製するための触媒成分は欧州特許出願ＥＰ－Ａ－５５３８０５号公報に記載されている。Ｔｉ、Ｍｇ、ハロゲン、OR^1基を含む触媒は、少なくとも０．５のOR^1／Ｔｉ比、０．３５～０．７の多孔度（水銀ポロジメーターで決定する）により特徴づけられ、さらに特定の細孔分布を有する。この触媒は、中間体アルコール含量まで最初に熱的に脱アルコールされ、次いでほとんど完全に化学的に脱アルコールされる、約３ｍｏｌのアルコールを有する$MgCl_2$－アルコール付加化合物の調製を含む長めのプロセスにより得られる。こうして創製された多孔性前駆体は、次いで、ハロゲン化剤の存在下、および場合によっては還元剤の存在下で、チタンアルコキシ化合物と反応する。こうして得られた触媒は、狭いＭＷＤを有するエチレン（コ）ポリマーを製造することができるが、重合活性は低い。もう少し単純なプロセスの生成物である触媒は米国特許４，２２０，５５４号明細書に記載されている。これらは、内部電子供与体化合物の存在下で、高温（１２０℃）で、大過剰の$TiCl_4$を一般式：$MgCl_n(OR)_{2-n}$の触媒前駆体と反応させることによって得られる。しかし、水素反応性および最終的な触媒成分の活性は満足できるものではない。

【０００３】

欧州特許ＥＰ　３０１　８９４号公報では、Ｔｉ、Ｍｇ、ハロゲン、ＯＲ基（Ｒは脂肪族、芳香族又はシクロ脂肪族炭化水素基である）を含み、Ｍｇ／Ｔｉモル比が０．５～５０であり、ＯＲ／Ｔｉが１．５～５である触媒をアモルファスエチレンコポリマーの調製に用いている。全ての実施例は、アモルファスコポリマーおよびターポリマーの製造に関するものであり、中～狭の分子量分布を有する結晶性エチレンポリマーの製造に対する適性について何ら示唆がない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

したがって、重合活性、狭いＭＷＤを有するエチレンポリマーを形成する能力および良好な水素反応性の良好なバランスを示す触媒系を形成するに好適な触媒成分が未だ必要とされている。

【課題を解決するための手段】
【０００５】
本出願人は、上述の必要性が、ある種の化学的特徴および固体状態ＮＭＲ（ＳＳ－ＮＭＲ）で分析した際の特定のパターンにより特徴づけられる触媒成分により満足されることを見出した。特に、この固体触媒成分は、Ｔｉ、Ｍｇ、ハロゲン、$ＯＲ^{1}$基（式中、$Ｒ^{1}$は場合によってはヘテロ原子を含む$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{12}$炭化水素基である）を含み、１．５よりも高い$ＯＲ^{1}$／Ｔｉモル比を有し、ただし$ＯＲ^{1}$／Ｔｉモル比が３以下の場合にはＭｇ／Ｔｉモル比は４未満であり、$ＯＲ^{1}$／Ｔｉモル比が４よりも大きい場合にはＭｇ／Ｔｉモル比は４以上であり、Ｍｇ／Ｔｉモル比および$ＯＲ^{1}$／Ｔｉモル比の両者は３～４の範囲にあり、下記式：
（１）（Ｍｇ／Ｔｉ）－（$ＯＲ^{1}$／Ｔｉ）≧０．５
（２）（Ｍｇ／Ｔｉ）＋（$ＯＲ^{1}$／Ｔｉ）≧７
の少なくとも一方を満足する。この固体触媒成分は、さらに、下記条件で記録されたＳＳ－ＮＭＲパターンにおいて、比$Ｉ^{A}$／$Ｉ^{B}$（式中、$Ｉ^{A}$は６０ｐｐｍと７５ｐｐｍとの間の領域に最大を有する信号の積分であり、$Ｉ^{B}$は７８ｐｐｍと１０８ｐｐｍとの間に最大を有する信号の積分である）が０．８よりも大きくなる、６０～７５（ｐｐｍ）の領域に最大を有する１以上の信号（Ａ）および７８～１０８（ｐｐｍ）の領域に最大を有する１以上の信号（Ｂ）を示すという事実によって特徴づけられる。
【０００６】
好ましくは、比$Ｉ^{A}$／$Ｉ^{B}$は１よりも大きく、より好ましくは１～５の範囲にある。
好ましい側面において、固体触媒成分の総量に対するチタンの量は４ｗｔ％よりも多く、好ましくは５ｗｔ％よりも多い。
【０００７】
好ましくは、$ＯＲ^{1}$／Ｔｉモル比は２よりも大きい。
本出願人は、さらに、記載した化学的特徴を有する上記触媒成分が、少なくとも１のＴｉ－Ｃｌ結合を有するチタン化合物と、式$ＭｇＣｌ_{n}(ＯＲ^{1})_{2-n}$（式中、ｎは０．５～１．５であり、$Ｒ^{1}$は上述のとおりである）の触媒前駆体との反応により得られる生成物として別の方法で特徴づけることができることを見出した。
【０００８】
本発明の好ましい実施形態において、$Ｒ^{1}$はアルキル基群から選択される$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{8}$炭化水素基である。これらの中でも、特に好ましいのはメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチルおよびｔｅｒｔ－ブチルである。
【０００９】
少なくとも１のＴｉ－ハロゲン結合を有するチタン化合物の中でも、式：$Ｔｉ(ＯＲ^{1})_{p-y}Ｃｌ_{y}$（式中、$Ｒ^{1}$は上述のとおりであり、ｐはチタン原子価であり、ｙは１とｐとの間の数である）を有するチタン化合物が好ましい。特に好ましいのは、ｙが１～４の範囲、特に２～４の範囲にあるチタン化合物である。$ＴｉＣｌ_{4}$が特に好ましい。
【００１０】
触媒前駆体の中でも、特に好ましいのは、$Ｒ^{1}$が$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{8}$炭化水素基から選択され、好ましくはエチルであり、ｎが０．６～１．４の範囲、特に０．７～１．３の範囲、特に０．８～１．２の範囲にある触媒前駆体である。この触媒前駆体は、式：$Ｃｌ_{m}ＭｇＲ_{2-m}$（式中、ｍは０～１．５であり、Ｒは炭化水素基である）の有機金属化合物と適切な$ＯＲ^{1}$基源との交換反応によって発生させることができる。$ＯＲ^{1}$源は、たとえば$Ｒ^{1}$ＯＨアルコール、又は好ましくは式：$(Ｒ^{1}Ｏ)_{r}ＳｉＲ_{4-r}$（式中、ｒは１～４であり、$Ｒ^{1}$は上述のとおりである）のケイ素化合物である。次に、当該分野で一般に知られているように、式：$Ｃｌ_{m}ＭｇＲ_{2-m}$の有機金属化合物は、Ｍｇ金属と有機塩素化合物ＲＣｌ（式中、Ｒは上述のとおりである）との間の反応、場合によっては適切な助触媒の存在下での反応により得ることができる。好ましくは、$Ｃｌ_{m}ＭｇＲ_{2-m}$の形成および$ＯＲ^{1}$源とのさらなる交換が単独工程で生じる。反応は、室温で液体である炭化水素などの液体不活性媒体中で行うことができる。通常、多量のＯＲ源との交換が生じるときには、触媒前駆体は沈降し、容

易に単離することができる。

【００１１】

上述のように、少なくとも１のＴｉ－Ｃｌ結合を有するチタン化合物と触媒前駆体との間の反応は、異なる条件下で行われるべきである。同じ結果を得る数種の方法があることは当業者の技術常識の範囲内である。

【００１２】

前駆体に対してチタン化合物はハロゲン化剤として作用すると仮定すると、限定されたモル量のチタン化合物を用いるか又はハロゲン化活性が弱まるような条件を維持するかのいずれかによって、所望の最終的な比を得ることが理論的に可能である。

【００１３】

好ましい一実施例によると、触媒成分は、チタン化合物と触媒前駆体のOR^1基の間のモル比が４以下となる量で用いる、触媒前駆体とチタン化合物、好ましくは$TiCl_4$との反応によって得られる。好ましくは、この比は３未満であり、より好ましくは０．１～２．５の範囲である。この実施形態において、反応温度は特に重要ではなく、室温～１５０℃まで、好ましくは４０℃～１２０℃の範囲でよい。限定された量のチタン化合物、好ましくは$TiCl_4$の観点から、不活性媒体、つまり少なくとも反応温度にて液体である不活性媒体中で反応を行うことが好ましい。好ましい不活性媒体は、場合によっては塩素化されている液体脂肪族又は芳香族炭化水素であり、中でも３～２０個の炭素原子を有するものがよい。特に好ましくは、プロパン、ｎ－ブタン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ベンゼン、トルエンおよびこれらの異性体である。これらの炭化水素の２種以上の混合物も用いることができる。１．５よりも大きい最終的なOR^1／Ｔｉモル比を維持することを条件として、反応媒体は、$TiCl_4$よりも塩素化能力が劣っている塩素化化合物、たとえば$SiCl_4$、$SnCl_4$などを含んでいてもよい。

【００１４】

チタン化合物のハロゲン化能力ゆえに、触媒前駆体との反応時にある量の塩化マグネシウムが形成されてもよい。

本発明による固体触媒成分は、公知の方法によるオルガノアルミニウム化合物との反応によってオレフィン類重合用触媒に転化される。

【００１５】

特に、

（ａ）上述の固体触媒成分；

（ｂ）アルキルアルミニウム化合物；および場合によっては

（ｃ）外部電子供与体化合物

の間の反応の生成物を含むオレフィン類$CH_2=CHR$（式中、Ｒは水素又は１～１２個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である）の重合用触媒が、本発明の対象である。

【００１６】

アルキル－Ａｌ化合物は、好ましくはたとえばトリメチルアルミニウム（ＴＭＡ）、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）、トリイソブチルアルミニウム（ＴＩＢＡ）、トリ－ｎ－ブチルアルミニウム、トリ－ｎ－ヘキシルアルミニウム、トリ－ｎ－オクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物から選択することができる。さらに、アルキルアルミニウムハライド、特にジエチルアルミニウムクロリド（ＤＥＡＣ）、ジイソブチルアルミニウムクロリド、Ａｌ－セスキクロリドおよびジメチルアルミニウムクロリド（ＤＭＡＣ）などのアルキルアルミニウムクロリドを用いることができる。アルキルアルミニウムハライドとトリアルキルアルミニウムとの混合物を用いることもでき、ある種の場合には好ましい。中でも、ＴＥＡＬとＤＥＡＣとの混合物が特に好ましい。

【００１７】

上述の成分（ａ）～（ｃ）は反応器に別個に供給することができ、反応器内において重合条件下で、それらの活性を十分に生かすことができる。

こうして形成された触媒系は、主重合プロセスにおいて直接用いることも、あるいは事前に予備重合することもできる。主重合プロセスが気相中で行われる場合には、予備重合

工程が通常好ましい。予備重合は、任意のオレフィン類$CH_2=CHR$（式中、RはH又はC_1～C_{10}炭化水素基である）と一緒に行うことができる。特に、エチレン又はエチレンと１種以上のα－オレフィン類との混合物（２０ｍｏｌ％以下のα－オレフィンを含む）を予備重合することが特に好ましく、固体触媒成分１グラムあたり約０．１ｇのポリマー～固体触媒成分１グラムあたり約１０００ｇのポリマーを形成する。予備重合工程は、０℃～８０℃、好ましくは５℃～７０℃の温度、液相中又は気相中で行うことができる。予備重合工程は、連続重合プロセスの一部としてインラインで行うこともできるし、又はバッチプロセスにおいて別個に行うこともできる。触媒成分１グラム当たり０．５～２０ｇの範囲の量でポリマーを製造するために、エチレンとの本発明の触媒のバッチ予備重合が特に好ましい。本発明の触媒を用いることができる気相プロセスの例は、国際公開パンフレットＷＯ９２／２１７０６、米国特許５，７３３，９８７号明細書および国際公開パンフレットＷＯ９３／０３０７８に記載されている。これらのプロセスは、直列の流動床又は機械的撹拌床の１個以上の反応器内での触媒成分の予備接触工程、予備重合工程および気相重合工程を含む。特に好ましい実施形態において、気相プロセスは以下の工程に従って好適に行うことができる。

（ｉ）固体触媒成分（ａ）１グラムあたりポリマー約０．１～約１０００ｇの量を形成するまで、１以上の式：$CH_2=CHR$（式中、RはH又はC_1～C_{10}炭化水素基である）のオレフィン類と予備重合する工程；および

（ｉｉ）１以上の流動床又は機械的撹拌床反応器内、（ｉ）からの生成物の存在下で、気相中でエチレン又はエチレンとα－オレフィン類$CH_2=CHR$（式中、Ｒは１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基である）とを重合する工程。

【００１８】

しかし、本発明の触媒は、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンおよびこれらの混合物などの不活性媒体中でのスラリー重合に特に好適である。

すでに述べたように、本発明の触媒は、触媒活性、水素反応性および好適なＭＷＤの所望のバランスを有するエチレンポリマーの調製に好適である。特に、４０未満、好ましくは３５未満、ある場合には３０未満のＦ／Ｅ比により特徴づけられる非常に狭い分子量分布を得ることが可能である。エチレンが、プロピレン、ブテン－１、ヘキセン－１およびオクテン－１から選択されるコモノマーとしての少量のα－オレフィンと一緒に重合される場合、非常に良好な品質と０．９４０ｇ／ｃｍ^{3}未満の密度を有する直鎖低密度ポリエチレンが得られ、これはキシレン可溶分の質量と鎖内のコモノマーの質量との間の低い比により示される。さらに、本発明の触媒はまた非常に良好な水素反応性、すなわち、重合系中での分子量調節剤（通常は水素）の所定含量に依存して低分子量ポリマーを製造することができる能力をも示す。この特徴は、逐次重合工程において二峰性分子量分布を有するポリマーを製造すべき場合に、特に有用である。この場合、少量のＭｗ調節剤で、したがって結果的により高い活性を有する低分子量ポリマーが製造されるので、触媒に良好な水素反応性を与えるために好適である。

【００１９】

本発明の触媒で調製することができる他のポリマーの非限定的例は、エチレンと１以上の３～１２個の炭素原子を有するα－オレフィン類とのコポリマーからなり、８０％よりも高いエチレン誘導単位モル含量を有する非常に低密度および超低密度ポリエチレン（０．８８０ｇ／ｃｍ^3～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}未満の密度を有するＶＬＤＰＥおよびＵＬＤＰＥ）；エチレンホモポリマーおよびエチレンと３～１２個の炭素原子を有するα－オレフィン類とのコポリマーを含む高密度エチレンポリマー（０．９４０ｇ／ｃｍ^{3}よりも高い密度を有するＨＤＰＥ）；約３０％と７０％の間のエチレン誘導単位の質量含量を有する、エチレンとプロピレンとの弾性コポリマーおよびエチレンとプロピレンと少量のジエンとの弾性ターポリマーである。

【実施例】

【００２０】

以下の実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものでは

ない。

［特徴付け］

特性は以下の方法に準拠して決定する。

【００２１】

メルトインデックス：ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８条件"E"（２．１６Ｋｇの負荷）、"P"（５．０Ｋｇの負荷）および"F"（２１．６Ｋｇの負荷）に準拠して１９０℃で測定した。

【００２２】

キシレン可溶分：２５℃におけるキシレン可溶分は、以下の方法に従って測定した。約２．５ｇのポリマーおよび２５０ｃｍ^{3}のｏ－キシレンをクーラーおよび環流コンデンサーを具備する丸底フラスコ中に置いて、窒素下に維持した。得られた混合物を１３５℃まで加熱して、約６０分間撹拌し続けた。最終的な溶液を撹拌しながら２５℃まで冷却し、次いで濾過した。次いで、濾液を窒素流中、１４０℃で蒸発させ、一定質量にした。このキシレン可溶分の含量は、元量２．５ｇの百分率で表される。

【００２３】

コモノマー含量：１－ブテン又はα－オレフィン類は、赤外線分光によって測定した。

実効密度：ＡＳＴＭ－Ｄ　１５０５

熱分析：示差走査熱量計ＤＳＣ（Ｐｅｒｋｉｎ－Ｅｌｍｅｒ）を用いて熱量測定を行った。インジウムおよびスズ標準を用いて機器を較正した。メルトインデックス測定から得た秤量済み試料（５～１０ｍｇ）をアルミニウムパン内に密封し、サーモスタットで５℃に３分間調節し、２０℃／分で２００℃まで加熱し、全ての結晶が完全に溶融するに十分な時間（５分間）にわたりこの温度に維持した。続いて、２０℃／分で－２０℃まで冷却した後、ピーク温度を結晶化温度（Ｔｃ）とした。０℃で５分間放置した後、試料を２０℃／分の速度で２００℃まで加熱した。この第２の加熱操作において、ピーク温度を融点（Ｔｍ）とし、面積を全溶融エンタルピー（ｇｌｏｂａｌ　ｍｅｌｔｉｎｇ　ｈｅｎｔａｌｐｙ）（ΔＨ）とした。

【００２４】

Ｍｇ、Ｔｉの測定：誘導結合プラズマ原子発光分光法（ＩＣＰ）により行った。

Ｃｌの測定：電位差滴定により行った。

アルコキシド類の測定（ＲＯＨとして）：触媒の加水分解後、ガスクロマトグラフィー分析した。

【００２５】

固体状態ＮＭＲ分析：固体状態^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルをフーリエ変換モードで５０．３２ＭＨｚで作動するＢｒｕｋｅｒ　ＤＰＸ－２００分光器に記録した。試料を４ＫＨｚのスピン速度を用いて７ｍｍ　ＺｒＯ$_2$回転子内で室温にて測定した。過渡信号は、５秒のリサイクル遅れ（ｒｅｃｙｃｌｅ　ｄｅｌａｙ）及び１ミリ秒（ｍｓｅｃ．）の接触時間での交差分極マジックアングルスピニング（ｃｒｏｓｓ　ｐｏｌａｒｉｚａｔｉｏｎ　ｍａｇｉｃ　ａｎｇｌｅ　ｓｐｉｎｎｉｎｇ　ｔｅｃｈｎｉｑｕｅ）（ＣＰ－ＭＡＳ）を用いて累積させた。すべてのＮＭＲ実験で、スペクトル幅全体にわたるフルデカップリング（ｆｕｌｌ　ｄｅｃｏｕｐｌｉｎｇ）を確実にするために十分な強度の一部デカップリング場（ａ　ｐｒｏｔｏｎ　ｄｅｃｏｕｐｌｉｎｇ　ｆｉｅｌｄ）を用いた。

【００２６】

回転子は窒素雰囲気下で調製した。

斜方晶相である結晶性ポリエチレンをテトラメチルシラン（ＴＭＳ）からの３２．８５ｐｐｍにおける外部標準とした。

【００２７】

I_Aは、６０ｐｐｍと７５ｐｐｍとの間の領域に最大を有する信号の積分として規定される。

I_Bは、７８ｐｐｍと１０８ｐｐｍとの間の領域に最大を有する信号の積分として規定される。

【００２８】
エチレン重合：一般的手順
撹拌機、温度および圧力指示計、ヘキサン、エチレンおよび水素用の供給ラインを具備する４．５リットルステンレススチール製オートクレーブを用いて、７０℃で６０分間、純窒素を環流することによって浄化した。次いで、１０％（ｗｔ／ｖｏｌ）ＴＥＡ／ヘキサン溶液４．９ｃｍ^{3}を含むヘキサン１５５０ｃｍ^{3}を温度３０℃、窒素流下で導入した。別個の２００ｃｍ^{3}丸底ガラス瓶に、無水ヘキサン５０ｃｍ^3、１０％（ｗｔ／ｖｏｌ）ＴＥＡ／ヘキサン溶液１ｃｍ^{3}およびＴａｂｌｅ１の固体触媒約０．０１０÷０．０２５ｇを連続的に導入した。これらを一緒に混合し、室温にて１０分間熟成し、窒素流下で反応器に導入した。オートクレーブを閉じて、温度を８５℃まで昇温し、水素（Ｔａｂｌｅ２に示したような分圧）およびエチレン（７．０ｂａｒｓ分圧）を添加した。
【００２９】
連続的に撹拌しながら、エチレンを供給することによって全圧を８５℃で１２０分間維持した。終点で、反応器を減圧し、温度を３０℃まで低下させた。回収したポリマーを７０℃窒素流下で乾燥させた。
［実施例］
使用する前に、全ての溶液を脱酸素し、$LiAlH_4$で乾燥させ、窒素雰囲気下で蒸留した。
【００３０】
ＴＥＡはトリス－エチル－アルミニウムである。
ＴｉＢＡはトリス－イソブチル－アルミニウムである。
前駆体の一般的調製
前駆体の合成を米国特許４，２２０，５５４号明細書の実施例１に記載されているように行った。こうして得た担体は以下の組成を有していた。
【００３１】
Ｍｇ　２０．２ｗｔ．％
Ｃｌ　２９．８ｗｔ．％
ＥｔＯ基　４１．５ｗｔ．％
［実施例１］
窒素でパージした５００ｃｍ^{3}４首丸底フラスコに、ヘプタン２８０ｃｍ^{3}および予め調製した担体１７．７ｇ（１４７ｍｇ．ａｔ．Ｍｇ）を２５℃で導入した。次いで、同じ温度で、１７ｃｍ^3（０．１５４ｍｏｌ）の$TiCl_4$を撹拌しながら添加した。温度を１時間で５０℃まで昇温し、２時間維持した。次いで、撹拌を止めて、固体生成物を３０分間沈降させ、上澄み液をサイフォンで除いた。
【００３２】
固体を無水ヘプタン（２×１００ｃｍ^3）で５０℃で２回洗浄し、２５℃で３回洗浄した。最後に、固体を真空下で乾燥させて分析した。結果をＴａｂｌｅ１に示す。
［実施例２～７］
溶媒、$TiCl_4$量及び処理温度／処理時間をＴａｂｌｅ１に示したように変えて、実施例１に報告した手順を繰り返した。
【００３３】
［実施例８］
担体１５．５ｇ（１２９ｍｇ．ａｔ．Ｍｇ）を撹拌しながら、０℃で、２２０ｃｍ^{3}の純$SiCl_4$及び６．９ｃｍ^{3}の純$TiCl_4$（６２．５ｍｍｏｌ）を含む５００ｃｍ^{3}反応器に仕込んだ。温度をゆっくりと４０℃まで昇温させて、次いで４時間温度を一定に維持した。撹拌を止めて、沈降させて、液相を温度４０℃で除去した。残留物を無水ヘプタン１５０ｃｍ^{3}で４０℃で（２回）洗浄し、次いで３回（各回１５０ｃｍ^3）、室温で洗浄した。残留固体成分を５０℃で真空乾燥させて分析した。触媒特性は、Ｔａｂｌｅ１に示す。
【００３４】

［実施例９～１４］
これらは、特定の条件下、Ｔａｂｌｅ２に示す触媒成分で一般的重合手順に従って実施したエチレン重合に関する。
【００３５】
［実施例１５～１８］
エチレン／α－オレフィン共重合：一般的手順
撹拌機、温度・圧力指示計、エチレン、プロパン、１－ブテン、水素用の供給ライン及び触媒の注入用のスチールバイアル瓶を装備する４．５リットルステンレススチールオートクレーブを、７０℃で６０分間、純窒素を環流させることによって浄化した。次いで、プロパンで洗浄し、７５℃まで加熱し、最後に８００ｇのプロパン、１－ブテン（Ｔａｂｌｅ３に示す量）、エチレン（７．０ｂａｒ分圧）及び水素（Ｔａｂｌｅ３）を仕込んだ。
【００３６】
１００ｃｍ^{3}三首ガラスフラスコに、以下の順番で、５０ｃｍ^{3}の無水ヘキサン、Ａｌ－アルキル／ヘキサン溶液（Ｔａｂｌｅ３に報告した）、場合によっては外部電子供与体化合物（Ｔａｂｌｅ３）及び固体触媒０．００５～０．０１５ｇ（Ｔａｂｌｅ３に報告した）を導入した。これらを一緒に混合して、室温で５分間撹拌し、次いで窒素過圧を用いて、スチールバイアル瓶を通して反応器に導入した。
【００３７】
撹拌しながら、エチレンを供給することによって全圧を７５℃、６０分間、維持した。最後に、反応器を減圧して、温度を３０℃に低下させた。回収したポリマーを７０℃、窒素流下で乾燥して、秤量した。次いで、ポリマーをＴａｂｌｅ３に報告されているように特徴づけた。
【００３８】
［実施例１９］
実施例１の手順に従い、実施例３の条件で、下記特徴を有する固体触媒成分を得た。Ｍｇ，１５．５ｗｔ．％；Ｔｉ，７．８ｗｔ．％；ＥｔＯＨ，２２．９ｗｔ．％（ＥｔＯ／Ｔｉ＝３．１モル比）　I_A/I_B（ＳＳ－ＮＭＲ）＝１．３４
固体触媒を下記に記載されるような流動気相反応器内でのエチレン／１－ブテン共重合に用いた。
【００３９】
１５．０リットルステンレススチール流動反応器は、ガス循環系、サイクロン分離器、熱交換器、温度及び圧力指示計、エチレン、プロパン、１－ブテン及び水素用の供給ライン及び触媒予備活性化（必要に応じて予備重合）及び注入用の１Ｌスチール反応器を装備していた。純窒素を４０℃で１２時間環流させ、次いで１．５ｇの重合に用いたと同じアルミニウムアルキルを含むプロパン（１０ｂａｒ、分圧）混合物を８０℃で３０分間、循環させて、気相装置を浄化した。次いで、減圧して、反応器を純プロパンで洗浄し、７５℃まで加熱して、最後にプロパン（１４．３ｂａｒ分圧）、１－ブテン（１．４ｂａｒ分圧）、エチレン（３．８ｂａｒ分圧）及び水素（０．５ｂａｒ分圧）を仕込んだ。
【００４０】
１００ｃｍ^{3}三首ガラスフラスコに、以下の順番で、２０ｃｍ^{3}の無水ヘキサン、ヘキサン溶液として８．４ｍｍｏｌのＴｉＢＡ及び０．０７２ｇの上述の固体成分を導入した。これらを一緒に混合して、室温で５分間撹拌し、次いでプロパン流下に維持されている予備活性化反応器に導入した。
【００４１】
オートクレーブを閉じて、１００ｇのプロパンを４０℃で導入した。混合物を５０℃で３０分間撹拌した。次いで、活性化された触媒をプロパン過圧（気相反応器内で１ｂａｒ増加）を用いて気相反応器に注入した。８０℃で１２０分間、７ｗｔ．％の１－ブテン／エチレン混合物を供給することによって、流動反応器内での最終圧力を維持した。
【００４２】

最後に、反応器を減圧して、温度を３０℃に低下させた。回収したポリマーを７０℃、窒素流下で乾燥させて、秤量した。以下の特徴と共に、１１７０ｇで１６．２ｋｇ／ｇｃａｔの燃費（ｍｉｌｅａｇｅ）を与えることができた。

ＭＩ　Ｅ、０．７ｄｇ／ｍｉｎ
ＭＦＲ（ＭＩ　Ｆ／ＭＩ　Ｅ），３２．３
１－ブテン含量，７．２ｗｔ．％
キシレン可溶分含量，３．７ｗｔ．％
Ｔｍ、１２０．５℃

【００４３】
【表１】

Table　1

実施例	触媒調製				触媒組成				SS-NMR
	溶媒	Ti/Mg m.r	温度 ℃	時間 h	Mg Wt%	Ti Wt%	EtOH Wt%	EtO/Ti m.r	I_A/I_B
1	ヘプタン	1.0	50	2	14.7	8.2	22.3	3.0	-
2	ヘプタン	0.45	70	2	15.0	7.4	33.1	4.7	1.32
3	ヘプタン	0.7	70	2	15.0	8.0	21.6	2.9	1.25
4	ヘプタン	2	70	2	15.1	8.4	15.9	2	1.21
5	ヘプタン	1	90	2	14.8	8.7	17.5	2.3	1.28
6	トルエン	0.7	40	4	16.0	7.2	22.2	3.3	1.62
7	トルエン	7.8	40	4	15.9	8.8	18.9	2.3	1.19
8	$SiCl_4$	0.5	40	4	16.8	4.6	25.9	6.0	2.60

【００４４】
【表２】

Table　2

実施例		重合条件		ポリマー特性			
	固体触媒成分	H_2 Bar	ポリマー g	収量 Kg/g_{cat}	MIE g/10'	MIF/MIP	MIF/MIE
9	1	4.00	630	36.8	17.8	-	-
１０	2	3.0	480	25.7	3.60	9.9	28.9
１１	4	3.00	605	27.5	14.6	-	28.8
１２	5	4.00	580	48.3	16.5	11.4	35.2
１３	7	3.00	510	26.0	11.10	10.2	31.8
１４	8	3.00	610	29.8	4.40	9.8	27.3

【００４５】

【表３】

Table 3

実施例		重合条件					ポリマー特性					
	固体触媒成分	触媒	α－オレフィン			ポリマー						
		タイプ	C_4- g	H_2 Bar	時間 h	g	収量 kg/g*h	MIE g/10'	C_4 Wt%	X.S. Wt%	Tm ℃	
１５	3	TEA(1)	180	1.00	61	180	33.4	4.3	8.1	6.7	123.5	
１６	5	TEA/DEAC/THF(2)	150.0	1.00	21	202	38.5	2.8	7.8	5.6	121.6	
１７	6	TEA/DEAC/THF(2)	180.0	1.50	88	190	14.7	2.4	6.8	4.7	-	
１８	8	TEA(1)	180.0	0.50	120	168	16.8	0.5	4.8	3.0	124.8	

重合条件（1）：プロパン 800 g；TEA, 6.1 mmol；C_2H_4 7 bar；温度 75℃；.

重合条件（2）：プロパン 800 g；TEA, 5.7 mmol；DEAC, 2.7 mmol；THF, 1.7 mmol；C_2H_4 7 bar；温度 75℃；.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/060737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F4/654 C08F4/656 C08F10/00

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)
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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 726 261 A (SACCHETTI ET AL) 10 March 1998 (1998-03-10) examples 1,3	1-10
X	EP 0 397 122 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 14 November 1990 (1990-11-14) example 1 comparative example 1	1-3,5-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 June 2006	20/06/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fischer, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/060737

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5726261 A	10-03-1998	NONE	
EP 0397122 A	14-11-1990	CA 2015180 A1	08-11-1990
		CN 1047088 A	21-11-1990
		DE 69028004 D1	12-09-1996
		DE 69028004 T2	06-03-1997
		JP 2035291 C	28-03-1996
		JP 3072509 A	27-03-1991
		JP 7072217 B	02-08-1995
		NO 902002 A	09-11-1990
		SG 42868 A1	17-10-1997
		US 5077250 A	31-12-1991
		US 5166280 A	24-11-1992

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,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,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
(72)発明者 モリーニ, ジャンピエロ
イタリア国 ３５１００ パドヴァ, ヴィア・ジョット ３６, バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ペル・アツィオーニ
(72)発明者 カムラティ, イザベッラ・マリア・ヴィットリア
イタリア国 ４４０３０ ポンテグラデッラ, ヴィア・エッセ・マルゲリータ ９２／エッフェ
(72)発明者 ダッロッコ, ティツィアノ
イタリア国 ４４１００ フェラーラ, ヴィア・エ・ファロルフィ ３
(72)発明者 リグオリ, ダリオ
イタリア国 ８３０２０ フォリノ, ヴィコロ・タランティーノ ２／アー
(72)発明者 ヴィタレ, ジャンニ
イタリア国 ４４１００ フェラーラ, ヴィア・フルヴィオ・テスティ ２２

Ｆターム(参考) 4J128 AA01 AB01 AC05 AC06 BA01B BB01B BB02B BC06A BC07A BC15B
BC16B CA20A CB47C DB02A DB08A EB02 EB05 EC01 EC02 FA04
GA05 GA07 GA19 GA21 GB01