(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5580301号
(P5580301)
(45)発行日　平成26年8月27日(2014.8.27)　(24)登録日　平成26年7月18日(2014.7.18)

(51)Int.Cl.　　F I
C08F 4/654 (2006.01)　　C08F 4/654
C08F 10/00 (2006.01)　　C08F 10/00　５１０

請求項の数 33　(全 36 頁)

(21)出願番号　特願2011-513666(P2011-513666)
(86)(22)出願日　平成21年6月10日(2009.6.10)
(65)公表番号　特表2011-522958(P2011-522958A)
(43)公表日　平成23年8月4日(2011.8.4)
(86)国際出願番号　PCT/US2009/046945
(87)国際公開番号　WO2009/152268
(87)国際公開日　平成21年12月17日(2009.12.17)
審査請求日　平成22年12月9日(2010.12.9)
(31)優先権主張番号　61/060,646
(32)優先日　平成20年6月11日(2008.6.11)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　509162540
ルムス・ノボレン・テクノロジー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
ＬＵＭＭＵＳ　ＮＯＶＯＬＥＮ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ　ＧＭＢＨ
ドイツ、６８１６５　マンハイム、ゴットリーブ－ダイムラー－シュトラーセ、８
(74)代理人　110001195
特許業務法人深見特許事務所
(72)発明者　クレンドワース，ダグラス・ディ
アメリカ合衆国、４５０６９　オハイオ州、ウェスト・チェスター、グレッグ・ドライブ、９４９９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高活性のチーグラー・ナッタ触媒、触媒を生成するための方法およびその使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
オレフィンの重合のためのチーグラー・ナッタ触媒を生成するためのプロセスであって、
－３０°Ｃ～＋４０°Ｃの範囲内の温度下、反応器中で、球状の噴霧冷却された$MgCl_2-xROH$担持体と遷移金属化合物とを混ぜ合わせるステップ（ａ）を含み、ここでｘは１．５～６．０の範囲内であり、ＲＯＨは１種のアルコールまたは複数種のアルコールの混合物であり、Ｒは１～１０の炭素原子を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位であり、前記プロセスはさらに、
反応器中の混合物を３０°Ｃ～１００°Ｃの温度に加熱するステップ（ｂ）と、
ステップ（ｂ）における加熱と同時に、またはステップ（ｂ）の温度に達した後、反応器中の混合物に内部電子供与体を加えるステップ（ｃ）と、
前記ステップ（ｃ）に続いて冷却ステップを実施することなく、前記ステップ（ｃ）の結果として生じる混合物を少なくとも８０°Ｃに加熱し、結果として生じる混合物をその温度で１～２時間にわたり保持して、前触媒を生成するステップ（ｄ）と、
加熱状態の前記前触媒を含む混合物をろ過して、固体の前触媒成分を得るステップ（ｅ）と、
前記前触媒を、少なくとも１００°Ｃの温度で、１～５時間にわたり、有機溶媒と遷移金属との混合物で抽出して触媒を形成するステップ（ｆ）と、
前記触媒を室温に冷却し、炭化水素溶媒で前記触媒を洗浄し、真空下および３０～１０

０°Ｃの高温下の少なくとも１つの条件下で前記触媒を乾燥させるステップ（ｇ）とを含む、プロセス。

【請求項２】

ＲＯＨは、少なくとも２つの異なるアルコールの混合物であり、Ｒは、１～１０の炭素原子を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項３】

ＲＯＨは、エタノール、またはエタノールと高級アルコールとの混合物であり、前記高級アルコールにおけるＲは、３～１０の炭素原子を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項４】

ＲＯＨは、エタノール、またはエタノールと高級アルコールとの混合物であり、前記高級アルコールにおけるＲは、４～１０の炭素原子を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項５】

ＲＯＨは、エタノールと、ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノールまたはオクタノールとの混合物である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項６】

ＲＯＨはエタノールである、請求項１に記載のプロセス。

【請求項７】

ｘは２．５～４．０の範囲内の値である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項８】

ｘは２．９５～３．３５の範囲内の値である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項９】

前記ステップ（ａ）において、遷移金属化合物が$TiCl_4$であり、ＲＯＨが、エタノール、またはエタノールと高級アルコールとの混合物であり、前記高級アルコールにおけるＲは、３～１０の炭素原子を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項１０】

前記ステップ（ａ）において、遷移金属化合物が$TiCl_4$であり、ＲＯＨがエタノールである、請求項１に記載のプロセス。

【請求項１１】

抽出するステップ（ｆ）は、ソックスレー抽出法を用いて実行される、請求項１に記載のプロセス。

【請求項１２】

$MgCl_2-xROH$と遷移金属化合物とを混ぜ合わせるための反応器温度は、－１０°Ｃ～＋１０°Ｃの範囲内である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項１３】

前記ステップ（ｆ）において使用される遷移金属化合物は$TiCl_4$である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項１４】

内部電子供与体は、ジエステル、置換されたシクロアルカン、１，２－ジカルボン酸、置換されたベンゾフェノン２－カルボン酸のモノエステル、置換されたベンゾフェノン３－カルボン酸、非置換のおよび置換済みの（$C_1-C_{10}$アルキル）－１，３－プロパンジエーテル、カルボン酸の誘導体、フタル酸の誘導体、およびスクシナートの誘導体からなる群から選択される１つ以上の要素である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項１５】

内部電子供与体は、ジ－イソブチルフタラート（Ｄ－ｉ－ＢＰ）、ジ－ｎ－ブチルフタラート（Ｄ－ｎ－ＢＰ）、ジイソオクチルフタラート、ジ－２－エチル，ヘキシルフタラート、およびジイソノニルフタラートからなる群から選択される１つ以上の要素である、

請求項１に記載のプロセス。
【請求項１６】
ステップ（ａ）の混合物は、ステップ（ｂ）の加熱を進める前に、２分～３００分にわたり反応させられる、請求項１に記載のプロセス。
【請求項１７】
ステップ（ｄ）の前記結果として生じる混合物は、１００°Ｃ～１３５°Ｃの温度に加熱される、請求項１に記載のプロセス。
【請求項１８】
ステップ（ｄ）の前記結果として生じる混合物は、１時間～４時間、保持される、請求項１７に記載のプロセス。
【請求項１９】
ステップ（ｆ）の有機溶媒は脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素である、請求項１に記載のプロセス。
【請求項２０】
ステップ（ｆ）の有機溶媒は芳香族炭化水素である、請求項１に記載のプロセス。
【請求項２１】
ステップ（ｆ）の有機溶媒はエチルベンゼンである、請求項１に記載のプロセス。
【請求項２２】
前記有機溶媒はエチルベンゼンであり、$TiCl_4$とエチルベンゼンとの体積比は３０：７０であり、抽出時間は、少なくとも１００°Ｃの温度で１～５時間である、請求項１３に記載のプロセス。
【請求項２３】
前記有機溶媒はエチルベンゼンであり、$TiCl_4$とエチルベンゼンとの体積比は２０：８０であり、抽出時間は、１００～１３５°Ｃで１～４時間である、請求項１４に記載のプロセス。
【請求項２４】
前記有機溶媒はエチルベンゼンであり、$TiCl_4$とエチルベンゼンとの体積比は１０：９０であり、抽出時間は、１２０～１３０°Ｃで１～３時間である、請求項１４に記載のプロセス。
【請求項２５】
ＲＯＨの一部が、遷移金属化合物との反応前に、脱アルコールによって$MgCl_2$担持体から除去される、請求項１に記載のプロセス。
【請求項２６】
前記ステップ（ａ）において、Ｍｇと遷移金属とのモル比が、１：１００～１：５である、請求項１に記載のプロセス。
【請求項２７】
前記ステップ（ａ）において、Ｍｇと遷移金属とのモル比が、１：５０～１：８である、請求項１に記載のプロセス。
【請求項２８】
前記ステップ（ａ）において、Ｍｇと遷移金属とのモル比が、１：２５～１：９である、請求項１に記載のプロセス。
【請求項２９】
前記内部電子供与体は、ジ－イソブチルフタラート（Ｄ－ｉ－ＢＰ）またはジ－ｎ－ブチルフタラート（Ｄ－ｎ－ＢＰ）であり、Ｄ－ｉ－ＢＰ／Ｍｇのモル比またはＤ－ｎ－ＢＰ／Ｍｇのモル比が、０．１２～０．１５である、請求項１に記載のプロセス。
【請求項３０】
オレフィンの重合のための触媒を生成するためのプロセスであって、
－１０°Ｃ～＋１０°Ｃの範囲内の温度下、反応器中で、球状の噴霧冷却された$MgCl_2$－ｘＥｔＯＨ担持体と$TiCl_4$とを混ぜ合わせるステップ（ａ）を含み、ここでｘは３．０～３．３であり、ＥｔＯＨはエタノールであり、前記プロセスはさらに、

反応器中の混合物を４０°Ｃ～９０°Ｃの温度に加熱するステップ（ｂ）と、
反応器中の混合物にジ－イソブチルフタラート（Ｄ－ｉ－ＢＰ）を加えるステップ（ｃ）と、
前記ステップ（ｃ）に続いて冷却ステップを実施することなく、前記ステップ（ｃ）の結果として生じる混合物を１００°Ｃ～１１０°Ｃに加熱し、結果として生じる混合物をその温度で１時間～２時間にわたり保持して、前触媒を生成するステップ（ｄ）と、
加熱状態の前記前触媒を含む混合物をろ過して、固体の前触媒成分を得るステップ（ｅ）と、
ソックレー抽出を用いて、１２０～１３０°Ｃの温度で、１～３時間にわたり、有機溶媒としてのエチルベンゼンと遷移金属としての$TiCl_4$との混合物で前記前触媒を抽出して触媒を形成するステップ（ｆ）と、
ヘキサンまたはヘプタンを含む溶媒で前記触媒を洗浄し、真空下および３０～１００°Ｃの高温下の少なくとも１つの条件下で前記触媒を乾燥させるステップ（ｇ）とを含むプロセス。
【請求項３１】
式$CH_2=CHR^1$のオレフィンの重合のためのプロセスであって、$R^1$は、水素であるか、または１～１２の炭素原子を有する炭化水素基であり、請求項１または請求項３０に記載のプロセスによって生成される触媒の存在下で実行される、プロセス。
【請求項３２】
オレフィンの重合のためのチーグラー・ナッタ触媒を生成するためのプロセスであって、
－３０°Ｃ～＋４０°Ｃの範囲内の温度下、反応器中で、球状の噴霧冷却された$MgCl_2$－ｘＲＯＨ担持体と遷移金属化合物とを混ぜ合わせるステップ（ａ）を含み、ここでｘは１．５～６．０の範囲内であり、ＲＯＨは１種のアルコールまたは複数種のアルコールの混合物であり、Ｒは１～１０の炭素原子を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位であり、前記プロセスはさらに、
反応器中の混合物を３０°Ｃ～１００°Ｃの温度に加熱するステップ（ｂ）と、
ステップ（ｂ）における加熱と同時に、またはステップ（ｂ）の温度に達した後、反応器中の混合物に内部電子供与体を加えるステップ（ｃ）と、
前記ステップ（ｃ）に続いて冷却ステップを実施することなく、前記ステップ（ｃ）の結果として生じる混合物を少なくとも８０°Ｃに加熱し、結果として生じる混合物をその温度で１～２時間にわたり保持して、前触媒を生成するステップ（ｄ）と、
加熱状態の前記前触媒を含む混合物をろ過して、固体の前触媒成分を得るステップ（ｅ）と、
前記前触媒を、少なくとも１００°Ｃの温度で、１～５時間にわたり、有機溶媒と遷移金属との混合物で抽出して触媒を形成するステップ（ｆ）と、
前記触媒を室温に冷却し、炭化水素溶媒で前記触媒を洗浄し、真空下および３０～１００°Ｃの高温下の少なくとも１つの条件下で前記触媒を乾燥させるステップ（ｇ）とを含み、
得られた前記触媒が、６０ｋｇポリプロピレン／$g_{cat}$／ｈｏｕｒを上回るポリプロピレンのためのバルク重合活性を有する、プロセス。
【請求項３３】
オレフィンの重合のための触媒を生成するためのプロセスであって、
－１０°Ｃ～＋１０°Ｃの範囲内の温度下、反応器中で、球状の噴霧冷却された$MgCl_2$－ｘＥｔＯＨ担持体と$TiCl_4$とを混ぜ合わせるステップ（ａ）を含み、ここでｘは３．０～３．３であり、ＥｔＯＨはエタノールであり、前記プロセスはさらに、
反応器中の混合物を４０°Ｃ～９０°Ｃの温度に加熱するステップ（ｂ）と、
反応器中の混合物にジ－イソブチルフタラート（Ｄ－ｉ－ＢＰ）を加えるステップ（ｃ）と、
前記ステップ（ｃ）に続いて冷却ステップを実施することなく、前記ステップ（ｃ）の

結果として生じる混合物を１００°Ｃ～１１０°Ｃに加熱し、結果として生じる混合物をその温度で１時間～２時間にわたり保持して、前触媒を生成するステップ（ｄ）と、

加熱状態の前記前触媒を含む混合物をろ過して、固体の前触媒成分を得るステップ（ｅ）と、

ソックレー抽出を用いて、１２０～１３０°Ｃの温度で、１～３時間にわたり、有機溶媒としてのエチルベンゼンと遷移金属としての$TiCl_4$との混合物で前記前触媒を抽出して触媒を形成するステップ（ｆ）と、

ヘキサンまたはヘプタンを含む溶媒で前記触媒を洗浄し、真空下および３０～１００°Ｃの高温下の少なくとも１つの条件下で前記触媒を乾燥させるステップ（ｇ）とを含み、

得られた前記触媒が、６０ｋｇポリプロピレン／$g_{cat}$／ｈｏｕｒを上回るポリプロピレンのためのバルク重合活性を有する、プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

発明の分野

この発明は、一局面においては、改善されたチーグラー・ナッタ触媒に関する。特に、本発明は、オレフィンをポリオレフィンに重合する際にこのような触媒を使用することに関し、特に、チーグラー・ナッタ触媒の改善された製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

優先権主張

本願は、その内容全体が引用によりこの明細書中に援用されている、２００８年６月１１日出願の米国仮出願連続番号第６１／０６０，６４６号に対する優先権を主張している。

【０００３】

発明の背景

チーグラー・ナッタ触媒は、一般に、触媒担持材料、遷移金属成分、および、金属の原子価を満たす１つ以上の配位子から構成されている。遷移金属成分は典型的にはグループ４～８の遷移金属であり、チタン、ジルコニウム、クロムまたはバナジウムが一般に用いられている。遷移金属は、しばしば、$TiCl_4$などの金属ハロゲン化物として提供される。チーグラー・ナッタ触媒を用いることにより、オレフィンの高収率重合が有効に促進される。オレフィンの重合時に、触媒は、有機アルミニウム共触媒と組合わせて用いられる。

【０００４】

プロピレンの重合を触媒するのに用いられる場合、触媒において第３の成分が用いられてもよい。第３の成分は、ポリマーの立体規則性を制御するのに用いられる電子供与体であり、これは、その合成中に触媒に組込むことができる（内部供与体）か、または、重合反応中に重合反応器に加えることができる（外部供与体）。いくつかの反応においては、内部供与体および外部供与体の両方が用いられてもよい。芳香族エステル、ジエーテル、スクシナート、アルコキシシランおよびヒンダードアミンは、ポリプロピレンの形成に使用され得る化合物の例として挙げられる。

【０００５】

いくつかのチーグラー・ナッタ触媒において用いられる或る１つの公知の担持材料として、$MgCl_2$が挙げられる。$MgCl_2$材料は、しばしば、エタノール（ＥｔＯＨ）と錯体化される。ＥｔＯＨは、触媒を調製する際に$TiCl_4$などの遷移金属ハロゲン化物と反応する。

【０００６】

$MgCl_2-x$ＥｔＯＨ錯体（この場合、ｘは担持材料中のＥｔＯＨ分子の平均数である）を生成する方法が、いくつかの特許において記載されている。たとえば、コスキネン（Ｋｏｓｋｉｎｅｎ）に対する米国特許第５，４６８，６９８号には、$MgCl_2-x$Ｅ

ｔＯＨ担持材料を調製するための方法が記載されている。溶融した$MgCl_2$－ｘＥｔＯＨ錯体（ｘ＝３．３～５．５）を、加熱されたチャンバ内に噴霧することにより、粒状の$MgCl_2$－ｘＥｔＯＨ材料が形成される。この場合、ｘ＝２．０～３．２である。Ｋｏｓｋｉｎｅｎは、担持材料を用いて製造された特定の如何なる触媒の組成についても記載していない。

【０００７】

$MgCl_2$－ｘＥｔＯＨ担持体を利用する触媒も記載されている。たとえば、イイスコラン（Ｉｉｓｋｏｌａｎ）に対する米国特許第４，８２９，０３４号には、チーグラー・ナッタ触媒、および$MgCl_2$－ｘＥｔＯＨ担持体（この場合、ｘは約３である）を用いた触媒の製造方法が記載されている。Ｉｉｓｋｏｌａｎにおいては、担持材料は、まず、Ｄ－ｉ－ＢＰなどの内部供与体と接触する。次いで、担持体Ｄ－ｉ－ＢＰ錯体を$TiCl_4$と組合わせて触媒を形成する。

【０００８】

ウワイ（Ｕｗａｉ）に対する米国特許第６，０２０，２７９号は、$MgCl_2$－ｘＥｔＯＨ担持体を生成することによってチーグラー・ナッタ触媒を製造するための方法を記載している。この場合、ｘ＝１．５～２．１であり、担持体の平均粒径は９１μｍである。担持体は、脂肪族溶媒の存在下で、１２０°Ｃ～１３５°Ｃで１０分～１０時間にわたって$TiCl_4$などのチタンハロゲン化物および電子供与体と混ぜ合わされる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

さまざまなチーグラー・ナッタ触媒が開発されてきたが、オレフィン重合が重要であるため、活性を向上させた触媒の開発が依然として必要とされている。触媒の活性を向上させることにより、製品収率が高くなり、オレフィン重合反応に必要な触媒の量が少なくなる。これにより触媒のコストが低下し、かつ、ポリマー中の触媒不純物の量が減り（灰分の低下）、結果として、より優れた性能プロフィルを有するポリマーが得られることとなる。

【００１０】

$MgCl_2$担持体を生成するのに用いられる方法にかかわらず、または、そのような担持体が典型的に生成されたチーグラー・ナッタ触媒に用いられた場合であっても、この発明で教示されるようなチーグラー・ナッタ触媒の３つの必須の成分を組み合わせるという固有の方法によってのみ、この発明において見出される著しく高い活性、水素反応および立体規則性活性がもたらされることとなる。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

発明の概要

この発明は、球状の$MgCl_2$－ｘＲＯＨ担持体と組み合わされた改善された手順を用いて形成される改善されたチーグラー・ナッタ触媒に向けられている。この場合、Ｒは、１～１０の炭素原子を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位であり、ＲＯＨは、アルコール、または少なくとも２つの異なるアルコールの混合物であり、好ましくは、ＲＯＨは、エタノール、またはエタノールと高級アルコールとの混合物であり、この場合、Ｒは、３～１０の炭素原子、好ましくは４～１０の炭素原子を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位である。また、ｘは、約１．５～６．０、好ましくは２．５～４、より好ましくは２．９～３．４、さらにより好ましくは２．９５～３．３５の範囲である。

【００１２】

触媒は、Ｔｉなどのグループ４～８の遷移金属、および、芳香族エステル、ジエーテル、スクシナートまたはヒンダードアミンなどの内部供与体、好ましくはジ－イソブチルフタラート（Ｄ－ｉ－ＢＰ）またはジ－ｎ－ブチルフタラート（Ｄ－ｎ－ＢＰ）などのジアルキルフタラートを含む。この発明の触媒は、オレフィン重合反応における高い活性、な

らびに、優れた立体規則性および水素感受性を有する。

【００１３】

この発明はまた、改善されたチーグラー・ナッタ触媒の製造方法に関する。一般に、球状の$MgCl_2-xROH$（ｘ＝３．０～３．３）は、低温（－１０°Ｃ～＋１０°Ｃ）で、$TiCl_4$などの遷移金属ハロゲン化物で処理される。反応生成物は、約５０°Ｃに加熱され、内部供与体と接触させられる。結果として生じる前触媒は、約１０５°Ｃに加熱され、その温度で一定期間、好ましくは約１～２時間にわたって保持される。反応混合物は室温に冷却され、固体の触媒は、高温で、有機溶媒／$TiCl_4$混合物で抽出される。触媒はヘプタンなどの溶媒で洗浄され、真空乾燥される。

【発明の効果】

【００１４】

本発明の改善された触媒を用いることにより、ポリプロピレンまたは他の重合されたオレフィンを生成することができる。本発明の触媒は、改善された活性を示しつつ、優れた立体特異性および形態構造（morphology）を有するポリマーを生成する。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【図１】前触媒段落を通じてこの発明のサンプル触媒を調製するのに用いられる機器を示す図である。

【図２】前触媒の調製物から活性化された触媒を抽出するのに用いられる機器を示す図である。

【図３】$MgCl_2-xROH$担持体の顕微鏡写真を示す図であり、この顕微鏡写真は、結果を示す表に特に規定のない限り、この発明のプロセスによって生成される触媒およびポリマーの典型的な球形度を示す。

【図４】本発明の触媒の顕微鏡写真を示す図であり、この顕微鏡写真は、結果を示す表に特に規定のない限り、この発明のプロセスによって生成される触媒およびポリマーの典型的な球形度を示す。

【図５】その後のポリマーの顕微鏡写真を示す図であり、この顕微鏡写真は、結果を示す表に特に規定のない限り、この発明のプロセスによって生成される触媒およびポリマーの典型的な球形度を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

詳細な説明

この発明は、球状の$MgCl_2-xROH$担持体と混ぜ合わされ、改善された手順を用いて形成される改善されたチーグラー・ナッタ触媒に向けられている。この場合、Ｒは、１～１０の炭素原子を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位であり、ＲＯＨは、アルコール、または少なくとも２つの異なるアルコールの混合物であり、好ましくは、ＲＯＨは、エタノール、またはエタノールと高級アルコールとの混合物であり、ここでＲは、３～１０の炭素原子、好ましくは４～１０の炭素原子を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位である。また、ｘは、約１．５～６．０、好ましくは約２．５～４、より好ましくは約２．９～３．４、さらにより好ましくは２．９５～３．３５の範囲である。

【００１７】

この担持材料は、この明細書中では「球状の$MgCl_2$担持体」と称される。球状の$MgCl_2$担持体はいかなる所望の粒径を有していてもよい。好ましい実施形態においては、球状の$MgCl_2$担持体が有する平均粒径（$d_{50}$）は、約１０ミクロン～２００ミクロン、好ましくは２０ミクロン～１５０ミクロン、より好ましくは３０ミクロン～１２０ミクロン、さらにより好ましくは４０ミクロン～９０ミクロンである。球状の$MgCl_2$担持体は、Ｉｉｓｋｏｌａｎおよびコスキネン（Ｋｏｓｋｉｎｅｎ）に対するＵＳ４，８２９，０３４またはコシネン（Ｋｏｓｈｉｎｅｎ）に対するＵＳ５，９０５，０５０に従って、溶融した$MgCl_2$アルコール付加物を噴霧冷却することによって生成されてもよい

。３つの好ましい固形担持体の物理的特性を表１に要約した。

【００１８】

【表１】

表1

| 直径（ミクロン） | Mg wt.% | EtOH wt.% | 水 wt.% | モールヴァン（ミクロン） | | | EtOH/$MgCl_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | D10 | D50 | D90 | |
| 40 | 9.9 | 57.6 | 0.3 | 27 | 42 | 57 | 3.1 |
| 60 | 9.8 | 58.8 | 0.2 | 47 | 66 | 88 | 3.1 |
| 90 | 9.7 | 59.4 | 0.3 | 67 | 97 | 134 | 3.2 |

【００１９】

この発明のチーグラー・ナッタ触媒は、グループ４～８の遷移金属、好ましくはグループ４～６の遷移金属を含む。好ましい実施形態においては、触媒は、Ｔｉ、Ｚｒ、ＶまたはＣｒ、最も好ましくはＴｉ、を組込んでいる。遷移金属は、典型的には、塩化物、臭化物またはヨウ化物などのハロゲン化された形で提供される。塩化チタンが特に好ましい。

【００２０】

この発明のチーグラー・ナッタ触媒は、反応器において低温、好ましくは＋１０°Ｃ以下で、攪拌によって球状の$MgCl_2$担持体を遷移金属成分と接触させることによって作製される。反応器には、球状の$MgCl_2$担持体および遷移金属成分がいずれの順序で投入されてもよい。すなわち、球状の$MgCl_2$担持体が最初に加えられ、次いで遷移金属成分が加えられてもよく、またはこの逆であっても良い。但し、遷移金属成分に球状の$MgCl_2$担持体を加える方が好ましい。遷移金属成分は、脂肪族または芳香族の有機溶媒、好ましくは脂肪族炭化水素、最も好ましくはヘプタンのような線状の脂肪族炭化水素、またはＩｓｏｐａｒ－Ｈのような分岐した炭化水素の混合物で希釈することができる。球状の$MgCl_2$担持体は、ある期間にわたって、好ましくは約４分～約３００分にわたって、反応器に加えられる。遷移金属に対する球状の$MgCl_2$担持体のＭｇのモル比は、１：１００～１：５、好ましくは１：５０～１：８、最も好ましくは１：２５～１：９である。

【００２１】

球状の$MgCl_2$担持体と遷移金属成分との反応生成物は、予め定められた約３０°Ｃ～１００°Ｃの温度にゆっくりと加熱される。好ましい実施形態においては、反応器は、約２時間にわたって約４０°Ｃ～９０°Ｃの温度に加熱される。予め定められた温度に達すると、電子供与体が反応器に加えられる。次いで、この前触媒が、少なくとも８０°Ｃ、好ましくは１００°Ｃ～１２５°Ｃ、より好ましくは１００°Ｃ～１１０°Ｃの温度にさらに加熱され、その温度で、予め定められた期間、好ましくは約１０分～２時間にわたって保持される。次いで、結果として生じる混合物を室温に冷却し、ろ過して固体成分を除去する。固体成分は、有機溶媒と遷移金属との混合物を用いて、高温で抽出される。ソックスレー（Soxhlet）抽出法を適用することが好ましい。有機溶媒は、脂肪族または芳香族の炭化水素であってもよく、好ましくは芳香族炭化水素であってもよく、最も好ましくは、気相および抽出ゾーンにおいて$TiCl_4$と有機溶媒との一定の比率を保証する$TiCl_4$と同じ１３６°Ｃの沸点を有するエチルベンゼンであってもよい。

【００２２】

この発明の一実施形態においては、チーグラー・ナッタ触媒を製造する手順は以下のとおりである。

【００２３】

ａ）絶えず攪拌しつつ、$TiCl_4$をゆっくりと$MgCl_2$－ｘＲＯＨ／有機溶媒懸濁液に追加することによって、－３０°Ｃ～＋４０°Ｃで、より好ましくは－２０°Ｃ～＋２０°Ｃで、さらにより好ましくは－１０Ｃ～＋１０Ｃで、$MgCl_2$－ｘＲＯＨを純$TiCl_4$と反応させる。

【００２４】
ｂ）上記の反応混合物の温度を約３０°Ｃ～１００°Ｃ、好ましくは約４０～９０°Ｃに上げ、次いで、内部電子供与体を追加し、混合物を約１～２時間にわたり少なくとも８０°Ｃに加熱し続ける。
【００２５】
ｃ）反応混合物を室温でろ過して、固形の前触媒を得る。
ｄ）$TiCl_4$およびエチルベンゼン（約３０：７０、好ましくは２０：８０、最も好ましくは１０：９０の体積比で）を採用し、ソックスレー抽出法を用いて、１～５時間、好ましくは１～４時間、最も好ましくは１～３時間にわたり、少なくとも１００°Ｃ、好ましくは１００～１３５°Ｃ、最も好ましくは１２０～１３０°Ｃの温度で、前触媒を抽出する。
【００２６】
ｅ）触媒を室温（２０°Ｃ）に冷却し、ペンタン、ヘキサンまたはヘプタンのような炭化水素で数回洗浄し、真空下で、および／または、３０～１００°Ｃ、好ましくは４０～９０°Ｃ、最も好ましくは５０～８０°Ｃの高温で乾燥させる。
【００２７】
本発明の第２の実施形態においては、方法は以下のステップを含む。
ａ）非芳香族炭化水素で希釈された$TiCl_4$、または純$TiCl_4$の冷却部分を調製するステップ。
【００２８】
ｂ）絶えず攪拌しつつ、$MgCl_2$－ｘＲＯＨの予め形成された球状微粒子をゆっくりと加えることにより、－３０°Ｃ～＋４０°Ｃ、より好ましくは－２０°Ｃ～＋２０°Ｃ、最も好ましくは－１０°Ｃ～＋１０°Ｃで、純$TiCl_4$または希釈された$TiCl_4$を反応させるステップ。
【００２９】
ｃ）反応混合物の温度を約３０～１００°Ｃ、好ましくは約４０～９０°Ｃに上げ、次いで、内部電子供与体を加えて、混合物を少なくとも８０°Ｃにまで熱し続けるステップ。
【００３０】
ｄ）反応混合物を室温でろ過するステップ。
ｅ）$TiCl_4$およびエチルベンゼンを（約３０：７０、好ましくは２０：８０、最も好ましくは１０：９０の体積比で）採用し、ソックスレー抽出法を用いて、１～５時間、好ましくは１～４時間、最も好ましくは１～３時間にわたり、少なくとも１００°Ｃ、好ましくは１００～１３５°Ｃ、最も好ましくは１２０～１３０°Ｃの温度で、前触媒を抽出するステップ。
【００３１】
ｆ）触媒を室温（２０°Ｃ）に冷却し、ペンタン、ヘキサンまたはヘプタンのような炭化水素で数回洗浄し、真空下で、および／または、３０～１００°Ｃ、好ましくは４０～９０°Ｃ、最も好ましくは５０～８０°Ｃの高温で乾燥させるステップ。
【００３２】
ソックスレー抽出法は、当該技術において一般に周知である。この場合、発明者は、前触媒を採取し、多孔性のガラスフリットに配置した。そしてこれをソックスレー抽出器の主チャンバに投入した。ソックスレー抽出器は、抽出溶媒、この場合は$TiCl_4$およびエチルベンゼン、を含むフラスコ上に配置される。ソックスレーはコンデンサを備えている。溶媒は還流するよう加熱される。溶媒蒸気は、蒸留アームを通って上方に移動し、固体のフリットを収容するチャンバに流入する。コンデンサは、いかなる溶媒蒸気をも冷却して、約１００°Ｃ～１３５°Ｃ、最も好ましくは１２０～１３０°Ｃで維持される固形材料を収容するガラス被覆チャンバに滴り落ちていくことを確実にする。前触媒を含むチャンバが暖かい溶媒でゆっくりと満たされる。次いで、前触媒中のいかなる汚染物質も暖かい溶媒に溶解し、加熱チャンバに滴り落ちて、触媒を残すこととなる。前触媒から汚染

物質を抽出するのにさほど好ましくない方法が他にあり、少なくとも１００°Ｃ、好ましくは１００～１３５°Ｃ、最も好ましくは１２０～１３０°Ｃの温度で、有機溶媒と$TiCl_4$との混合物で洗浄するステップを含むが、これには限定されない。有機溶媒は、脂肪族または芳香族の炭化水素、好ましくは芳香族炭化水素、最も好ましくはエチルベンゼンであり得る。この明細書では単にソックスレー抽出法しか言及していないが、発明者は、この発明が溶液中の有機溶媒および遷移金属を用いる如何なる抽出方法でも有効であることに留意している。

【００３３】

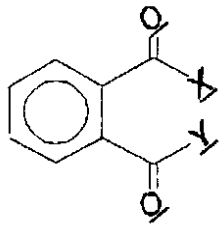
球状の$MgCl_2-xROH$担持体をより適切に定義する。この場合、Ｒは、（モルの合計が合わせて「ｘ」になるという条件で）以下のうち１つ以上に該当するものであり、１～１０の炭素原子を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位であり、ＲＯＨは、アルコール、または少なくとも２つの異なるアルコールの混合物であり、好ましくは、ＲＯＨは、エタノール、またはエタノールと高級アルコールとの混合物であり、この場合、Ｒは、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノールまたはオクタノールのような３～１０の炭素原子、好ましくはブタノール、ヘキサノール、ヘプタノールまたはオクタノールのような４～１０の炭素原子、を有する線状の、環状の、または分岐した炭化水素単位である。また、ｘは、約１．５～６．０、好ましくは約２．５～４、より好ましくは約２．９～３．４、さらにより好ましくは２．９５～３．３５の範囲である。ＲＯＨがエタノールと高級アルコールとの混合物である場合、エタノール：高級アルコールのモル比は、少なくとも８０：２０、好ましくは９０：１０、最も好ましくは９５：５である。

【００３４】

当該手順において参照される内部電子供与体は典型的にはルイス塩基である。好適な電子供与体は、ジエステル、ジエーテルおよびスクシナートを含む。好ましい内部供与体化合物は、カルボン酸誘導体、および、特に以下の一般式を有するフタル酸誘導体を含んでいた。

【００３５】

【化１】




【００３６】

ここで、ＸおよびＹは各々、塩素原子もしくは臭素原子、またはＣ１～Ｃｌ０のアルコキシ基を表わしているか、または、ＸとＹとが合わさって、無水物機能を形成する酸素原子を表わしている。特に好ましい内部電子供与体化合物は、式（Ｉ）のフタル酸エステルであり、ＸおよびＹは各々、メトキシ、エトキシ、ｎ－プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、ｎ－ブチルオキシ、ｓｅｃ．－ブチルオキシまたはｔｅｒｔ．－ブチルオキシ基などのＣ１～Ｃ８アルコキシ基である。好ましいフタル酸エステルの例には、ジエチルフタラート、ジ－ｎ－ブチルフタラート、ジ－イソブチルフタラート、ジ－ｎ－ペンチルフタラート、ジ－ｎ－ヘキシルフタラート、（ｎ－プロピル）（ｎ－ヘプチル）フタラート、（ｉ－プロピル）（ｎ－ヘプチル）フタラート、ジ－ｎ－ヘプチルフタラート、ジ－ｎ－オクチルフタラート、ジ－ノニルフタラート、ジ－ｉ－ノニルフタラート、または、ジ－２－エチルヘキシルフタラートが含まれる。

【００３７】

好ましい内部電子供与体化合物のさらなる例には、３員または４員の、任意に置換されたシクロアルカン　１，２－ジカルボン酸のジエステル、および、置換されたベンゾフェ

ノン　２－カルボン酸または置換されたベンゾフェノン　３－カルボン酸のモノエステルが含まれる。これらのエステルの合成のためのエステル化反応におけるヒドロキシ化合物として、Ｃ１～Ｃ１５またはＣ５～Ｃ７のシクロアルカノールなどの通常のアルカノールが用いられるが、これらのアルカノールは、任意には、１つ以上のＣ１～Ｃ８アルキル基およびＣ１～Ｃｌ０フェノールと置換されてもよい。

【００３８】

さらなるグループの好適な内部供与体化合物は、非置換のおよび置換済みの（Ｃ１～Ｃ１０アルキル）－１，３－プロパンジエーテル、および、スクシナートの基の誘導体である。

【００３９】

好ましくは、電子供与体は、ジ－イソブチルフタラート（Ｄ－ｉ－ＢＰ）、ジ－ｎ－ブチルフタラート（Ｄ－ｎ－ＢＰ）、（ｎ－プロピル）（ｎ－ヘプチル）フタラート、（イソプロピル）（ｎ－ヘプチル）フタラート、ジ－イソオクチルフタラート、ジ－２－エチル，ヘキシルフタラート、および、ジ－イソノニルフタラートである。

【００４０】

また、２つ以上の内部電子供与体化合物の混合物が、本発明の固体触媒成分の調製に用いられてもよい。

【００４１】

粒子状の固体成分の調製に用いられる場合、内部電子供与体化合物は、概して、ハロゲン化マグネシウム化合物の１モルごとに、約０．０１～約２モル、好ましくは約０．０４～約０．６モル、より好ましくは約０．０５～約０．２モルの量で用いられる。

【００４２】

触媒系

本発明の触媒系は、固体の触媒成分に加えて、共触媒として少なくとも１つのアルミニウム化合物をさらに含む。アルミニウム化合物に加えて、本発明の触媒系は、好ましくは、少なくとも１つの外部電子供与体化合物を含む。

【００４３】

好適なアルミニウム化合物の例として、アルミニウムトリアルキルおよびその誘導体が挙げられる。この場合、アルキル基は、アルコキシ基またはハロゲン原子、たとえば塩素原子または臭素原子、によって置換される。アルキル基は同じであってもよいし、異なっていてもよい。アルキル基は、線状または分枝鎖のアルキル基であってもよい。好ましいトリアルキルアルミニウム化合物としては、アルキル基が各々、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ－イソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、またはメチルジエチルアルミニウムなどの１～８の炭素原子を有しているものが挙げられる。

【００４４】

本発明の触媒系において用いられ得る外部電子供与体化合物の例には、単官能性および多官能性のカルボン酸、カルボン酸無水物、およびカルボン酸エステル、ならびにケトン、エーテル、アルコール、ラクトン、さらには、有機リンおよびシリコン化合物が含まれる。また、２つ以上の外部電子供与体化合物の混合物が用いられてもよい。固体の触媒成分ａ）の調製時に用いられる外部電子供与体化合物および内部電子供与体化合物は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。好ましい外部電子供与体化合物は、一般式（ＩＩ）の有機珪素化合物である。

【００４５】

$Rl_nSi(OR2)_{4-n}$　　（ＩＩ）

この場合、Ｒｌの各々は、同じであっても異なっていてもよく、Ｃ１～Ｃ２０アルキル基、Ｃ１～Ｃ１０アルキルと任意に置換された５員環状－もしくは７－員環状アルキル基、Ｃ６～Ｃ１８アリール基、またはＣ６～Ｃ１８アリール基、Ｃ１～Ｃ１０アルキル基を表している。Ｒ２は、同じであっても異なっていてもよく、Ｃ１～Ｃ２０アルキル基であり、ｎは整数１、２または３である。

【００４６】
式（ＩＩ）の好ましい化合物として、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソブチルイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、イソプロピル－tert．－ブチルジメトキシシラン、イソプロピル－ｓｅｃ．－ブチルジメトキシシラン、およびイソブチル－ｓｅｃ．－ブチルジメトキシシランが挙げられる。
【００４７】
触媒系の調製
本発明の触媒系を調製するために、共触媒としてのアルミニウム化合物および外部電子供与体化合物は、通常、約０°Ｃ～２００°Ｃ、好ましくは約２０°Ｃ～約９０°Ｃの温度で、約１～約１００バール、特に約１～約４０バールの圧力で、別々に任意の順序で、または混ぜ合わせた状態で、固体の触媒成分と接触させてもよい。
【００４８】
好ましくは、固体の触媒成分の遷移金属に対するアルミニウム化合物の原子比率が約１０：１～約８００：１、特に約２０：１～約２００：１となるような量のアルミニウム化合物共触媒が加えられる。
【００４９】
本発明の触媒系は、有利には、アルク－１－エン（ａｌｋ－１－ｅｎｅｓ）の重合に用いられ得る。好適なアルク－１－エン（ａｌｋ－１－ｅｎｅｓ）は、線状のまたは分岐したＣ２～Ｃ１０アルケン、特に、エチレン、プロピレン、ブト－１－エン（ｂｕｔ－１－ｅｎｅ）、ペント－１－エン（ｐｅｎｔ－１－ｅｎｅ）、ヘキス－１－エン（ｈｅｘ－１－ｅｎｅ）、ヘプト－１－エン（ｈｅｐｔ－１－ｅｎｅ）、オクト－１－エン（ｏｃｔ－１－ｅｎｅ）、ノン－１－エン（ｎｏｎ－１－ｅｎｅ）、デク－１－エン（ｄｅｃ－１－ｅｎｅ）または４－メチルペント－１－エン（４－ｍｅｔｈｙｌｐｅｎｔ－１－ｅｎｅ）などの線状のＣ２～Ｃ１０のアルク－１－エン（ａｌｋ－１－ｅｎｅｓ）を含む。これらのアルク－１－エン（ａｌｋ－１－ｅｎｅｓ）の混合物も同様に重合されてもよい。
【００５０】
固体の触媒成分および共触媒としてのアルミニウム化合物、またはアルミニウム化合物および外部電子供与体化合物を含む本発明の触媒系は、プロピレンポリマーと、プロピレンのホモポリマーと、さらには、プロピレンおよび最大１０までの炭素原子を有する１つ以上のさらなるアルク－１－エン（ａｌｋ－１－ｅｎｅｓ）のコポリマーとを生成するのに用いられる優れた触媒系である。この明細書中に用いられるコポリマーという語も、最大で１０までの炭素原子を有するさらなるアルク－１－エン（ａｌｋ－１－ｅｎｅ）が任意に組み込まれているコポリマーを指している。これらのコポリマーにおいては、一般に、コモノマー含有量は約１５重量％未満である。コポリマーはまた、いわゆるブロックコポリマーまたはインパクトコポリマーの形態であってもよく、概して、少なくとも、最大１０までの炭素原子を含む１５重量％未満のさらなるアルク－１－エン（ａｌｋ－１－ｅｎｅ）を含有するプロピレンホモポリマーまたはプロピレンランダムコポリマーのマトリックスと、最大で１０までの炭素原子を含む１５重量％～８０重量％のさらなるアルク－１－エン（ａｌｋ－１－ｅｎｅ）を含有するプロピレンコポリマー（ゴム相）の軟質相とを含んでいる。また、たとえば、結果としてプロピレンのｔｅｒ－ポリマーとなるコモノマーの混合物も企図される。
【００５１】
重合
プロピレンポリマーの生成は、バッチ方式で、または好ましくは連続的に、アルク－１－エン（ａｌｋ－１－ｅｎｅｓ）の重合に適した共通のいずれの反応器において行なわれてもよい。すなわち、液状モノマーにおけるバルク重合を含む懸濁重合として、または気相重合として、溶液中で行なわれ得る。好適な反応器の例として、連続運転型の撹拌型反応器、ループ型反応器、流動床反応器、または水平型もしくは垂直型の撹拌型粉体床反応

器が含まれる。重合が、連続的に連結された反応器において実行され得ることが理解されるだろう。反応時間は、選択された反応条件に依存している。一般に、反応時間は、約０．２～約２０時間、通常、約０．５～約１０時間、最も好ましくは０．５～２時間である。

【００５２】

一般に、重合は、約２０°Ｃ～約１５０°Ｃ、好ましくは約５０°Ｃ～約１２０°Ｃ、より好ましくは約６０°Ｃ～約９５°Ｃの温度で、約１～１００バール、好ましくは約１５～約５０バール、より好ましくは約２０～約４５バールの圧力で実行される。

【００５３】

結果として生じるポリマーの分子量は、水素などの、重合の技術分野において一般に用いられるようなポリマー鎖転移または停止剤を加えることによって、広範囲にわたって制御および調整され得る。加えて、トルエンまたはヘキサンなどの不活性溶媒、または窒素もしくはアルゴンなどの不活性ガス、および少量の粉末状のポリマー、たとえばポリプロピレン粉末が加えられてもよい。

【００５４】

本発明の触媒系を用いることによって生成されるプロピレンポリマーの（重量）平均分子量は、概して、約１０，０００～２，０００，０００ｇ／モルの範囲である。また、メルトフローレートは、約０．０１～２０００ｇ／１０分、好ましくは約０．１～１００ｇ／１０分の範囲である。メルトフローレートは、２３０°Ｃの温度で、２．１６ｋｇの負荷をかけて、ＩＳＯ１１３３に準拠した試験計器から１０分以内に加圧される量に相当する。いくつかの適用例は、上述のものとは異なる分子量を必要とする可能性があり、本発明の範囲内に包含されるよう企図される。

【００５５】

本発明の触媒系は、アルク－１－エン（ａｌｋ－１－ｅｎｅｓ）を重合して、先行技術の触媒系と比べて優れた形態構造および高いかさ密度を有するポリマーを生成することを可能にする。加えて、本発明の触媒系により、生産性が劇的に高められる。

【００５６】

本発明の触媒成分固体を含む触媒系を用いることによって得ることのできるポリマー、特に、プロピレンホモポリマー、または最大で１０までのＣ原子を有する１つ以上のさらなるアルク－１－エン（ａｌｋ－１－ｅｎｅｓ）を備えたプロピレンのコポリマーは、その機械的性質が良好であるので、薄膜、繊維または成形品の生成、特に薄膜の生成に有利に用いることができる。

【００５７】

以下に記載の実施例において得られる固体の触媒成分、触媒系およびポリマーは、以下のテストを実行することで特徴付けられた。

【実施例】

【００５８】

実験セクション

触媒合成

この発明の触媒のいくつかのサンプルは、改善された活性を実証し、かつ触媒の具体的な実施形態の物理的特性を決定するために生成およびテストされた。具体的な実施形態の以下の記載は、本発明の範囲を限定するよう意図されたものではない。

【００５９】

図１は、前触媒を生成するのに用いられる機器を示す。反応容器（１０）は、反応チャンバ（１２）およびジャケット（１４）を含む。ジャケットは吸気口（１６）および排気口（１８）を含む。反応チャンバにおいて選択された温度を維持するために、流体が所望の温度で吸気口を通じてジャケットに注入され、反応チャンバのまわりを流れて、排気口から出ていく。モータ（２０）は、反応チャンバ（１２）内の撹拌機（２２）を駆動する。還流コンデンサ（２４）は、窒素パージ源（２６）を備える。排出口（２８）は反応チャンバから反応生成物を除去するために設けられている。キャップ（３２）を備えた添加

口（３０）を設けることにより、成分を反応チャンバに加えることが可能となる。

【００６０】

以下に記載する触媒を生成するのに用いられる一般的な手順を以下に述べる。以下に記載するとおり各々の触媒調製のために１つ以上のパラメータを変更した。記載された手順は、この発明の触媒の例示的なサンプルを生成するのに用いられたものであり、本発明の範囲を限定するよう意図されたものではない。触媒は、$MgCl_2$xＥｔＯＨの４０ミクロンの担持体、６０ミクロンの担持体および９０ミクロンの担持体を用いて作成された（特定の工程において用いられる特別な担持体については表２の２列目を参照）。特に規定のない限り、「ｘＥｔＯＨ」のｘは、９０ミクロンについては３．２であり、６０ミクロンおよび４０ミクロンについては３．１である（表１を参照）。球状の担持体は、民間の供給業者から入手可能であったが、背景の段落において詳述したように製造することもできた。

【００６１】

各々の触媒調製については、（表２に示されるようにエチルベンゼンもしくはｉｓｏｐａｒ－Ｈ中でスラリーにされた）球状の$MgCl_2$担持体、または代替的な実施形態の場合には$TiCl_4$が、まず、被覆されたガラス反応器（１０）に投入された。触媒工程の各々において用いられるＴｉ／Ｍｇのモル比は、表２の３列目に示されている。Ｔｉ／Ｍｇのモル比は、好ましくは１：１００～１：５、好ましくは１：５０～１：８、最も好ましくは１：２５～１：９である。

【００６２】

最初に投入する実際の量は、触媒調製工程ごとにわずかに異なる可能性があるが、概して、最初の投入は、ほぼ１０ｇの$MgCl_2$．ｘＥｔＯＨの使用に基づいていた（４ｇの$MgCl_2$と等量）。Ｍｇに対するＤ－ｎ－ＢＰ（ジ－ｎ－ブチルフタラート）またはＤ－ｉ－ＢＰ（ジ－ｉ－ブチルフタラート）のモル比は、表２の８列目に記載される。ＤＢＰ／Ｍｇのモル比は、好ましくは０．０５～３．０、より好ましくは０．１～０．２、さらにより好ましくは約０．１２～約０．１５である。被覆温度は、表２の５列目において特に規定のない限り、約＋１０°Ｃであり得る準大気条件にまで下げられた。

【００６３】

次いで、$MgCl_2$．ｘＥｔＯＨおよび$TiCl_4$を混ぜ合わせた。混ぜ合わせる順序を表２の４列目および５列目に記載する。４列目に列挙される成分は、手順のうち第１の成分、すなわち、被覆されたガラス反応器に投入される成分、である。安全上の理由から、純$TiCl_4$は固形の$MgCl_2$には加えなかった。代わりに、$MgCl_2$は不活性溶媒中でスラリーにされた。たとえば、ヘプタンまたはｉｓｏｐａｒ－Ｈが加えられた。スラリー媒体も（これを用いた場合には）４列目に示されている。５列目の成分は、追加された成分および成分を追加する時間量を示す。温度がこれらの列のうちどちらかに記載されている場合、それは、追加時におけるその溶液の温度を示している。４列目において特に規定のない限り、被覆されたガラス反応器中の第１の成分の温度は、常に０°Ｃであった。５列目において特に規定のない限り、第２の成分（追加された成分）の温度は常に室温であった。

【００６４】

この追加は、通常約５分～最大で約３００分、より好ましくは約１０分～約９０分、さらにより好ましくは約９分～約４５分にわたって、混合物の反応を可能にするようゆっくりと行なわれた。加熱前の反応の時間を５列目に示す。たとえば、触媒工程５６において、２２°Ｃの液状の$TiCl_4$は、２０分にわたって温度０°Ｃのエチルベンゼン中で懸濁している$MgCl_2$－ｘＥｔＯＨ錯体に加えられる。触媒工程５８における別の例として、エチルベンゼン中で懸濁し０°Ｃに冷却された$MgCl_2$－ｘＥｔＯＨが、温度０°の液状の$TiCl_4$に１０秒間かけて加えられた。

【００６５】

第２の成分が窒素パージ下で加えられた。すなわち$TiCl_4$が$MgCl_2$に、またはこの逆の態様で加えられた。数分間（５列目において「追加時間」と記載）にわたってＴｉ

$TiCl_4$および$MgCl_2$担持体を反応させた後、温度を、毎分約１°Ｃずつ、５０°Ｃに上げた。５０°Ｃでは、８列目に記載のとおり、ジ－ｎ－ブチルフタラート（Ｄ－ｎ－ＢＰ）またはジ－イソブチルフタラート（Ｄ－ｉ－ＢＰ）を加えた。混ぜ合わされた溶液を、７列目に記載される保持時間にわたって５０°Ｃで保持した。次いで、被覆温度を約１０５°Ｃにまで上げ、約１～２時間にわたってそこで保持した。実際の時間を９列目に記載している。

【００６６】

２時間後、１０５°Ｃで、反応器内容物をソックレー抽出装置に移し、まだ熱い内にろ過し、ヘプタンで洗浄した。図２に図示のとおり、ソックスレー抽出器を用いて触媒を活性化する。抽出装置は、主チャンバ（４２）およびジャケット（４４）を備えた第１の容器（４０）を含む。ジャケットは吸気口（４６）および排気口（４８）を含む。主チャンバにおいて選択された温度を維持するために、流体が所望の温度で吸気口を通じてジャケットに注入され、反応チャンバのまわりを流れて、排気口から出ていく。モータ（５０）は、主チャンバ（４２）内の撹拌機（５２）を駆動する。還流コンデンサ（５４）は、窒素パージ源（５６）を備えている。排出口（５８）を設けることにより、流体を主チャンバから除去することが可能となる。キャップ（６２）を備えた添加口（６０）を設けることにより、前触媒反応生成物を反応チャンバに加えることが可能となる。

【００６７】

固体の前触媒材料を保持するために、フィルタ（７２）が主チャンバの底に設けられる。反応チャンバ（４２）の底には口（６４）が設けられており、抽出容器（６６）への流路を規定している。プラグ（６８）は、反応チャンバから抽出容器への流れを制御するために設けられる。抽出容器は加熱マントル（７０）内に位置しており、この加熱マントル（７０）は、抽出容器中の溶媒（７４）を熱して還流させるのに用いられる。溶媒蒸気は、蒸留ライン（７６）を通って主チャンバ（４２）内に移動する。暖かい溶媒が主チャンバ（４２）を満たすと、口（６４）が開かれて、触媒を含む溶媒が抽出容器内に戻される。前触媒の各々は、エチルベンゼンと$TiCl_4$との９０／１０体積混合物で２時間にわたり１２５°Ｃでソックレー抽出された。抽出後、触媒がヘプタンで洗浄され、真空乾燥された。

【００６８】

上述の手順との変更点を以下に記載する。

触媒６３：Ｄ－ｎ－ＢＰを５０°Ｃではなく８５°Ｃで加えた。

【００６９】

触媒１０１：まず、５５°Ｃで担持体を真空乾燥することによってＥｔＯＨの一部を$MgCl_2$担持体から除去した。担持体のサンプル、すなわち０．５グラム、をＴＧＡ分析にかけた。ここでは、２．８４等量のＥｔＯＨが担持体に残留したことが示される（＝$MgCl_2$－２．８４ＥｔＯＨ）。

【００７０】

触媒１０５：$MgCl_2$担持体を、触媒１０１と同じ態様で脱アルコールし、さらに油浴温度を７０°Ｃに上げてサンプルから真空抜きをすることによって脱アルコールした。残留アルコール含有量は、$TiCl_4$との反応前に、２．４等量にまで低減された（＝$MgCl_2$－２．４ＥｔＯＨ）。

【００７１】

触媒１０７：$MgCl_2$担持体を、触媒１０５と同じ態様で脱アルコールした。

触媒１１６：ＥｔＯＨを$MgCl_2$触媒から熱により除去するのではなく、$SiCl_4$との反応によってＥｔＯＨの一部を除去した。$SiCl_4$の等量ごとに１等量のＥｔＯＨを除去したと想定して、十分な$SiCl_4$を追加して、ＥｔＯＨ含有量を３．１から２．６等量にまで下げた（＝$MgCl_2$－２．６ＥｔＯＨ）。$SiCl_4$を０°Ｃで加えた後、反応混合物を５０°Ｃにまでゆっくりと暖めた。２５°Ｃから５０°Ｃの間に、反応媒体が、乳状の液体として現われた十分に懸濁された固体から、懸濁していない撹拌された固体へと変化した。サンプルを顕微鏡写真用に採取したところ、$MgCl_2$担持体の球体が溶

解して「ブドウ状の」塊になることが明らかになった。室温にまで冷却した後、液体をデカントし、固体をヘプタンで洗浄し、ｉｓｏｐａｒ－Ｈ中で再度スラリーにし、０°Ｃに冷却してから、同様に０°Ｃに冷却されている$TiCl_4$を加えた。$TiCl_4$の追加後、反応混合物を室温で、週末の間、静置させた。

【００７２】

触媒１２７：$MgCl_2$－３．１ＥｔＯＨ（１０．２６ｇ）をｉｓｏｐａｒ－Ｈ（２００ｍｌ）中で懸濁させ、－３°Ｃに冷却した。$TiCl_4$（５０ｍｌ）を１５０ｍｌのｉｓｏｐａｒ－Ｈで希釈し、氷で～０°Ｃに冷却した。$TiCl_4$を、４４分かけてゆっくりと$MgCl_2$に加えた。$TiCl_4$をすべて追加した後、温度を１０分間一定に保ち、次いで、１００分かけてゆっくりと５０°Ｃに上昇させた。５０°ＣでＤＢＰをゆっくりと加えた。次いで、溶液を室温にまで冷却し、一晩、調製物を懸濁させた。翌日、温度を５０°Ｃに上げてそのまま１２０分間保持し、次いで１０５°Ｃに上げて９０分間そのまま維持した。その後、「前触媒」を、活性化容器に移し、従来どおりソックレー抽出した。触媒は、バルク重合条件下で２回テストされたが、得られた活性は非常に不良なものであった。ＤＢＰの追加後に調製を一晩中止することは、触媒性能に極めて悪影響を及ぼすようである。

【００７３】

触媒１３７：触媒１２７の調製に用いられた手順を繰り返した。しかしながら、ＤＢＰの追加後、夜間に調製を停止するのではなく、反応混合物は、周囲条件で$TiCl_4$を加えた後に一晩静置された。翌日、反応混合物を５０°Ｃに加熱して、Ｄ－ｎ－ＢＰを加えた。触媒調製物の残りは、触媒１２７について記載されたものと同じであった。

【００７４】

触媒２０、１０３および１０７４０は、球状の$MgCl_2$担持体として４０ミクロンの$MgCl_2$－３．１ＥｔＯＨを用いて製造された。

【００７５】

触媒２０：触媒２０では４０ミクロンの$MgCl_2$－３．１ＥｔＯＨ担持体を用い、触媒７８では９０ミクロンの$MgCl_2$－３．２ＥｔＯＨを用いたことを除いては、（上述の標準的な手順の後に）触媒７８と同じ手順が用いられた。冷却された$TiCl_4$に$MgCl_2$－３．１ＥｔＯＨをゆっくりと加えた。触媒形態構造は、非常に良好であるようであった。しかしながら、活性は、良好であるものの、６０ミクロンおよび９０ミクロンの担持体について作成された同様の触媒で観察されたものよりもわずかに低かった。触媒の色は淡黄色がかった緑である。

【００７６】

触媒１０３：この調製における目的は、制御された態様で、４０ミクロンの$MgCl_2$ｘ３．１ＥｔＯＨ／Ｉｓｏｐａｒ　Ｈを冷却された$TiCl_4$に加えること、および使用されるＩｓｏｐａｒ　Ｈの量を最小限にすることであった。２０グラムの４０ミクロン$MgCl_2$－３．１ＥｔＯＨを２３ｍｌのＩｓｏｐａｒＨと混ぜ合わせた。スラリーが濃すぎたため、さらに２７ｍｌのＩｓｏｐａｒ　Ｈを加えた。このとき、スラリーは、依然として濃いようであったが処理しやすいものとなった。さらに２０グラムの担持体およびさらに５０ミリリットルのＩｓｏｐａｒ　Ｈを２５０ｍｌフラスコに加えた。１２ゲージ針を備えたシリンジを用いてスラリーを移送した。２００ｍｌの$TiCl_4$を前触媒容器に加え、これを－５°Ｃに冷却した。$MgCl_2$－３．１ＥｔＯＨ／Ｉｓｏｐａｒ　Ｈのスラリーを～０°Ｃに冷却したが、シリンジ針で移送するには濃すぎたため、１／８”のプラスチック管材料を用いて、$MgCl_2$－３．１ＥｔＯＨ／Ｉｓｏｐａｒ　Ｈのスラリーを滴下する態様で前触媒容器に移した。この触媒は、バルク（５６．１ｋｇ　ＰＰ／ｇ－ｃａｔ．ｈｒ．）および気相（３２．２ｋｇ　ＰＰ／ｇ－cat．ｈｒ．）の重合条件では非常に良好な活性を示した。最終的な触媒の色は、黄色から淡黄色であった。

【００７７】

触媒１０７４０：この例では、触媒１０３で用いられた同じモル比に従った。Ｉｓｏｐａｒ　Ｈをヘプタンと置換えたことが相違点として挙げられる。前触媒反応器に２００ｍ

ｌのＴｉＣｌ$_4$および９０ｍｌのヘプタンを投入し、次いで－３°Ｃに冷却した。ヘプタンは反応媒体の粘性を低下させるのに用いられた。４０グラムの４０ミクロンＭｇＣｌ$_2$－３．１ＥｔＯＨを、撹拌されたＴｉＣｌ$_4$／ヘプタン混合物にゆっくりと加えた。撹拌機モータ上の電流引き込みを監視するためにアンプメータを並べて設置した。最初のアンプ読取値は０．０２６であった。すべてのＭｇＣｌ$_2$－３．１ＥｔＯＨが加えられる時までに、反応混合物温度が－３°Ｃ～－１°Ｃへと２°Ｃ上昇し、モータアンプは、反応媒体が濃いために、０．０２６から０．０３４まで上昇した。反応器ジャケット設定点温度が－５°Ｃ～０°Ｃ、次いで５°Ｃ、さらには１０°Ｃまで上昇すると、撹拌機アンプがまず０．０３８、さらには０．０３９まで上昇し、次いで０．０２９に低下した。この触媒は、触媒１０３よりもさらに高い活性をもたらした。最終的な触媒の色は黄色であった。

【００７８】

【表２】

表2
本発明の触媒を生成するためのパラメータの変化

| 触媒 | 担持体サイズ(μ) | $TiCl_4/MgCl_2$比 | 第1の成分スラリー媒体および温度 | 第2の(追加された)成分、および時間および温度 | $TiCl_4$/EtOH比 | 保持時間(分) | DBP/$MgCl_2$比 | 保持(分) | 観察結果 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 56 | 90 | 20 | $MgCl_2$ エチルベンゼン | $TiCl_4$ 20分 | 6.2 | 30 | D-n-BP 0.15 | 80 | 縁が十分には規定されず |
| 58 | 90 | 44 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 10秒 | 14 | 30 | D-n-BP 0.15 | 60 | |
| 61 | 90 | 44 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 9分 | 14 | 20 | D-n-BP 0.15 | 60 | いくつかの触媒粒子が破砕 |
| 63 | 90 | 44 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 7分 | 14 | 20 | D-n-BP 0.15 | 10 | ぶどう状の塊へと溶融 |
| 65 | 90 | 44 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 9分 | 14 | 20 | D-n-BP 0.12 | 90 | 塊およびぶどう状の塊はなく、破砕された数個の粒子があり、縁は滑らか |
| 67 | 90 | 44 | $MgCl_2$ エチルベンゼン (0° C) | $TiCl_4$ 10分 (0° C) | 14 | 20 | D-n-BP 0.12 | 10 | 不良 |
| 70 | 90 | 44 | $MgCl_2$ Isopar-H | $TiCl_4$ 29分 | 14 | 20 | D-n-BP 0.12 | 10 | |
| 73 | 90 | 44 | $MgCl_2$ Isopar-H | $TiCl_4$ 4分 (0° C) | 14 | 10 | D-n-BP 0.12 | 20 | 非常に良好、球状の粒子形状が維持 |
| 76 | 90 | 44 | $MgCl_2$ Isopar-H | $TiCl_4$ 12分 | 14 | 25 | D-i-BP 0.12 | 90 | 非常に良好、球状の粒子形状が維持 |
| 78 | 90 | 55 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 20分 (0° C) | 18 | 25 | D-n-BP 0.12 | 60 | 非常に良好、破砕された粒子ほとんどなし |
| 80 | 60 | 55 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 15分 (0° C) | 18 | 20 | D-n-BP 0.12 | 90 | 微粉はほとんどなく、球状の粒子がしばしば破砕 |

【００７９】

【表３】

表2
本発明の触媒を生成するためのパラメータの変化

| 触媒 | 担持体サイズ(μ) | $TiCl_4/MgCl_2$比 | 第1の成分スラリー媒体および温度 | 第2の(追加された)成分、および時間および温度 | $TiCl_4$/EtOH比 | 保持時間(分) | DBP/$MgCl_2$比 | 保持(分) | 観察結果 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 89 | 60 | 50 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 13分 (0° C) | 16 | 17 | D-n-BP 0.12 | 75 | いくつかの粒子が破砕、但し、大きく、PP微粉はほとんど生成されず |
| 91 | 60 | 50 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 12分 (0° C) | 16 | 20 | D-i-BP 0.12 | 55 | |
| 93 | 60 | 50 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 10分 (+10° C) | 16 | 30 | D-i-BP 0.12 | 40 | 適度な粒子破砕 |
| 95 | 60 | 50 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 16分 (-10° C) | 16 | 20 | D-i-BP 0.12 | 75 | すべての工程のうち粒子の破砕が最も少なかった |
| 97 | 60 | 50 | $MgCl_2$ Isopar-H | $TiCl_4$ 30分 (0° C) | 12 | 20 | D-n-BP 0.12 | 20 | 粒子形状は良好であったが、著しく破砕 |
| 101 | 60 | 50 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 11分 (0° C) | 13 | 20 | D-n-BP 0.12 | 60 | 破砕はほとんどなし |
| 105 | 60 | 50 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 31分 (0° C) | 18 | 20 | D-n-BP 0.11 | 60 | 工程101よりもわずかに良好な球形度であり、破砕はほとんどなし |
| 107 | 60 | 50 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 16分 (0° C) | 28 | 15 | D-i-BP 0.11 | 90 | 105に非常に類似 |
| 116 | 60 | 11 | $MgCl_2$ Isopar-H | $TiCl_4$ 15分 (0° C) | 3.6 | 60 | 0.12 | 80 | 粒子が適度に破砕 |

【００８０】

【表４】

表2
本発明の触媒を生成するためのパラメータの変化

| 触媒 | 担持体サイズ(μ) | $TiCl_4/MgCl_2$比 | 第1の成分スラリー媒体および温度 | 第2の(追加された)成分、および時間および温度 | $TiCl_4$/EtOH比 | 保持時間(分) | DBP/$MgCl_2$比 | 保持(分) | 観察結果 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 127 | 60 | 11 | $MgCl_2$ Isopar-H | $TiCl_4$ 44分 (0° C) | 3.5 | 20 | 0.12 | 90 | |
| 137 | 60 | 11 | $MgCl_2$ Isopar-H | $TiCl_4$ 90分 (0° C) | 3.5 | 20 | 0.12 | 90 | 非常に良好な形態構造 |
| 20 | 40 | 55 | $TiCl_4$ | $MgCl_2$ 36分 (0° C) | 15 | 14 | 0.12 | 60 | 非常に良好な形態構造 |
| 103 | 40 | 11 | $TiCl_4$ Isopar-H | $MgCl_2$ 40分 (0° C) | 4 | 12 | 0.12 | 60 | 良好な形態構造 |
| 10740 | 40 | 11 | $TiCl_4$ ヘプタン | $MgCl_2$ 170分 (0° C) | 4 | 13 | 0.12 | 60 | 良好な形態構造 |

【００８１】

比較のために、チーグラー・ナッタ触媒は、同じ４０ミクロン（比較触媒４０）、６０ミクロン（比較触媒６０）または９０ミクロン（比較触媒９０）の$MgCl_2 . xEtOH$担持体を用いて生成され、米国特許第４，８２９，０３４号および第５，１３７，８５

６号において開示されているのと同様の方法によって生成された。ソックレー抽出を行わず、前触媒を、二度、純$TiCl_4$を用いて２時間にわたり１０５°Ｃで処理し、ろ過し、ヘプタンで洗浄した。比較触媒４０は４０ミクロンの担持体を有していた。比較触媒６０は６０ミクロンの担持体を有していた。比較触媒９０は９０ミクロンの担持体を有していた。これらの比較例についてのパラメータを表３に示し、重合結果を表４および表５に示す。

【００８２】

【表５】

表3

| | 担持体サイズ (μm) | % Ti | % Mg | PSD ( 触媒 ) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | D10 | D50 | D90 |
| 比較触媒 90 | 90 | 2 | 19.3 | 51 | 78 | 109 |
| 比較触媒 60 | 60 | 1.8 | 20 | n.m | 55 | n.m |
| 比較触媒 40 | 40 | 1.8 | 20.6 | 19 | 32 | 45 |

【００８３】

重合テスト

バルク重合条件および気相重合条件の両方で触媒性能をテストした。バルク重合テストは、５リットルの反応器、１８００グラムのプロピレン、２．０ｍｌの０．１Ｍシクロヘキシル－メチル－ジメトキシシラン、７．０ｍｌの１．６Ｍトリエチルアルミニウム（ＴＥＡｌ）、および０．５グラムの水素を用いて行なわれた。これらは以下の順で反応器に投入された。水素を追加した後、ＴＥＡｌとシランとを予混合し、次いで、９００グラムのプロピレンを用いて反応器に流し込んだ。残りの９００グラムのプロピレンを用いて加えられた最後の成分は、～０．０２グラムの触媒であった。次いで、反応器を、通常２～３分以内に急速に７０°Ｃに加熱し、重合工程を、１時間にわたって進めた。プロピレンは、加熱プロセス全体を通じて液相に残っている。

【００８４】

ベンチスケール反応器は、気相重合にも対応し得る撹拌機を備えていた。気相条件下では、追加順序は同じであったが、プロピレン投入量は、～２００グラムにまで低減される。同様に、ＴＥＡｌおよびシランの投入は、バルク工程の１／３から１／２低減され、水素は、バルク工程の１／５から１／１０低減された。触媒は、４０°Ｃで注入され、反応器は、１０分間にわたり７５°Ｃまで加熱されるようプログラムされた。気相条件は、システム内へのプロピレンの投入を制御することによって維持された。システムが最終温度にまで加熱されると、プロピレンを追加したが、このときの追加ペースは、反応器容器内を、プロピレンが常に気相に残るような圧力に設定することを確実にするようなものであった。気相条件を確保するために、気体のプロピレンを加えつつ、反応器圧力を、７５°Ｃで４００ｐｓｉｇで維持した。但し、質量流量計は要求に応じたものとする。

【００８５】

さまざまな触媒を用いて生成されたポリプロピレンポリマーの物理的特性は、以下に記載されるテストを用いて決定された。テストにより得られた結果を表６および表７に要約する。

【００８６】

活性

この研究全体にわたって報告された活性の結果は、１時間にわたる重合のためにグラム単位で反応器に投入された触媒の重量で割られたグラム単位のポリマー収率に基づいている。発明者は、比較触媒と比べて本発明の触媒中に同伴している残留溶媒のせいで失われた活性について原因を明らかにする必要はないと判断した。というのも、同じ担持体を用いて触媒が作成されたために予想され得るように、同伴した量が実質的に同じであったからである。

【００８７】

この明細書全体にわたって報告された活性は、同伴した溶媒に合わせて調整するものではない。このように、活性は、ポリマーのグラム／触媒＋溶媒のグラムに基づいている。乾燥した触媒のみに基づいて活性を判断するために、いくつかの触媒に対して熱重量分析（ＴＧＡ：Thermal Gravimetric Analysis）を行なった。ＴＧＡは、ティーエー・インスツルメント（ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ）社のＳＤＴ　Ｑ６００に、～１０ミリグラムの触媒を配置することによって行なわれた。温度を１０．０°Ｃ／分の割合で３００°Ｃにまで上げた。そして、触媒の重量を、上昇する温度の関数として連続的に記録した。０から１９０Ｃまでの重量損失は残留溶媒の損失に相当する。

【００８８】

キシレン可溶物（ｗｔ％　ＸＳ）

キシレン可溶物は、当該産業界において周知であるヴィスコテック（Ｖｉｓｃｏｔｅｋ）社のフロー・インジェクタ・ポリマー分析（ＦＩＰＡ：Flow Injector Polymer Analysis）技術を用いて測定された。Ｖｉｓｃｏｔｅｋ社が公開した「ポリプロピレンおよびインパクトコポリマーのキシレン可溶性判定のためのＦｌＰＡ（FlPA for xylene soluble determination of polypropylene and impact copolymers）」と題される論文（Ｖｉｓｃｏｔｅｋ社のウェブサイトhttp://www.viscotek.com/applications.aspxから得ることができる）に記載されるとおり、Ｖｉｓｃｏｔｅｋ社のＦＩＰＡ方法では、０．３％～２０％のキシレン可溶物の範囲にわたりＡＳＴＭ法のＤ５４９２－０６（ＩＳＯ１６１５２と等量）との０．９９４ｒ$^2$相関性が示される。したがって、当業者であれば、Ｖｉｓｃｏｔｅｋ社のＦＩＰＡ法またはＡＳＴＭ法のＤ５４９２－０６を用いて、本発明の結果を再現することができただろう。ポリプロピレン中のキシレン可溶物の重量パーセントはポリプロピレンの立体規則性を示すものであり、ｗｔ％　ＸＳが高ければ高いほど、触媒の立体規則性は不良なものとなる。

【００８９】

メルトフローレート（ＭＦＲ）測定

メルトフローレートの効果をＡＳＴＭ法のＤ１２３８－０４を用いて測定した。５グラムのポリマーのサンプルごとに、０．２グラムの安定化パッケージを加えた。付加的なパッケージは、５０重量％のＩｒｇａｎｏｘ　１０１０および５０重量％のＩｒｇａｆｏｓ　１６８からなる。ポリマーがテスト中に数分間にわたって２３０°Ｃで空気に晒されるので、このパッケージを加えることによってポリマーの熱分解および酸化分解が抑制される。メルトフローレートにより、ポリマーの分子量および水素反応に関する情報が提供される。ＭＦＲが高ければ高いほど、ポリオレフィンを生成した触媒の水素反応率が高くなる。同様に、ＭＦＲが高ければ高いほど、ポリマーの分子量が低くなる。

【００９０】

粒径分析

ポリマー粒径分布を２つの段落で決定した。まず、２３８０ミクロンを上回るポリマー粒子の通過を防ぐプレスクリーンが、モールヴァン・マスタサイザ（Malvern Mastersizer）の供給トレーに搭載されているので、１０グラムの各サンプルは、２０００ミクロンの篩を通じて予めスクリーニングされ、２０００ミクロンを上回る材料の重量％が記録された。次いで、２０００ミクロンの篩を通過した残りの材料を、Malvern Mastersizerによって分析した。１９０ミクロンよりも小さなこの材料の体積百分率が、ポリマー中の微粉を示すものと判断された。触媒中の１９０ミクロン未満の微粉は避けるよう求められている。というのも、このサイズの微粉では、触媒を用いて生成されたポリプロピレン－ポ

リエチレン・コポリマーに投入することのできるエチレン含有量が著しく低下するからである。しかしながら、本発明のほとんどすべての場合には、１９０ミクロンよりも小さな測定可能な微粉が存在していなかったので、発明者はまた、単に比較の目的で４１０ミクロン未満の粒径を測定した。加えて、＞２０００ミクロン径の粒子が除去された後に残留する粒子について、中央値分布（Ｄ５０）が決定された。

【００９１】

顕微鏡写真

$MgCl_2$－ｘＥｔＯＨ担持材料、触媒および選択されたポリマーサンプルの顕微鏡写真は、ダイアグノスティック・インスツルメント（Ｄｉａｇｎｏｓｉｔｃ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ）社のＳｐｏｔ　Ａｄｖａｎｃｅｄソフトウェア（ウインドウズ（登録商標）用バージョン３．５．９．１）を用いて、Ｄｉａｇｎｏｓｉｔｃ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ社のＭｏｄｅｌ４．２のカメラを搭載したＯｌｙｍｐｕｓ　ＳＺＸ１２顕微鏡を用いて撮影された。図３および図４は、$MgCl_2$－ｘＥｔＯＨ担持材料と、比較用のチーグラー・ナッタ触媒とともに完成した触媒とについての、１００倍の倍率の顕微鏡写真を示す。図５は、この発明の触媒およびプロセスによって生成されたポリマーの典型的な球形の１１．２倍の倍率での顕微鏡写真を示す。表２は、触媒についての性質に関する形態構造観察結果を含む。破砕した、ブドウ状などの用語の例をこれらの図において例示する。

【００９２】

重合テストに基づいた触媒活性

表４および表５は、上述のこの発明の触媒で得られたバルク相重合および気相重合の結果をそれぞれまとめたものである。比較触媒の結果を表の下部に示す。

【００９３】

【表６】

表4－バルク相重合結果

| 触媒 | 活性 (KgPP/g-cat.) | MFR | Wt%XS | %>2000 | %<190 | %<410 | D50(μm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 56 | 66.5 | 11.9 | 2.46 | 57.4 | 2.31 | -- | 1420 |
| 61 | 71.1 | 13.4 | 1.76 | 48.6 | 0 | -- | 1545 |
| 63 | 76.0 | 18.1 | 1.86 | 65.2 | 0 | -- | 1585 |
| 65 | 79.3 | 16.5 | 2.21 | 52.9 | 0 | -- | 1620 |
| 67 | 61.5 | 22.1 | 3.33 | 58.9 | 0 | -- | 1523 |
| 73 | 53.8 | 20 | 4.83 | 33.9 | 0 | -- | 1618 |
| 76 | 61.5 | 23 | 5.34 | 41.0 | 0.35 | -- | 1497 |
| 78 | 65.4 | 17.6 | 3.74 | 47.0 | 0 | -- | 1509 |
| 80 | 50.8 | 19.7 | 3.03 | 23.3 | 0 | 2.31 | 1189 |
| 89 | 73.3 | 14.7 | 2.32 | 58.3 | 0 | 0.09 | 1585 |
| 91 | 60.0 | 21.1 | 2.3 | 23.0 | 0 | 0.18 | 1482 |
| 93 | 62.3 | 16.2 | 2.07 | 42.3 | 0 | 0.15 | 1555 |
| 95 | 62.0 | 22.3 | 2.35 | 40.0 | 0 | 0.06 | 1552 |
| 97 | 60.0 | 19 | 2.52 | 20.0 | 0 | 0.48 | 1495 |
| 101 | 78.2 | 17.4 | 1.85 | 58.9 | 0 | 0.19 | 1489 |
| 105 | 77.3 | 17.0 | 2.02 | 57.0 | 0 | 0.04 | 1584 |
| 107 | 56.7 | 24.6 | 2.28 | 45.7 | 0 | 0.49 | 1449 |
| 116 | 57.3 | 15.9 | 2.94 | 31.3 | 0.67 | 2.62 | 1417 |
| 137 | 62.7 | 16.5 | 1.38 | 59.5 | 0 | 0.07 | 1618 |
| 20 | 50.1 | 18.5 | 1.90 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 1675 |
| 103 | 56.1 | 18.3 | n.m. | 4.4 | 0.0 | 0.01 | 1587 |
| 10740 | 64.1 | 16.7 | n.m. | 1.9 | 0.0 | 0.1 | 1488 |
| 90μの本発明の触媒についての平均結果 | 66.9 | 17.8 | 3.19 | 50.61 | 0.33 | --- | 1540 |
| 比較触媒90 | 45.0 | 10.5 | 2.46 | 87.0 | 0 | --- | 1785 |
| 60μの本発明の触媒についての平均結果 | 63.7 | 18.6 | 2.28 | 41.75 | 0.06 | 0.61 | 1492 |
| 比較触媒60 | 43.5 | 10.2 | 1.79 | 56.0 | 0 | 0 | 1723 |
| 40μの本発明の触媒についての平均結果 | 56.8 | 17.8 | n.m | 2.43 | 0 | 0.05 | 1583 |
| 比較触媒40 | 44.1 | 12.4 | 1.98 | 0.90 | 0 | 0 | 1696 |

【００９４】

【表７】

表５－気相重合結果

| 触媒 | 活性 (KgPP/g-cat.) | MFR | Wt%XS | %>2000 | %<190 | %<410 | D50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 56 | 23.9 | 8.7 | 1.58 | 58.7 | 4.45 | -- | 1350 |
| 61 | 34.4 | 9.1 | 1.65 | 33.7 | 0.46 | -- | 1456 |
| 63 | 38.9 | 9.6 | 1.63 | 55.1 | 0 | -- | 1437 |
| 65 | 40.0 | 9.5 | 1.56 | 39.2 | 0 | -- | 1493 |
| 67 | 30.0 | 14.6 | 1.78 | 39.4 | 0.52 | -- | 1479 |
| 73 | 25.0 | 12.6 | 2.83 | 13.2 | 0 | -- | 1463 |
| 76 | 27.5 | 9.42 | 3.71 | 26.0 | 0.28 | -- | 1458 |
| 78 | 32.5 | 13.4 | 1.32 | 73.3 | 0 | -- | 1528 |
| 80 | 20.0 | 19.6 | 1.92 | 17.0 | 0 | 0.23 | 1411 |
| 89 | 36.5 | 11.0 | 1.44 | 38.7 | 0 | 0.25 | 1528 |
| 91 | 27.5 | 12.1 | 1.37 | 12.3 | 0.38 | 1.19 | 1376 |
| 93 | 34.5 | 10.3 | 1.78 | 17.5 | 0.56 | 1.41 | 1436 |
| 95 | 29.0 | 12.4 | 1.49 | 16.2 | 0 | 0.43 | 1466 |
| 97 | 25.0 | 14.1 | 1.98 | 10.7 | 0 | 0.80 | 1339 |
| 101 | 34.0 | 11.0 | 1.27 | 47.8 | 0 | 0.02 | 1629 |
| 105 | 40.0 | 12.8 | 1.37 | 51.6 | 0 | 0.03 | 1662 |
| 107 | 27.5 | 12.8 | 1.34 | 30.0 | 0 | 0.21 | 1537 |
| 116 | 29.2 | 8.3 | 1.76 | 12.1 | 0 | 1.08 | 1374 |
| 137 | 31.1 | 12.1 | 1.13 | 18.3 | 0 | 0.04 | 1673 |
| 20 | 28.7 | 12.2 | 2.4 | 1.0 | 0 | 0.01 | 1434 |
| 103 | 32.2 | 9.4 | n.m. | 0.23 | 0 | 0.23 | 1298 |
| 107 | 29.9 | 11.3 | n.m. | 0.49 | 0 | 0.03 | 1369 |
| 90μの本発明の触媒についての平均結果 | 31.5 | 10.9 | 2.01 | 42.33 | 0.71 | --- | 1458 |
| 比較触媒90 | 27.1 | 7.1 | 1.47 | 74.4 | 0 | --- | 1727 |
| 60μの本発明の触媒についての平均結果 | 30.4 | 12.4 | 1.53 | 24.75 | 0.085 | 0.52 | 1494 |
| 比較触媒60 | 25.7 | 7.13 | 1.32 | 21.8 | 0.21 | 0.72 | 1640 |
| 40μの本発明の触媒についての平均結果 | 30.3 | 11.0 | n.m | 0.57 | 0 | 0.09 | 1367 |
| 比較触媒40 | 24.1 | 8.1 | 1.42 | 0.28 | 0 | 0.8 | 1326 |

【００９５】

表４および表５に要約されるように、バルク重合条件下では、この発明の例示的な触媒は、比較触媒よりも著しくかつ予想外に高い活性を示した。

【００９６】

表６は、バルク活性順位を気相中で得られた順位と比較したものである。概して、順位に変化はなかった。バルク中の最も活性的な触媒（８９、１０１および１０５）は、気相における４つの最も活性的な触媒のうちの３つに該当した。このことは、広範囲の重合条件に対する本発明の触媒の優れた安定性を示している。

【００９７】

【表８】

表6
バルク相活性対気相活性（60ミクロン担持体）

| 触媒 | バルク相活性 (Kg PP/g-cat) | 気相活性 (Kg PP/g-cat.) |
|---|---|---|
| 89 | 73.3 | 36.5 |
| 101 | 78.2 | 34.0 |
| 105 | 77.3 | 40.0 |
| 91 | 60.0 | 27.5 |
| 93 | 62.3 | 34.5 |
| 95 | 62.0 | 29.0 |
| 97 | 60.0 | 25.0 |
| 137 | 62.7 | 31.1 |
| 80 | 50.8 | 20.0 |
| 107 | 56.7 | 27.5 |
| 116 | 57.3 | 29.2 |
| 比較触媒60 | 43.5 | 25.7 |

【００９８】

通常、当業者であれば、本発明の触媒によって実証される活性の著しい増加とともに微粉（１９０μｍ未満の粒子）の著しい増加を予想するだろう。しかしながら、表７は、これが本発明の触媒については見出されないことを実証している。表７は、バルク条件下でテストされたとおり、３つの最も活性的な触媒からのバルク相ポリマーおよび気相ポリマーの両方についての粒径分布データを含んでいる。

【００９９】

【表９】

表7
最も活性的な触媒の粒径分布データ

| 触媒 | 活性 | %>2000μm | %<190μm | %<410μm | D50 (μm) |
|---|---|---|---|---|---|
| バルク重合 | | | | | |
| 89 | 73.3k | 58.3% | 0.00% | 0.09% | 1585 |
| 101 | 78.2k | 58.9% | 0.00% | .019% | 1489 |
| 105 | 77.3k | 57.0% | 0.00% | 0.04% | 1584 |
| 比較触媒60 | 43.5k | 56.0% | 0.00% | 0.00% | 1723 |
| 気相重合 | | | | | |
| 89 | 36.5k | 38.7% | 0.00% | 0.25% | 1528 |
| 101 | 34.0k | 47.8% | 0.00% | 0.02% | 1629 |
| 105 | 40.0k | 51.6% | 0.00% | 0.03% | 1662 |
| 比較触媒60 | 25.7k | 21.8% | 0.21% | 0.72% | 1640 |

【０１００】

予想に反して、バルク相テストでは、表７の３列目に示されるとおり、最も活性的な本発明の触媒が実際には比較触媒６０よりも大量の大きなポリオレフィン粒子（＞２０００

μｍ）を生成する傾向があった。しかしながら、最も活性的な本発明の触媒では、＜１９０μｍの微粉が生成されなかった。この限定を＜４１０μｍの粒子にまでさらに拡大すると、本発明の触媒では、付加的な小さなポリオレフィン粒子はほとんど生成されなかった。さらに印象的なことには、気相テストにおいては、最も活性的な触媒では、規定どおりに、大きなポリオレフィン粒子（＞２０００μｍ）の量が２倍にされる一方で、実際には（比較触媒の＜１９０μｍ微粉の増加と比べて）＜１９０μｍの微粉は生成されなかった。同様に、気相中では、３つの最も活性的な触媒では、比較触媒６０によって生成される量の１／３以下、しばしば１／２０未満である＜４１０μｍのいくつかの小さな粒子が生成された。

【０１０１】

通常、当業者であれば、チーグラー・ナッタ触媒を用いた場合、ポリオレフィン形態構造が触媒形態構造に従うものと予想する。すなわち、生成される触媒粒子で破砕されるものが多ければ多いほど、最終ポリオレフィン生成物における微粉および小さな粒子の予想発生率が高くなる。驚くべきことに、この関係は本発明の触媒には該当しなかった。表２に示される観察された形態構造結果と、表４および表５に実証されるとおりに生成された微粉の量との間に相関関係はない。

【０１０２】

この明細書中の教示に基づいて当業者によって理解されるように、添付の特許請求の範囲に規定される範囲から逸脱することなく、本発明の上述および他の実施形態に対して多数の変更および変形が実施可能である。したがって、好ましい実施形態についてのこの詳細な説明は、限定としてではなく例示的なものと理解されるべきである。

【図１】

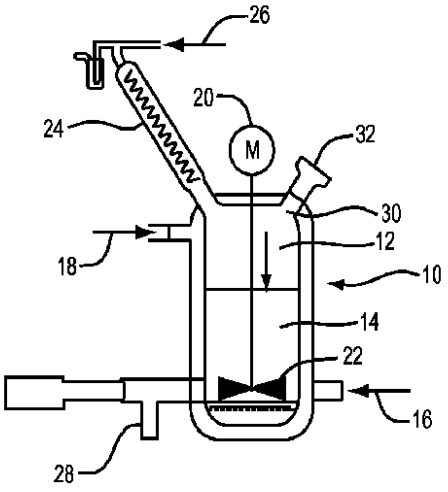



FIG. 1

【図２】

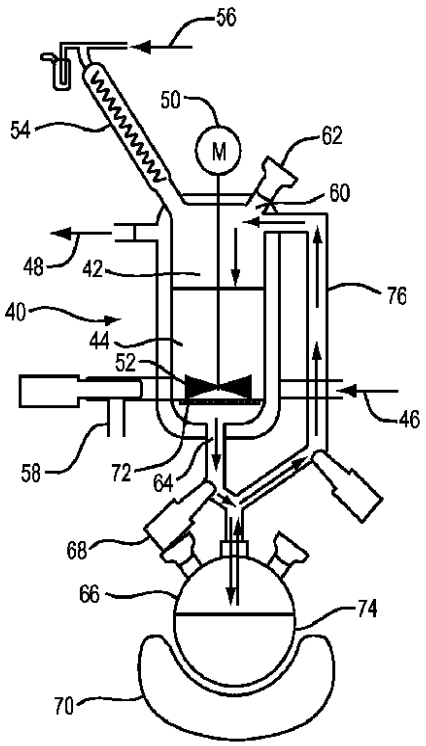
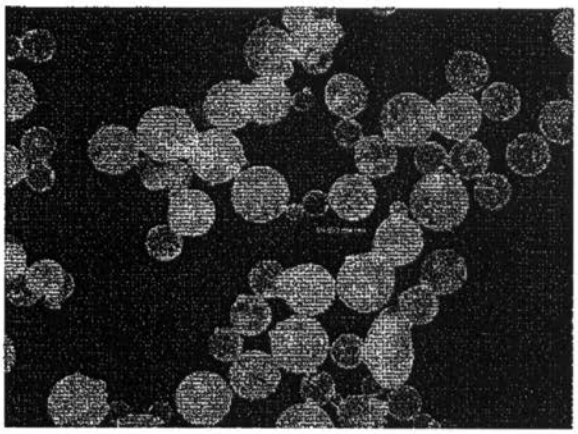



FIG. 2

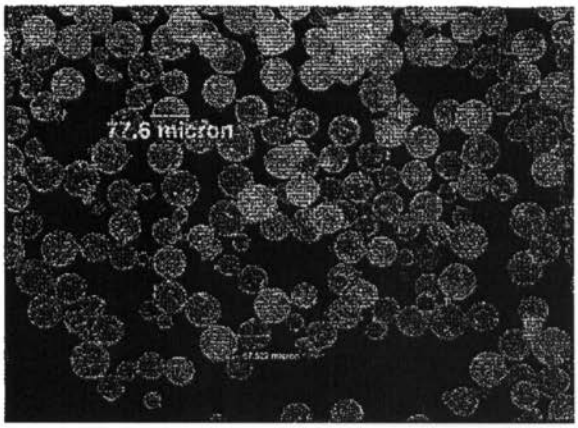
【図３】

Figure 3：100倍の倍率での$MgCl_2$－xEtOHの顕微鏡写真

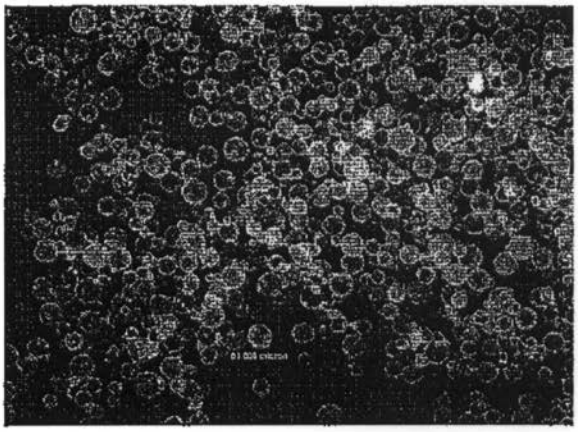
90ミクロンの$MgCl_2$-3.2EtOH 担持体



60ミクロンの$MgCl_2$-3.1EtOH 担持体




40ミクロンの$MgCl_2$-3.1EtOH 担持体



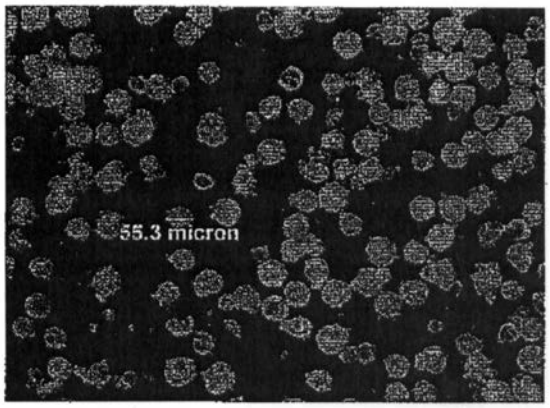
【図４－１】

**Figure 4:** 100倍の倍率での本発明の触媒および比較触媒の顕微鏡写真

触媒 78

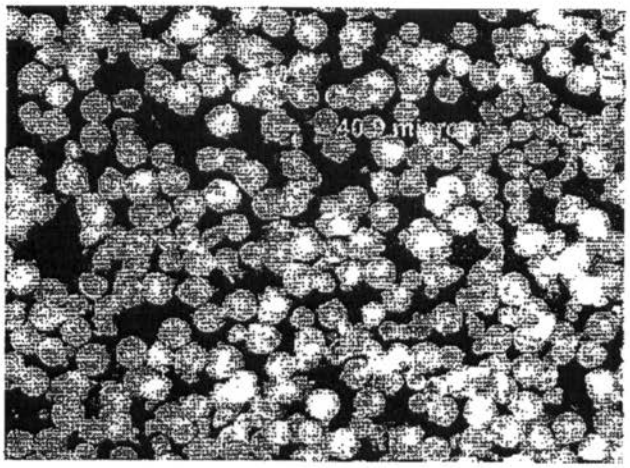



触媒 95

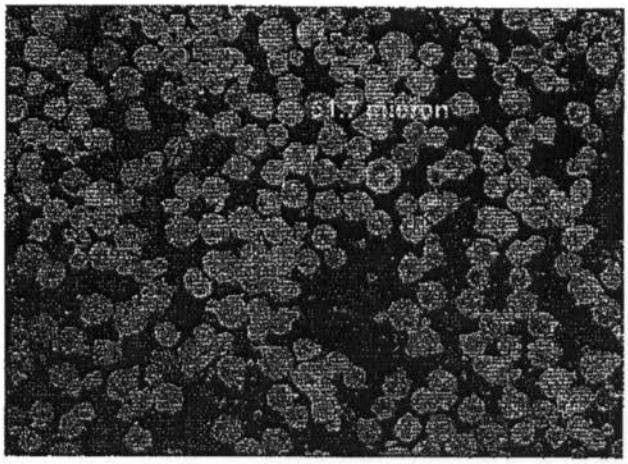


【図４－２】

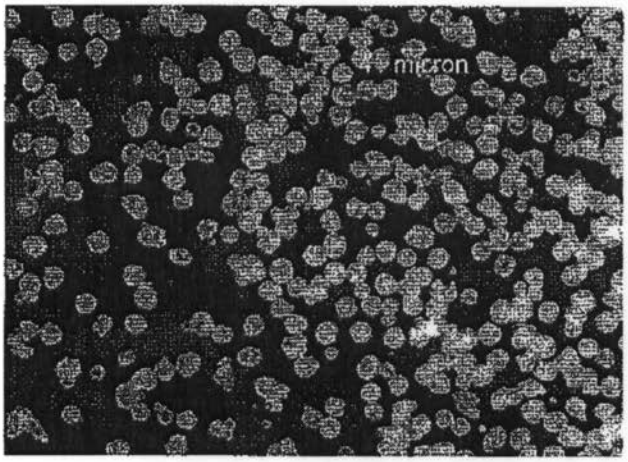
触媒105




触媒107

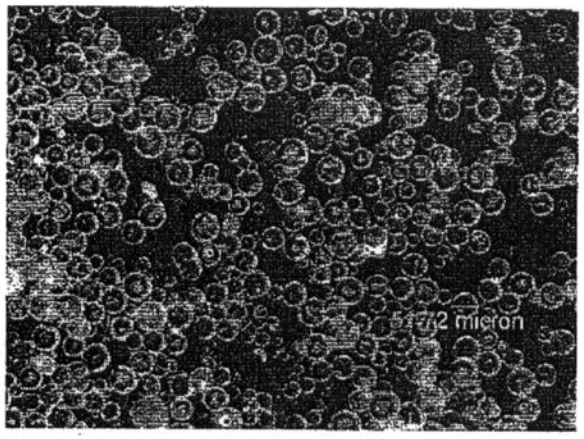



触媒20

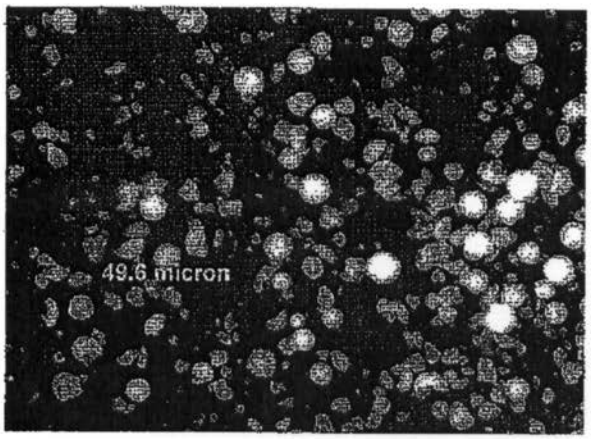


【図４－３】

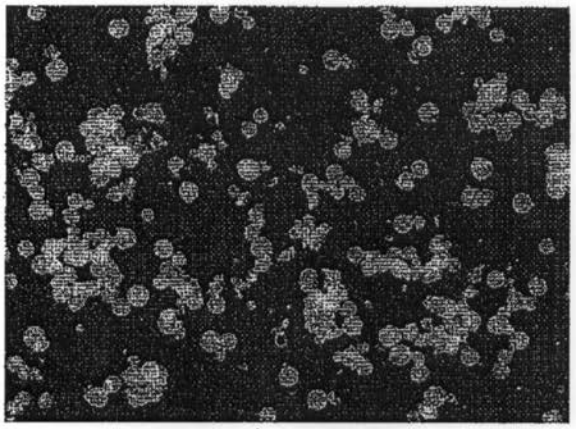
触媒137




比較触媒60



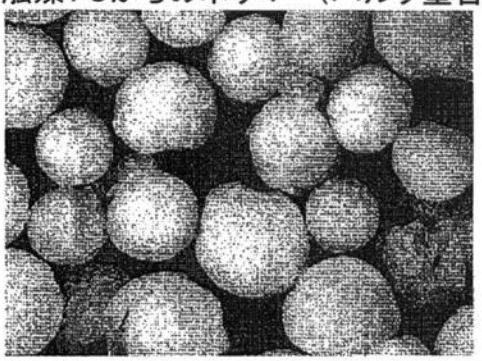

比較触媒40



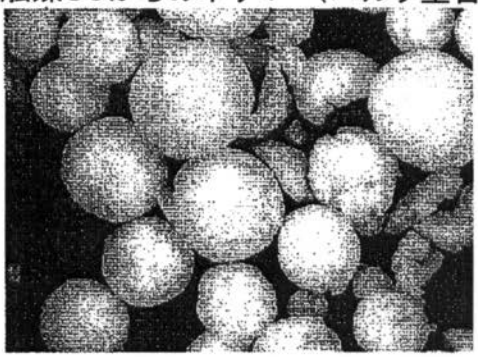
【図５－１】

Figure 5: １１．２倍の倍率での本発明の触媒および比較触媒を用いたポリマーの顕微鏡写真

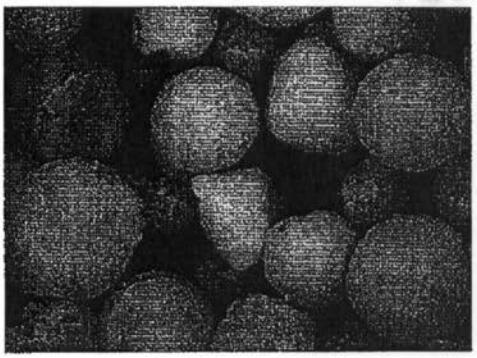
触媒７３からのポリマー（バルク重合）



触媒８９からのポリマー（バルク重合）

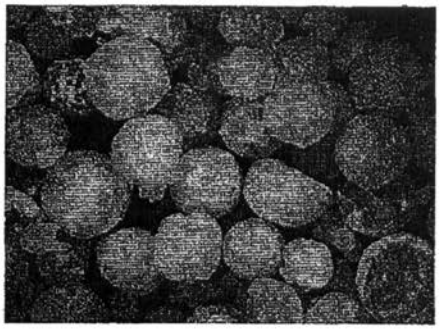


触媒９５からのポリマー（バルク重合）

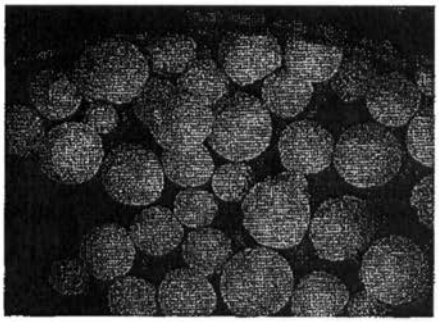


【図５－２】

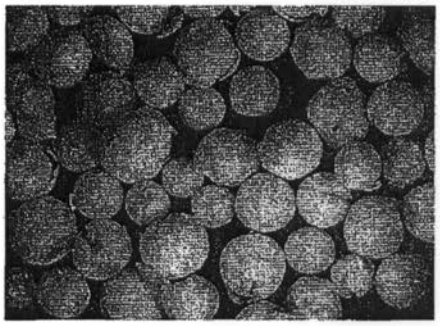
触媒93からのポリマー（バルク重合）



触媒95からのポリマー（気相重合）

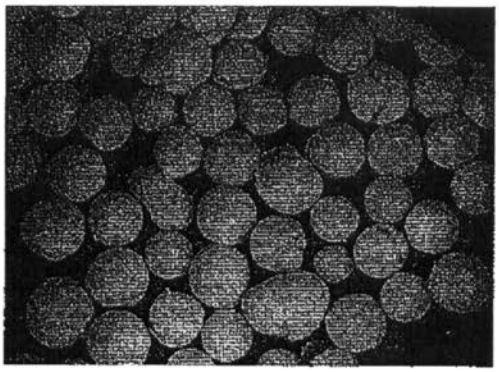


触媒73からのポリマー（気相重合）

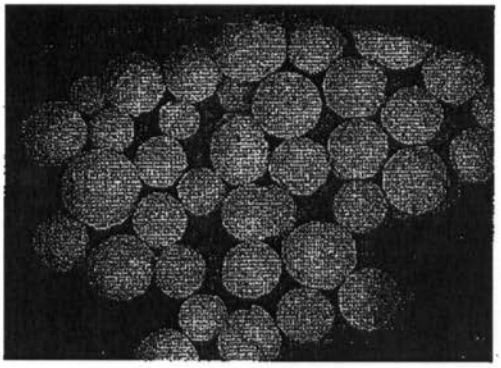


【図５－３】

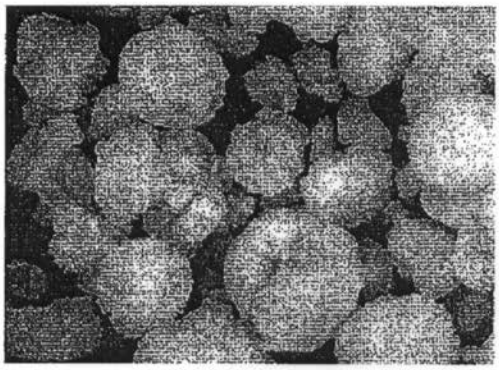
触媒103からのポリマー（気相重合）



触媒20からのポリマー（気相重合）

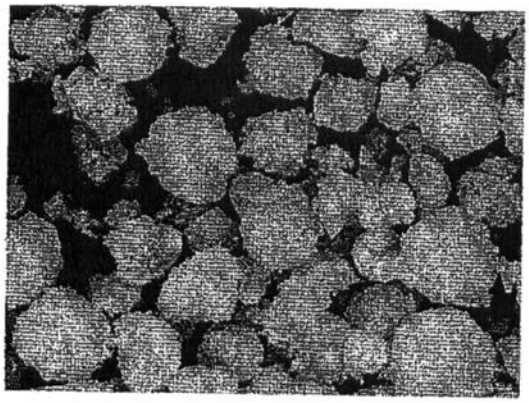


比較触媒60からのポリマー（バルク重合）



【図５－４】

比較触媒40からのポリマー（バルク重合）



フロントページの続き

(72)発明者　ジョンソン，ケネス・ダブリュ
アメリカ合衆国、４５０６９　オハイオ州、ウェスト・チェスター、デザート・スプリングス・コート、７３８６
(72)発明者　ビンター，アンドレアス
ドイツ、６７２７１　ノイライニンゲン、アン・デン・ブルンネンゲルテン、３
(72)発明者　ラングハウザー，フランツ
ドイツ、６７１５２　ルパーツベルク、ハーグベーク、１８

審査官　松本　淳

(56)参考文献　特表２００１－５０４１５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１８０９０３（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５０５２２７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１１９２０８（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５３６５９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１９４６４２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００６／００４６９２７（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ　４／６０－　４／７０
Ｃ０８Ｆ　６／００－２４６／００
Ｃ０８Ｆ３０１／００