

(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2006-523730

(P2006-523730A)

(43) 公表日 平成18年10月19日(2006. 10. 19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 4/02 (2006.01)</b>	C O 8 F 4/02	4 J O 1 5
<b>C08F 4/658 (2006.01)</b>	C O 8 F 4/658	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2006-501450 (P2006-501450) (86) (22) 出願日 平成16年2月17日 (2004. 2. 17) (85) 翻訳文提出日 平成17年10月14日 (2005. 10. 14) (86) 国際出願番号 PCT/CN2004/000126 (87) 国際公開番号 W02004/074329 (87) 国際公開日 平成16年9月2日 (2004. 9. 2) (31) 優先権主張番号 03105214.2 (32) 優先日 平成15年2月24日 (2003. 2. 24) (33) 優先権主張国 中国 (CN) (31) 優先権主張番号 03153662.X (32) 優先日 平成15年8月20日 (2003. 8. 20) (33) 優先権主張国 中国 (CN)	(71) 出願人 505317241 ゾンクォーシーヨーファークォングーフェ ンヨーシェングォンス 中国石油化工股▲分▼有限公司 中華人民共和国 ページンシ ツアウヤン チェイ フェシンドンチエジャー 6ハオ (71) 出願人 306014884 ゾンクォーシーヨーファークォングーフェ ンヨーシェングォンス ページンファーク ォン イエンチョオユエン 中華人民共和国 ページンシ ツアウヤン チェイ ペーシャンファンドンルー 14 ハオ (74) 代理人 100078732 弁理士 大谷 保 最終頁に続く
---	---

(54) 【発明の名称】 プロピレン重合用触媒の複合担体、これを含む触媒成分及び触媒

## (57) 【要約】

本発明は、ハロゲン化マグネシウムと一以上の電子供与化合物とを接触して溶液とし、次いで、該溶液と平均粒子径が10ミクロン未満のシリカ物質を混合して混合物とし、該混合物を噴霧乾燥方法を用いて乾燥することにより得られる球状粒子である複合担体を提供する。本発明はまた、該複合担体を含む触媒成分を提供する。

プロピレンの重合に該複合担体を触媒成分として用いると、本発明の触媒は高活性かつ高立体規則性を示し、かつ、エチレン含有量の高い耐衝撃性のエチレン-プロピレン共重合体を製造するために使用することができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ハロゲン化マグネシウム及び平均粒子径が 10 ミクロン未満のシリカ物質を含有するプロピレン重合用触媒の複合担体。

## 【請求項 2】

平均粒子径が 5 ミクロン未満のシリカ物質である特許請求の範囲 1 に記載の複合担体。

## 【請求項 3】

平均粒子径が 1 ミクロン未満のシリカ物質である特許請求の範囲 1 に記載の複合担体。

## 【請求項 4】

ハロゲン化マグネシウムと 1 以上の電子供与化合物とを接触させて溶液を形成した後、  
該溶液と平均粒子径が 10 ミクロン未満のシリカ物質とを混合して混合物をつくり、次いで、噴霧乾燥方法により該混合物を乾燥して得られる球状粒子であるプロピレン重合用触媒の複合担体。

## 【請求項 5】

シリカ物質の平均粒子径が 5 ミクロン未満である特許請求の範囲 4 に記載の複合担体。

## 【請求項 6】

シリカ物質の平均粒子径が 1 ミクロン未満である特許請求の範囲 5 に記載の複合担体。

## 【請求項 7】

球状粒子の平均粒子径が 5 ~ 60 ミクロンである特許請求の範囲 4 に記載の複合担体。

## 【請求項 8】

球状粒子の平均粒子径が 10 ~ 40 ミクロンである、特許請求の範囲 7 に記載の複合担体。

## 【請求項 9】

複合担体の調製中に用いる電子供与化合物が、場合によりハロゲン化された脂肪族又は芳香族アルコール、脂肪族エテル、環状エテル、場合によりハロゲン化された脂肪族アルキレンオキシド、脂肪族ケトン、脂肪族又は芳香族カルボン酸のアルキルエステル、リン酸又は亜リン酸のヒドロカルビル又はハロヒドロカルビルエステル、及びこれらの混合物からなる群から選択される特許請求の範囲 4 に記載の複合担体。

## 【請求項 10】

電子供与化合物が場合によりハロゲン化された炭素数 1 ~ 8 の脂肪族アルコール及び場合によりハロゲン化された炭素数 7 ~ 10 の芳香族アルコールの少なくとも一つを含む系である特許請求の範囲 9 に記載の複合担体。

## 【請求項 11】

電子供与化合物が、場合によりハロゲン化された炭素数 1 ~ 8 の脂肪族アルコール及び場合によりハロゲン化された炭素数 7 ~ 10 の芳香族アルコール、又は該アルコールと炭素数 1 ~ 6 の脂肪族エテル、炭素数 3 ~ 5 の環状エテル又は脂肪族もしくは芳香族カルボン酸の炭素数 1 ~ 6 のアルキルエステルとの混合物の少なくとも一つである特許請求の範囲 10 に記載の複合担体。

## 【請求項 12】

ハロゲン化マグネシウムに対する複合担体調製中に用いる電子供与化合物のモル比が、  
3 : 1 ~ 50 : 1 の範囲である特許請求の範囲 4 に記載の複合担体。

## 【請求項 13】

塩化マグネシウムと、脂肪族アルコール及び場合により脂肪族エテル、環状エテル又は脂肪族もしくは芳香族カルボン酸のアルキルエステルからなる電子供与体系とを接触させて溶液とし、次いで、該溶液を平均粒子径が 1 ミクロン未満のシリカ物質と混合して混合物とし、該混合物を噴霧乾燥方法により該混合物を乾燥して得られる球状粒子である、プロピレン重合用触媒の複合担体。

## 【請求項 14】

塩化マグネシウムに対する脂肪族アルコールのモル比が 3 : 1 ~ 50 : 1 の範囲、及び塩化マグネシウムに対する、脂肪族エテル、環状エテル又は脂肪族もしくは芳香族カ

10

20

30

40

50

ルボン酸のアルキルエステルのモル比が 0 : 1 ~ 20 : 1 の範囲である特許請求の範囲 13 に記載の複合担体。

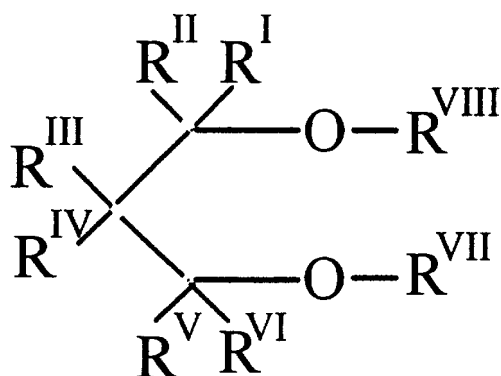
【請求項 15】

特許請求の範囲 1 ~ 14 のいずれかに記載の複合担体と、式  $Ti(OR^2)_{4-m}X_m$  (式中、 $R^2$  基は同一又は異なり、炭素数 1 ~ 14 の脂肪鎖族ヒドロカルビルであり、 $X$  は F, Cl, Br 及びそれらの混合物からなる群から選択され、 $m$  は 1 ~ 4 の整数) で表されるチタン化合物との反応生成物を含み、該複合担体と該チタン化合物との間の反応の前、途中又は反応の後に、内部電子供与化合物を用いて該複合担体进行处理するプロピレン重合用の触媒成分。

【請求項 16】

内部電子供与化合物が脂肪族ポリカルボン酸のエステル、芳香族カルボン酸のエステル及び一般式 (I) の 1, 3 - ジエ - テル化合物からなる群から選択される特許請求の範囲 15 に記載のプロピレン重合用の触媒成分。

【化 1】



(I)

(式中、 $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 、 $R^V$  及び  $R^{VI}$  は同一又は異なり、水素、ハロゲン、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 6 ~ 20 のアリール基、場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基からなる群から選択され、 $R^{VII}$  及び  $R^{VIII}$  は同一又は異なり、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 6 ~ 20 のアリール基、場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基及びそれらの混合物からなる群から選択され、 $R^I \sim R^{VI}$  基は相互に結合して環を形成することができる。)

【請求項 17】

内部電子供与化合物がフタル酸エステル、マロン酸エステル、コハク酸エステル、グルタル酸エステル、ピバリン酸エステル及び炭酸エステルからなる群から選択される一つ以上である特許請求の範囲 16 に記載のプロピレン重合用触媒成分。

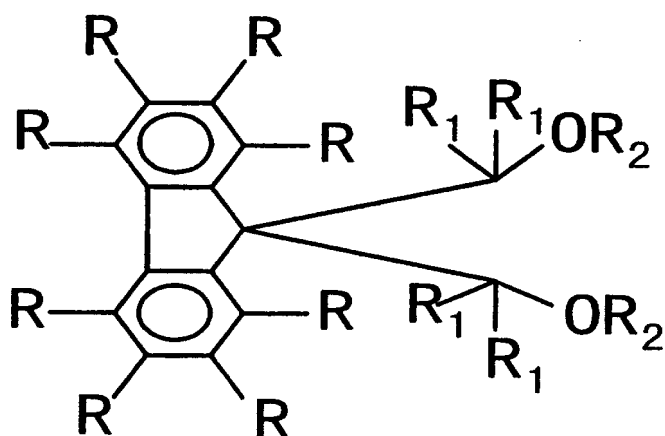
【請求項 18】

一般式 (I) の 1, 3 - ジエ - テル化合物において、 $R^{III}$  及び  $R^{IV}$  が相互に結合して不飽和の縮合環構造を形成し、該縮合環の水素原子が、ハロゲン、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 6 ~ 20 のアリール基、場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基からなる群から選択される 1 以上の基で場合より置換される特許請求の範囲 16 に記載のプロピレン重合用触媒成分。

## 【請求項 19】

1,3-ジエ-テル化合物が一般式(III)で表される化合物である特許請求の範囲 16に記載のプロピレン重合用触媒成分。

## 【化 2】



(III)

10

(式中、R基は同一又は異なり、水素、ハロゲン、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数1~20のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数3~20のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数6~20のアリ-ル基、場合によりハロゲン化した炭素数7~20のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数7~20のアラルキル基からなる群から選択され、

20

R<sup>1</sup>基は同一又は異なり、水素、ハロゲン、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数1~20のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数3~20のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数6~20のアリ-ル基、場合によりハロゲン化した炭素数7~20のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数7~20のアラルキル基からなる群から選択され、

R<sup>2</sup>基は同一又は異なり、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数1~20のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数3~20のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数6~20のアリ-ル基、場合によりハロゲン化した炭素数7~20のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数7~20のアラルキル基からなる群から選択される。)

30

## 【請求項 20】

(i) ハロゲン化マグネシウムと一以上の電子供与化合物とを接触させて溶液とし、次いで、該溶液と平均粒子径が10ミクロン未満のシリカ物質とを混合して混合物とし、該混合物を噴霧乾燥方法を用いて乾燥することにより球状複合担体を調製し、

(ii) ステップ(i)で調製した複合担体を、式Ti(OR<sup>2</sup>)<sub>4-m</sub>X<sub>m</sub> (式中、R<sup>2</sup>基は同一又は異なり、炭素数1~14の脂肪族ヒドロカルビル基、XはF、Cl、Br及びそれらの混合物からなる群から選択され、mは1~4の整数)で表されるチタン化合物と反応させ、かつ

40

(iii) 該複合担体と該チタン化合物との反応の前、途中又は後に該複合担体を脂肪族ポリカルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル及び請求項16で定義した一般式(I)の1,3-ジエ-テル化合物及びそれらの混合物からなる群から選択される内部電子供与化合物で処理する、ステップを含む方法により得られるプロピレン重合用触媒成分。

## 【請求項 21】

(i) 塩化マグネシウムと、脂肪族アルコ-ル及び場合により脂肪族エ-テル、環状エ-テル又は脂肪族もしくは芳香族カルボン酸のアルキルエステルからなる電子供与化合物系とを接触して溶液とし、次いで、該溶液と平均粒子径が1ミクロン未満のシリカ物質とを

50

混合して混合物とし、噴霧乾燥方法を用いて該混合物を乾燥することにより球状複合担体を調製し、

(ii) ステップ(i)で調製した複合担体を、式  $Ti(OR^2)_{4-m}X_m$  (式中、 $R^2$ 基は同一又は異なり、炭素数1～14の脂肪族ヒドロカルビル基、XはF、Cl、Br及びこれらの混合物からなる群から選択され、mは1～4の整数)で表されるチタン化合物と反応させ、かつ、

(iii) 該複合担体と該チタン化合物との反応の前、途中又は後に、該複合担体を、脂肪族ポリカルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル及び特許請求項16で定義した一般式(I)の1,3-ジエテル化合物及びこれらの混合物からなる群から選択される内部電子供与化合物で処理する、ステップを含む方法により得られるプロピレン重合用触媒成分。

10

#### 【請求項22】

(i) 請求項15～21のいずれかに記載の触媒成分と、

(ii) アルキルアルミニウム化合物と、

(iii) 場合により、外部電子供与化合物、との反応生成物を含むプロピレン重合用触媒。

#### 【請求項23】

アルキルアルミニウム化合物が式  $AlR^3_nX_{3-n}$  (式中、 $R^3$ は同一又は異なり、炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状アルキル、Xはハロゲンで、nは1、2又は3)で表されるものである特許請求項22に記載のプロピレン重合用触媒。

20

#### 【請求項24】

外部電子供与成分が式  $R^4_nSi(OR^5)_{4-n}$  [式中、nは0から3の範囲(両端を含む)で、 $R^4$ 及び $R^5$ は同一又は異なり、アルキル、環状アルキル、アリール、ハロアルキルであり、また $R^4$ はハロゲン又は水素原子]で表される有機シリコン化合物である請求項23のプロピレン重合用触媒。

#### 【請求項25】

チタン、アルミニウム及びシリコンのモル基準で、固体触媒成分(i)とアルキルアルミニウム化合物成分(ii)と外部電子供与成分(iii)との比が1:(5～1000):(0～500)である請求項24に記載のプロピレン重合用触媒。

30

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明はオレフィン重合用、特にプロピレン重合用の触媒の複合担体に関し、この複合担体を含む触媒成分及び触媒に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

高活性の担持型チ-グラ-・ナッタ触媒はエチレンやプロピレンの単独重合、及びエチレンやプロピレンと他の-オレフィンとの共重合に広く使用されていることは周知である。高活性担持型触媒に塩化マグネシウムを単一の担体として用いることが一般的であることが、特許技術として開示されている。触媒活性を向上させるため、最初に、塩化マグネシウム担体を種々の物理的もしくは化学的方法で調製し、次いで、遷移金属及び場合により電子供与化合物を該担体に担持させて触媒活性中心を形成する。この種の触媒は触媒粒子の形態に基づいて、粒子(非球形)状触媒と球状触媒とに分けることができる。

40

#### 【0003】

特許文献1及び特許文献2には、溶解-共沈殿方法により、本質的に塩化マグネシウムから成る粒子を調製し、次いで、この粒子をハロゲン化チタン及び電子供与化合物で処理して得られる粒子状触媒が開示されている。この触媒をオレフィン重合、特にプロピレン重合に使用すると、高い重合活性と立体規則性を示す。しかしながら、この触媒をプロピレンの重合に使用しても、この触媒の粒子形態に制限があることに起因し、エチレン含有

50

量の多い耐衝撃性共重合体を得ることが非常に困難である。この事はこの種の粒子状触媒に共通する特性である。

【0004】

特許文献3には、オレフィン重合のための触媒、すなわち、塩化マグネシウムと脂肪族アルコールを反応させて塩化マグネシウム-アルコール付加物の球状担体を調製し、次いで、この球状担体に塩化チタン及び電子供与化合物を担持させて得られた高活性の球状触媒が開示されている。この球状触媒をプロピレンの重合に使用すると、高い触媒活性及び立体規則性を示し、かつ良好な形態の重合体粒子が得られる。エチレン含有量の多いエチレン-プロピレン共重合体を製造するために、この触媒を使用することができる。しかしながら、概して、この種の触媒は粒子径が大きいので、重合中に破壊現象が起こり易い。特に、予備重合時間が短い場合にそうである。従って、生じたポリマ-微粉が重合装置の安定な操作に影響する。

10

【0005】

他の種の触媒として、シリカのような多孔質無機酸化物担体に塩化マグネシウムを担持して複合担体を作り、次いで、この複合担体をハロゲンチタン及び電子供与化合物で処理して得られるオレフィン重合触媒がある。

例えば、特許文献4には、多孔質無機酸化物支持体に担持した触媒成分の調製方法、すなわち、シリカ担体に塩化マグネシウムを含浸させた後、溶媒を蒸発させ、得られた固体生成物を遷移金属化合物、特にチタン化合物と反応させる方法が開示されている。

【0006】

他の例として、特許文献5には、シリカ支持体を用いた高活性プロピレン触媒の調製技術が開示されている。すなわち、塩化マグネシウムのテトラヒドロフラン溶液にヒドロキシル基を表面に有する多孔質シリカ支持体を分散し、得られた懸濁液を乾燥して $MgCl_2/SiO_2$ 複合担体とし、次いで、この担体を四塩化チタン及び電子供与化合物で処理する技術である。しかしながら、この触媒は活性が低い。例えば、内部電子供与体としてフタル酸ジイソブチルエステルを使用した場合、プロピレン重合におけるこの触媒の2時間重合活性は高々 $20 kg PP / g$ 触媒である。

20

【0007】

含浸方法を用いて複合担体タイプの触媒を調製する技術は多くの他の特許にも開示されている、例えば、特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9、特許文献10、特許文献11、特許文献12、特許文献13、特許文献14、特許文献15、特許文献16、特許文献17、特許文献18、特許文献19、特許文献20、特許文献21に開示されている。

30

しかしながら、シリカを塩化マグネシウム溶液で含浸する上記の方法で得られた担体を用いて調製した触媒をプロピレンの重合に使用しても、満足できる重合活性は得られなかった。

これは、含浸方法においてはシリカ支持体の粒子形態を実質的に利用して最終触媒の粒子形態をコントロールしていることに起因しているものと思われる。通常、使用する多孔質シリカ支持体の平均粒子径が典型的には約50ミクロンと大きく、該シリカ支持体への活性成分の担持量が制限されるので、最終触媒の活性が低いものとなるのである。

40

【0008】

特許文献22には、無水塩化マグネシウムをテトラヒドロフランのような電子供与性溶媒中で四塩化チタンと接触させ反応させて、活性成分を含むスラリー-又は溶液を生成し、次いで、該スラリー-又は溶液を平均粒子径 $0.007 \sim 0.05$ ミクロンのヒュームド・シリカ(fumed silica)と混合し、噴霧乾燥して、平均粒子径が焼く25ミクロンの複合担体触媒が開示されている。これを活性剤(アルキルアルミニウム)と反応させてエチレンの重合に使用すると、この触媒がより高い重合活性を示すことが開示されている。

しかしながら、プロピレンの重合に使用し、高い立体規則性を有すポリプロピレンを得るためには内部電子供与体の添加が必要であるのに対し、上記の調製方法は担体上の個々の成分の組成を調節するのに適していない。更に、噴霧乾燥するスラリー-に多量の四塩化

50

チタンが含まれており、噴霧乾燥機が摩滅し易いので、工業的生産に適しない。

【 0 0 0 9 】

【 特 許 文 献 1 】 米 国 特 許 第 4784983 号

【 特 許 文 献 2 】 米 国 特 許 第 4861847 号

【 特 許 文 献 3 】 欧 州 国 際 公 開 0395083 号

【 特 許 文 献 4 】 英 国 特 許 公 開 2028347 号

【 特 許 文 献 5 】 中 国 特 許 第 1035186C 号

【 特 許 文 献 6 】 米 国 特 許 第 5559071 号

【 特 許 文 献 7 】 米 国 特 許 第 5625015 号

【 特 許 文 献 8 】 P C T 国 際 公 開 W094 / 14855 号

10

【 特 許 文 献 9 】 P C T 国 際 公 開 W094 / 14856 号

【 特 許 文 献 1 0 】 P C T 国 際 公 開 W095 / 11263 号

【 特 許 文 献 1 1 】 P C T 国 際 公 開 W095 / 15216 号

【 特 許 文 献 1 2 】 P C T 国 際 公 開 W095 / 12622 号

【 特 許 文 献 1 3 】 P C T 国 際 公 開 W096 / 16093 号

【 特 許 文 献 1 4 】 P C T 国 際 公 開 W096 / 05236 号

【 特 許 文 献 1 5 】 P C T 国 際 公 開 W097 / 23518 号

【 特 許 文 献 1 6 】 P C T 国 際 公 開 W098 / 01481 号

【 特 許 文 献 1 7 】 P C T 国 際 公 開 W099 / 46306 号

【 特 許 文 献 1 8 】 P C T 国 際 公 開 W000 / 22011 号

20

【 特 許 文 献 1 9 】 P C T 国 際 公 開 W000 / 40623 号

【 特 許 文 献 2 0 】 P C T 国 際 公 開 W000 / 05277 号

【 特 許 文 献 2 1 】 欧 州 国 際 公 開 0295312 号

【 特 許 文 献 2 2 】 米 国 特 許 第 4376062 号

【 発 明 の 開 示 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、オレフィン重合、特にプロピレン重合に用いる場合に、高活性かつ高立体規則性を示し、かつ、広い分子量分布を有して、エチレン含有量の多い耐衝撃性のエチレン - プロピレン共重合体を製造するために使用することができる触媒を提供することを目的とする。

30

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 1 1 】

本発明の一つの目的は、ハロゲン化マグネシウム及び平均粒子径が 1 0 ミクロン未満のシリカ物質を含有するプロピレン重合用触媒の複合担体を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

本発明のもう一つの目的は、プロピレン重合用触媒の複合担体、すなわち、ハロゲン化マグネシウムと 1 以上の電子供与化合物とを接触させて溶液とし、次いで、この溶液を平均粒子径が 1 0 ミクロン未満のシリカ物質と混合して混合物とした後、噴霧乾燥方法によりこの混合物を乾燥して得られる球状粒子を提供することにある。

40

【 0 0 1 3 】

また、本発明のもう一つの目的は、本発明の複合担体と、式  $Ti(OR^2)_{4-m}X_m$  (式中、 $R^2$  基は同一又は異なり、炭素数 1 ~ 14 の脂肪族ヒドロカルビル基、X は F, Cl, Br 及びこれらの混合物からなる群から選択され、m は 1 ~ 4 の整数である) で表されるチタン化合物との反応生成物を含むプロピレン重合用触媒成分を提供することであり、ここで、該複合担体とチタン化合物との反応の前、途中又は後に該複合担体を内部電子供与化合物で処理するものである。

【 0 0 1 4 】

更に、本発明の他の目的は、下記のステップの方法により得られるプロピレン重合用の触媒成分を提供することにある。すなわち、(i) ハロゲン化マグネシウムと 1 以上の電

50

子供与化合物とを接触して溶液とし、次いで、該溶液と平均粒子径が10ミクロン未満のシリカ物質を混合して混合物とした後、噴霧乾燥方法を用いてこの混合物を乾燥することにより球状複合担体を調製し、次いで、

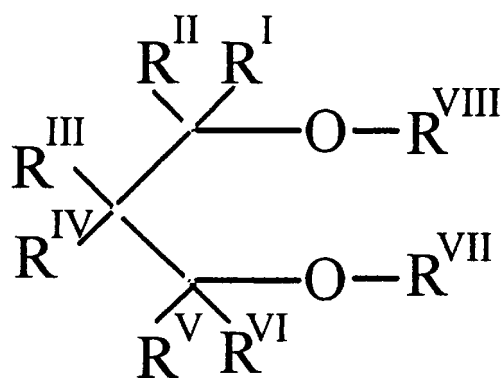
(ii) ステップ(i)で調製した複合担体を、式  $Ti(OR^2)_{4-m}X_m$  (式中、 $R^2$ 基は同一又は異なり、炭素数1~14の脂肪族ヒドロカルビル基、XはF、Cl、Br及びこれらの混合物からなる群から選択され、mは1~4の整数である)で表されるチタン化合物と反応させ、及び

(iii) 該複合担体と該チタン化合物との反応の前、途中又は後に該複合担体を脂肪族ポリカルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル及び一般式(I)の1,3-ジエテル化合物からなる群から選択される内部電子供与化合物で処理するステップである。

10

【0015】

【化1】



(I)

20

【0016】

(式中、 $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 、 $R^V$ 及び $R^{VII}$ は同一又は異なり、水素、ハロゲン、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数1~20のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数3~20のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数6~20のアリル基、場合によりハロゲン化した炭素数7~20のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数7~20のアラルキル基からなる群から選択され、 $R^{VII}$ 及び $R^{VIII}$ は同一又は異なり、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数1~20のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数3~20のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数6~20のアリル基、場合によりハロゲン化した炭素数7~20のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数7~20のアラルキル基及びそれらの混合物からなる群から選択され、 $R^I \sim R^V$ 基は相互に結合して環を形成することができる)。

30

【0017】

更に本発明の他の目的は、本発明の固体触媒成分及びアルキルアルミニウム、ならびに場合によっては外部電子供与成分との反応生成物を含むプロピレン重合用触媒を提供することにある。

40

【発明の効果】

【0018】

オレフィン重合、特にプロピレン重合に用いる場合には、本発明の触媒は高活性かつ高立体規則性を示し、かつ、広い分子量分布を有して、エチレン含有量の多い耐衝撃性のエチレン-プロピレン共重合体を製造するために使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

第1の特徴として、本発明は、ハロゲン化マグネシウム及び平均粒子径が10ミクロン未満のシリカ物質を含むプロピレン重合用触媒の複合担体を提供することにある。該複合

50



担体は、ハロゲン化マグネシウムと1以上の電子供与化合物とを接触して溶液とし、次いで、該溶液と平均粒子径が10ミクロン未満のシリカ物質を混合して混合物とし、噴霧乾燥方法を用いてこの混合物を乾燥することにより得られる球状粒子である。

#### 【0020】

本発明に有用なハロゲン化マグネシウムは式  $Mg(OR^1)_{2-m}X_m$  (式中、 $R^1$ は同一又は異なり、炭素数1～14の直鎖、分岐又は環状アルキル基、 $X$ はF、Cl、Br及びそれらの混合物からなる群から選ばれ、かつ、 $m$ は1又は2である)で表わすことができる。これらに限定されるものではないが、その例として、二塩化マグネシウム、二臭化マグネシウム、塩化マグネシウムフェノキシド、塩化マグネシウムイソプロポキシド、塩化マグネシウムブトキシドなどがあり、二塩化マグネシウムが好ましい。ハロゲン化マグネシウムは単独もしくは組み合わせて用いることができる。

10

#### 【0021】

ハロゲン化マグネシウムの溶解に有用な電子供与化合物は、場合によりハロゲン化した脂肪族又は芳香族のアルコール、脂肪族エーテル、環状エーテル、脂肪族ケトン、脂肪族又は芳香族のカルボン酸のアルキルエステルなどがある。

場合によりハロゲン化した炭素数1～8の飽和脂肪酸アルコール、炭素数1～4の飽和脂肪族カルボン酸の低級アルキルエステル、炭素数7～8芳香族モノカルボン酸又はポリカルボン酸の低級アルキルエステル、炭素数2～8、好ましくは4～5の脂肪族エーテル、炭素数4～5の脂環式エーテル、好ましくは炭素数4の脂環式モノエーテル又はジエーテル、及び、炭素数3～6、好ましくは4～5の脂肪族ケトンが好適である。ここで、「低級アルキル」とは「炭素数1～6のアルキル」を意味する。

20

#### 【0022】

好ましい電子供与化合物は、場合によりハロゲン化した炭素数1～8の脂肪族アルコール及び場合によりハロゲン化した炭素数7～10の芳香族アルコールの少なくとも一つを含む系である。更に好ましい電子供与化合物は、場合によりハロゲン化した炭素数1～8の脂肪族アルコール及び場合によりハロゲン化した炭素数7～10の芳香族アルコール又は、該アルコールと炭素数1～6の脂肪族エーテル、炭素数3～5の環状エーテル又は脂肪族もしくは芳香族カルボン酸の炭素数1～6のアルキルエステルの少なくとも一つである。

#### 【0023】

これらに制限されるものではないが、電子供与化合物の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、 $n$ -ブタノール、イソブタノール、イソペンタノール、 $n$ -オクタノール、イソオクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、クロロエタノール、トリクロロエタノール、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジヘキシルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン、メチルイソブチルケトン、安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ- $n$ -ブチル、フタル酸ジイソブチルなどがあり、エタノール、イソプロパノール、 $n$ -ブタノール、トリクロロエタノール、THF、安息香酸エチル及びフタル酸ジエチルが好ましいものである。電子供与体は単独又は組み合わせて使用することができる。

30

#### 【0024】

更に、好ましい電子供与化合物としては、有機エポキシ化合物及び/又は有機リン酸化合物を含む系を包含する。

有機エポキシ化合物としては、炭素数2～8の、脂肪族エポキシ化合物又はジエポキシ化合物、ハロゲン化エポキシ脂肪族化合物又はジエポキシ化合物及びグリシドールエーテルからなる群から少なくとも一つである。その例として、エポキシエタン、エポキシプロパン、エポキシブタン、ビニルエポキシエタン、ブタジエンジオキシド、エポキシクロロプロパン、グリシジルメチルエーテル及びジグリシジルエーテルが挙げられる。

40

#### 【0025】

有機リン酸化合物は、リン酸又は亜リン酸の炭素数1～10のヒドロカルビル又は炭素数1～10のハロヒドロカルビルエステルからなる群から選択する。その例としては、リ

50

ン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリベンジルを挙げることができる。

【0026】

ハロゲン化マグネシウムと電子供与体とを反応させ均一の溶液とするために、ハロゲン化マグネシウム1モルに対して、一般的に3～50モル、好ましくは6～30モルの電子供与化合物が必要である。ハロゲン化マグネシウムと付加物を形成しない不活性の有機溶媒の存在下で、かかる溶液を調製することができる。かかる不活性の溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ジクロロエタン、トルエン、キシレン及びエチルベンゼンのような炭素数5～12のアルカン、炭素数1～6のハロ炭化水素、又は炭素数6～12の芳香族炭化水素が好ましい。

10

【0027】

噴霧乾燥により粒子径の小さな複合担体を得るために、典型的には平均粒子径が10ミクロン未満、好ましくは5ミクロン未満のシリカ、及び、更には平均粒子径が1ミクロン未満のヒュムド・シリカをシリカ物質として選択する。この種のシリカは典型的に150～250 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有している。

【0028】

噴霧乾燥に適するスラリーは、該溶液と該シリカを混合して得られる。概して、該溶液1リットル当たり10～200gのシリカを加える。噴霧乾燥は次のように行う。すなわち、該溶液とシリカ物質を混合して得られるスラリーを不活性の乾燥ガスと共に噴霧乾燥機に通して噴霧乾燥し、球状の固体粒子を得る。

20

【0029】

プロピレン重合用触媒を調製するための本発明の複合担体をより良く適用するためには、該複合担体が平均粒子径が5～60ミクロン、好ましくは10～40ミクロン、及びより好ましくは12～30ミクロンの球状粒子であることが一般的に望ましい。

【0030】

第2の特徴として、本発明は、上述した複合担体と、式  $Ti(OR^2)_{4-m}X_m$  (式中、 $R^2$ 基は同一又は異なり、炭素数1～14の脂肪族ヒドロカルビルであり、XはF、Cl、Br及びそれらの混合物からなる群から選ばれ、かつ、mは1～4である)で表されるチタン化合物との反応生成物を含む触媒成分であり、該複合担体とチタン化合物との反応の前、途中又は後で該複合担体を内部電子供与化合物で処理することからなる、プロピレン重合用の触媒成分を提供することにある。

30

【0031】

特に、チタン化合物としては、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、テトラブチルチタン、テトラエチルチタン、三エトキシ塩化チタン、ジエトキシ二塩化チタン、エトキシ三塩化チタン及び三塩化チタンからなる群から選択される一つ以上のものであり、四塩化チタンが好ましい。チタン化合物は適用温度で非極性溶媒に可溶でなければならない。

【0032】

当業者に知られている種々の内部電子供与化合物は該複合担体の処理に用いることができる。

40

適した内部電子供与化合物として、例えば、フタル酸エステル、マロン酸エステル、コハク酸エステル、グルタル酸エステル、ピバリン酸エステル、炭酸塩のような脂肪族ポリカルボン酸のエステル及び芳香族カルボン酸のエステルが挙げられる。その例として、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジイソブチル、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジ-n-ブチル、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジメチル、2,2-ジメチルコハク酸ジイソブチル、2-エチル-2-メチルコハク酸ジイソブチル、2-エチル-2-メチルコハク酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジエチル(diethyl sebate)、セバシン酸ジブチル(dibutyl sebate)、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル

50

、フタル酸ジ - n - ブチル、フタル酸ジイソオクチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ - n - ブチル、ジエチルナフタレンジカルボン酸エステル、ジブチルナフタレンジカルボン酸エステル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸トリブチル、ヘミメリット酸トリエチル、ヘミメリット酸トリブチル、テトラエチルベンゼン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸エステル、テトラブチルベンゼン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸エステルなどが挙げられる。

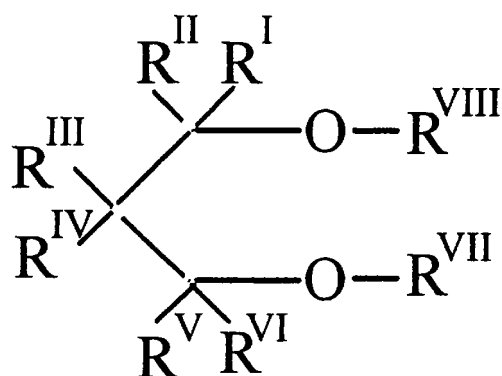
【0033】

二つ目のもう一つの態様としては、該複合担体とチタン化合物との反応の前、途中又は後に、内部電子供与化合物としての一般式 (I) の 1, 3 - ジエ - テルの少なくとも一つの化合物で該複合担体进行处理することである。

10

【0034】

【化2】



20

(I)

【0035】

(式中、 $\text{R}^{\text{I}}$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{III}}$ 、 $\text{R}^{\text{IV}}$ 、 $\text{R}^{\text{V}}$ 及び $\text{R}^{\text{VI}}$ は同一又は異なり、水素、ハロゲン、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 6 ~ 20 のアリ - ル基、場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基からなる群から選択され、 $\text{R}^{\text{VII}}$ 及び $\text{R}^{\text{VIII}}$ は同一又は異なり、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 6 ~ 20 のアリ - ル基、場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基及びこれらの混合物からなる群から選択され、 $\text{R}^{\text{I}} \sim \text{R}^{\text{VI}}$ 基は相互に結合して環を形成することができる)。

30

【0036】

プロピレンの重合に用いる場合に、内部電子供与化合物として一般式 (I) の 1, 3 - ジエ - テル化合物を含む触媒は、高い重合活性、良い水素反応性及び高い立体規則性を示し、かつ得られた重合体粉末の嵩密度が大きい。重合中に外部電子供与体 (シランのような) を使用しなければ、得られるポリプロピレンのアイソタクシシティは 98% 迄であり、分子量分布も広い。

40

【0037】

本発明の触媒成分に有用な一般式 (I) の 1, 3 - ジエ - テル化合物において、 $\text{R}^{\text{III}}$ 及び $\text{R}^{\text{IV}}$ が相互に結合して不飽和の縮合環構造を形成し、該縮合環の水素原子が、ハロゲン、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 6 ~ 20 のアリ - ル基、場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアルカリル基、及び場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基からなる群から選択される 1 以上の基

50

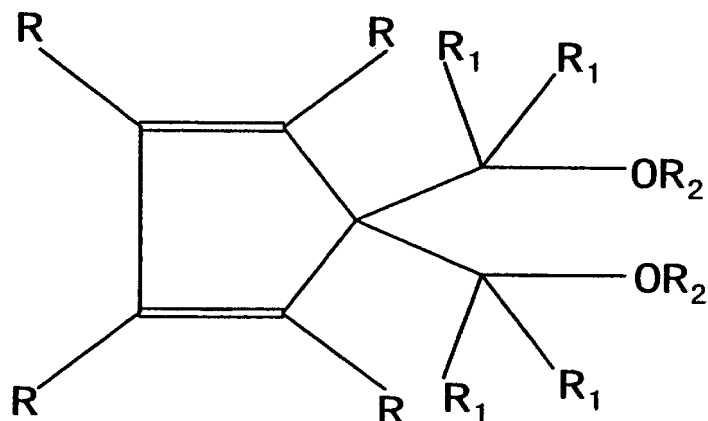
で場合によっては置換されることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

更に、該 1, 3 - ジエ - テル化合物として、一般式 (II) で表されるこれらの化合物が好ましい。

【 0 0 3 9 】

【 化 3 】



(II)

10

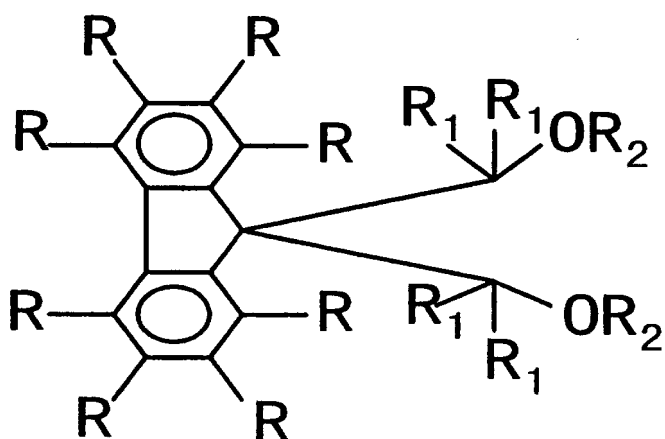
20

【 0 0 4 0 】

また、更に、該 1, 3 - ジエ - テル化合物として、一般式 (III) で表されるこれらの化合物がより好ましい。

【 0 0 4 1 】

【 化 4 】



(III)

30

40

【 0 0 4 2 】

上記の式 (II) 及び (III) において、R 基は同一又は異なり、水素、ハロゲン、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 6 ~ 20 のアリ - ル基、場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基からなる群から選択され、R<sup>1</sup> 基は同一又は異なり、水素、ハロゲン、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 6 ~ 20 のアリ - ル基、場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のア

50

ルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基からなる群から選択され、 $R^2$  基は同一又は異なり、場合によりハロゲン化した直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、場合によりハロゲン化した炭素数 6 ~ 20 のアリル基、場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアルカリル基及び場合によりハロゲン化した炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基からなる群から選択される。

【0043】

- 一般式 (I) の 1, 3 - ジエテル化合物の例として、
- 2 - (2 - エチルヘキシル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン; 10
  - 2 - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - sec - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - シクロヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン
  - 2 - フェニル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - クミル 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - (2 - フェニルエチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - (2 - シクロヘキシルエチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - (p - クロロフェニル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - (ジフェニルメチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - (1 - ナフチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン; 20
  - 2 - (2 - フルオロフェニル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - (1 - デカヒドロナフチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - (p - ter - ブチルフェニル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ジシクロヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ジシクロペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ジエチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ジプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ジイソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ジブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン; 30
  - 2 - メチル - 2 - ベンジル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - イソプロピル - 2 - メチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - メチル - 2 - シクロヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ビス (p - クロロフェニル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ビス (2 - シクロヘキシルエチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - イソブチル - 2 - メチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - メチル - 2 - (2 - エチルヘキシル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン; 40
  - 2, 2 - ジフェニル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ジベンジル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ビス (シクロヘキシルメチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - イソブチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - イソプロピル - 2 - (1 - メチルブチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - (1 - メチルブチル) - 2 - sec - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ジ - sec - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ジ - ter - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2, 2 - ジ - ネオペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン;
  - 2 - イソペンチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン; 50

- 2 - イソプロピル - 2 - フェニル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン ;  
 2 - sec - ブチル - 2 - フェニル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン ;  
 2 - イソペンチル - 2 - ベンジル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン ;  
 2 - sec - ブチル - 2 - ベンジル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン ;  
 2 - ベンジル - 2 - フェニル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン ;  
 2 - イソボロピル - 2 - シクロペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン ;  
 2 - sec - ブチル - 2 - シクロペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン ;  
 2 - イソプロピル - 2 - シクロヘキシル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン ;  
 2 - sec - ブチル - 2 - シクロヘキシル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン ;  
 2 - イソプロピル - 2 - sec - ブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン ; 10  
 2 - シクロヘキシルメチル - 2 - シクロヘキシル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - シクロペンタジエン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 3 , 4 , 5 - テトラメチルシクロペンタジエン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 3 , 4 , 5 - テトラフェニルシクロペンタジエン ;  
 ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 3 , 4 , 5 - テトラフルオロシクロペンタジエン ;  
 ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 3 , 4 - ジシクロペンチルシクロペンタジエン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) インデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 3 - ジメトキシインデン ; 20  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 4 , 5 , 6 , 7 , - テトラフルオロインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 3 , 6 , 7 - テトラフルオロインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 4 , 7 - ジメチルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 3 , 6 - ジメチルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 4 - フェニルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 4 - フェニル - 2 - メチルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 4 - シクロヘキシルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 7 - ( 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル ) インデン ;  
 ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 7 - トリメチルシリルインデン ; 30  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 7 - トリフルオロメチルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 4 , 7 - ジメチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデン ;  
 ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 7 - メチルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 7 - シクロペンチルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 7 - イソプロピルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 7 - シクロヘキシルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 7 - t e r - ブチルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチル - 7 - ter - ブチルインデン ;  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 7 - フェニルインデン ; 40  
 1 , 1 - ビス (メトキシメチル) - 2 - フェニルインデン ;  
 9 , 9 - ビス (メトキシメチル) フルオレン ;  
 9 , 9 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 3 , 6 , 7 - テトラメチルフルオレン ;  
 9 , 9 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 - ヘキサフルオロフルオレン ;  
 ;  
 9 , 9 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 3 - ベンゾインデン ;  
 9 , 9 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 3 , 6 , 7 - ジベンゾインデン ;  
 9 , 9 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 7 - ジシクロペンチルフルオレン ;  
 9 , 9 - ビス (メトキシメチル) - 1 , 8 - ジクロロフルオレン ;  
 9 , 9 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 7 - ジシクロヘキシルフルオレン ; 50

- 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 1, 8 - ジフルオロフルオレン ;
- 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロフルオレン ;
- 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロフルオレン ;
- 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 4 - t e r - ブチルフルオレン ;
- 1, 1 - ビス (1 - ブトキシエチル) - シクロペンタジエン ;
- 1, 1 - ビス (1 - イソプロピル - n - プロピル) - シクロペンタジエン ;
- 1 - メトキシメチル - 1 - (1 - メトキシエチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエン ;
- 1, 1 - ビス ( - メトキシベンジル) インデン ; 10
- 1, 1 - ビス (フェノキシメチル) インデン ;
- 1, 1 - ビス (1 - メトキシエチル) - 5, 6 - ジクロロインデン ;
- 1, 1 - ビス (フェノキシメチル) - 3, 6 - ジシクロインデン ;
- 1 - メトキシメチル - 1 - (1 - メトキシエチル) - 7 - t e r - ブチルインデン ;
- 1, 1 - ビス [2 - (2 - メトキシプロピル)] - 2 - メチルインデン ;
- 9, 9 - ビス ( - メトキシベンジル) フルオレン ;
- 9, 9 - ビス (1 - イソプロポキシ - n - ブチル) - 4, 5 - ジフェニルフルオレン ;
- 9, 9 - ビス (1 - メトキシエチル) フルオレン ;
- 9 - (メトキシメチル) - 9 - (1 - メトキシメチル) - 2, 3, 6, 7 - テトラフルオロフルオレン ; 20
- 9 - (メトキシメチル) - 9 - (ペントキシメチル) フルオレン ;
- 9 - (メトキシメチル) - 9 - (エトキシメチル) フルオレン ;
- 9 - (メトキシメチル) - 9 - (1 - メトキシエチル) フルオレン ;
- 9 - (メトキシメチル) - 9 - [2 - (2 - メトキシプロピル) フルオレン ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 2, 5 - シクロヘキサジエン ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) ベンゾナフタレン ;
- 7,7 - ビス (メトキシメチル) - 2, 5 - ノルボルナジエン ;
- 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 1, 4 - メタンジヒドロナフタレン ;
- 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 9, 10, - ジヒドロアントラセン ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 1, 2 - ジヒドロアントラセン ; 30
- 4, 4 - ビス (メトキシメチル) - 1 - フェニル - 1, 4, - ジヒドロナフタレン ;
- 4, 4 - ビス (メトキシメチル) - 1 - フェニル - 3, 4 - ジヒドロナフタレン ;
- 5, 5 - ビス (メトキシメチル) - 1, 3, 6 - シクロヘプタトリエン、など
- 【0044】

具体的な態様として、本発明の固体触媒成分は下記の様にして調製することができる。

#### 【0045】

##### (i) 塩化マグネシウム溶液の調製

塩化マグネシウム溶液は当業者に知られている幾つかの方法で調製することができる。例えば、特許文献1及び特許文献2には、塩化マグネシウムの溶解システムを使用して塩化マグネシウム溶液を調製できることが開示されている。本発明において、なるべく、塩化マグネシウム溶液は次のようにして調製する。1種類のアルコ-ル又は2種類以上のアルコ-ルの混合物を攪拌器の付いた反応容器に入れる。次いで、場合により、エ-テル又はエステルを加える。続いて、無水塩化マグネシウムを加えて、加熱して溶解する。ここで、塩化マグネシウムに対するアルコ-ルのモル比が3:1~50:1であり、塩化マグネシウムに対するエ-テル又はエステルのモル比が0:1~20:1である。塩化マグネシウムの溶解は不活性溶媒の存在下で行うことができ、この不活性溶媒の量は1gのMgCl<sub>2</sub>に対して0~20mlである。 40

#### 【0046】

##### (ii) 球状のMgCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>複合担体の調製

塩化マグネシウム1g当たり0.1~2.0gの割合で、シリカ、好ましくは平均粒子径 50

が10ミクロン未満のヒュ・ムド・シリカを塩化マグネシウム溶液に加える。ついで、この混合物を10から100で0.5～3時間攪拌してスラリーとする。次に、このスラリーと不活性ガスを一緒に噴霧乾燥機に通して噴霧乾燥させ、平均粒径が5～60ミクロンの球状の $MgCl_2/SiO_2$ 複合担体を得る。噴霧乾燥機の入口温度は80～300に、その出口温度は50～200に調節する。

複合担体の典型的な組成は、 $MgCl_2$ ：20～60重量%； $SiO_2$ ：10～60重量%；アルコ-ル：5～40重量%；エ-テル又はエステル：0～20重量%；不活性溶媒：5重量%未満である。

#### 【0047】

(iii) 固体触媒成分の調製

上記で得られた球状の担体を、該担体1gに対し12～16mlの量の $TiCl_4$ を用いて、冷却した $TiCl_4$ 中に懸濁させる。この懸濁液を1～3時間掛けてゆっくりと100～120に加熱し、その加熱の間に、塩化マグネシウム1モル当たり0.05～0.25モルの内部電子供与化合物を加える。1～2時間の反応後に、懸濁液をろ過する。場合により、更に、 $TiCl_4$ を加えて、混合物を120で1～2時間保持した後、ろ過して液体を除去する。残渣の固体をヘキサンのような不活性溶媒で洗浄した後、この固体を減圧下で30～50で乾燥すると、本発明の固体触媒成分が得られる。

#### 【0048】

第3の特徴として、本発明はプロピレン重合用の触媒に関するものであり、下記の反応生成物を含むものである；

(i) 本発明の固体触媒成分（活性成分）、

(ii) 式 $AlR^3_nX_{3-n}$ （式中、 $R^3$ は同一又は異なり、炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状アルキル、 $X$ はハロゲンで、 $n$ は1、2又は3）で表されるアルキルアルミニウム成分、（この成分としては、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- $n$ -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があり、ジエチルアルミニウムクロリドのようなアルキルアルミニウムクロリドなどが好ましいものであり、単独又はこれらを組み合わせて使用することができる）及び、  
(iii) 場合により、モノ官能性もしくは多官能性カルボン酸、無水カルボン酸及びカルボン酸のエステル、ケトン、エ-テル、アルコ-ル、ラクトン、有機リン酸化合物及び有機シリコン化合物のような外部電子供与化合物。

ここで、有機シリコン化合物としては、式 $R^4_nSi(OR^5)_{4-n}$ （式中、 $n$ は0～3（それぞれ0、3は含まれる）、 $R^4$ 及び $R^5$ は同一又は異なり、アルキル、シクロアルキル、アリ-ル又はハロゲン化アルキル、また、 $R^4$ はハロゲン原子又は水素原子）で表されるような有機シリコン化合物が好ましい。

#### 【0049】

多くの場合、内部電子供与体として脂肪族ポリカルボン酸エステル又は芳香族カルボン酸エステルを使用する時に外部電子供与体を使用することが非常に重要である。

例えば、外部電子供与体として前述の有機シリコン化合物を使用する時、固体触媒成分(i)と、アルキルアルミニウム化合物成分(ii)と、外部電子供与体成分(iii)との比は、チタン、アルミニウム及びシリコンのモル基準で、1：(5～1000)：(0～500)の範囲である。該成分(ii)及び任意的な成分(iii)を別々に、もしくはこれら2成分の混合物を該活性成分と接触させることができる。

#### 【0050】

ここで使用する「重合」は、「単独重合及び共重合」のことである。

ここで使用する「重合体」は、「単独重合体、共重合体及び三元共重合体」のことである。

#### 【0051】

本発明の触媒はプロピレンの単独重合、及びプロピレンとエチレン、1-ブテン、4-メチル1-ペンテン、1-ヘキセン及び1-オクテンのような-オレフィン、ならびに場合によりジオレフィン、との共重合に使用することができる。



## 【0052】

特に、該触媒は下記のような生成物の製造に使用することができる。すなわち、エチレンとプロピレンとの弾性共重合体、及びエチレン及びプロピレンならびに少量のジオレフィンとの三元共重合体で、これらのエチレンから誘導される単位の含有量は約30～70重量%であり、

プロピレン及びエチレンならびにノもしくは - オレフィンのアイソタクチックポリプロピレン共重合体及び結晶性共重合体で、これらのプロピレンから誘導される単位の含有量は85重量%以上であり(ランダム共重合体)、プロピレン及びプロピレンとエチレンの混合物を順次重合(sequential polymerization)により製造され、エチレン含有量が40重量%までの耐衝撃性プロピレン重合体、1-ブテンから誘導される単位が10～40重量%という、1-ブテンを多量に含有するプロピレンと1-ブテンの共重合体である。

10

## 【0053】

本発明の触媒は連続重合やバッチ重合のような種々の公知のオレフィン重合方法に使用することができる。

例えば、希釈剤としての不活性化水素を用いてスラリーで、又は反応媒質をプロピレンのような液状モノマーを用いバルクで、この重合を行うことができる。その代わりに、1以上の流動床反応槽又は機械的扇動床反応槽を用いてガス相でこの重合を行うことができる。

## 【0054】

重合反応は0～150、典型的には20～120、より典型的には40～100で行うのが一般的である。ガス相で重合する場合には、反応圧力は0.5～1.0MPa(絶対圧、以下同じである)、好ましくは1～5MPaで行う。バルク重合の反応圧力は通常、1～6MPa、好ましくは1.5～4MPaである。

20

連鎖移動剤として作用する水素又は他の化合物は重合体の分子量調節に用いることができる。

## 【0055】

特許文献22に開示されているような噴霧乾燥により固体触媒成分を直接調製する技術に比べて、本発明は固体触媒生成物の組成の調節が可能であり、特に、該触媒成分に含まれる内部電子供与体の量と種類を都合良く調製することができる。このことは、本発明の触媒により立体規則性を確実に高くすることができる点で重要である。

30

## 【0056】

更に、本発明の触媒は非常に小さい粒子径のものが主成分であるシリカからなり、高い重合活性を示すので、フィルム用生成物の製造時に含浸方法を用いて製造したものよりも、フィッシュアイ現象を効果的に避けることができる。

更に、本発明の触媒は多くのマクロ細孔構造の粒子からなり、かつ、活性成分が均一に分散しているので、共重合性能が良く、エチレン含有量の多い高耐衝撃性プロピレン共重合体の製造に使用することができ、また、ガス相プロセスでのプロピレンの重合に適している。特に、本発明の触媒はガス相プロセスによるプロピレンの重合に適している。

## 【実施例】

## 【0057】

更に、下記の実施例を用いて本発明を説明するが、いかなる場合でも、本発明の範囲を制限するものではない。

40

## 【0058】

## 実施例1

## 1. 塩化マグネシウム溶液の調製:

攪拌器の付いた350mlのガラス製反応容器内を窒素で完全に置換した後に、エタノール34.5ml、n-ブタノール18.5ml及びTHF32.4mlを連続して加えた。ガラス製反応容器内の温度が急激に上昇しないように調節し、攪拌しながら、無水塩化マグネシウム9.5gを加え、次いで、ガラス反応器内の温度をゆっくりと約60に上げ、良く攪拌して無水塩化マグネシウムを溶解した。無水塩化マグネシウムが実質的に溶

50

解した後、この系をその温度で、さらに2.5時間保持して塩化マグネシウム溶液を生成させた。

#### 【0059】

##### 2. 複合担体の調製

上記溶液にヒュ・ムド・シリカ(粒子径0.02~0.1ミクロンの範囲のTS-610、キャボット社(Cabot Corporation)から入手可能、以下同じ)の6gを加えた後、混合物を室温で1時間攪拌してスラリーとした。次いで、入口温度を200、出口温度を130に調節した噴霧乾燥機を使って噴霧乾燥を行い、平均粒子径が約17ミクロンの球状複合担体を生成した。

該複合担体の組成はMgCl<sub>2</sub>: 43.3重量%、SiO<sub>2</sub>: 26.5重量%、エタノール: 11.2重量%、n-ブタノール: 14.7重量%、THF: 4.2重量%であった。 10

#### 【0060】

##### 3. 固体触媒成分の調製

上記で得た複合担体9.1gを事前に0に冷却した100mlのTiCl<sub>4</sub>にゆっくりと加えた。この混合物を1時間掛けて40に加熱した後、その温度でフタル酸ジ-n-ブチル(DNBP)1.0mlを加えた。次いで、混合物を0.5時間で100に加熱し、この温度で2時間保持した後、ろ過して母液を除去した。追加のTiCl<sub>4</sub> 100mlを反応容器に加え、内容物を0.5時間で120に加熱した後、1時間、その温度で保持し、次いで、ろ過して母液を除去した。60で、毎回60mlのヘキサンを使用して残存の固体を5回洗浄した。最後に、該固体を乾燥して固体触媒成分を得た。 20

#### 【0061】

##### プロピレンの重合

70で1時間、プロピレンガスでパージした5Lのオートクレブに、AlEt<sub>3</sub>のヘキサン溶液(0.5mmol/ml)5ml、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CHMMS)のヘキサン溶液(0.1mmol/ml)1ml、乾燥ヘキサン10mlに入った上記固体球状触媒成分8.5mg及び水素1.7NLを入れ、次いで液体プロピレン1.5Kgを導入した。反応容器を攪拌しながら5分間で70に加熱した後、その温度及び自源圧力下で2時間重合した。攪拌を止め、重合していないプロピレンモノマーを除去し、反応容器内の温度を室温まで冷した。310gのPP粉末を得た。

得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス(II)は96.0%、メルトインデックス(MI)は5.1g/10min、触媒活性は固体触媒成分1g当たりPPが36.5Kg、かつ重合体の嵩密度が0.42g/mlであった。 30

#### 【0062】

##### 実施例2

##### 1. 塩化マグネシウム溶液の調製:

攪拌器の付いた350mlのガラス製反応容器内を窒素で完全に置換した後に、エタノール34.5ml及びイソプロパノール45.5mlを連続して加えた。ガラス製反応容器内の温度が急激に上昇しないように調節し、攪拌しながら、無水塩化マグネシウム9.5gを加え、次いで、ガラス反応器内の温度をゆっくりと約75に上げ、良く攪拌して無水塩化マグネシウムを溶解した。 40

無水塩化マグネシウムが実質的に溶解した後、この系をその温度で、さらに2.5時間保持して塩化マグネシウム溶液を生成させた。

#### 【0063】

##### 2. 複合担体の調製

上記溶液にヒュ・ムド・シリカ5gを加えた後、混合物を室温で1時間攪拌してスラリーとした。次いで、入口温度を190、出口温度を110に調節した噴霧乾燥機を使って噴霧乾燥を行い、平均粒子径約19ミクロンの球状複合担体を生成した。

該複合担体の組成はMgCl<sub>2</sub>: 45.7重量%、SiO<sub>2</sub>: 24.1重量%、エタノール: 13.3重量%、イソプロパノール: 16.7重量%であった。

#### 【0064】

### 3. 固体触媒成分の調製

実施例 1 に記載した方法により固体触媒成分を調製した。

【0065】

#### プロピレンの重合

プロピレンの重合方法は実施例 1 に記載した方法と同じとした。触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり P P が 38.0 K g であった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス ( I I ) は 96.6 %、メルトインデックス ( M I ) は 5.2 g / 10 m i n、かつ重合体の嵩密度が 0.43 g / m l であった。

【0066】

#### 実施例 3

10

##### 1. 塩化マグネシウム溶液の調製：

攪拌器の付いた 350 m l のガラス製反応容器内を窒素で完全に置換した後に、エタノール 23.0 m l 及び n - ブタノール 36.0 m l を連続して加えた。ガラス製反応容器内の温度が急激に上昇しないように調節し、攪拌しながら、無水塩化マグネシウム 9.5 g を加え、次いで、ガラス反応器内の温度をゆっくりと約 70 に上げ、良く攪拌して無水塩化マグネシウムを溶解した。無水塩化マグネシウムが実質的に溶解した後、この系をその温度で、さらに 2.5 時間保持して塩化マグネシウム溶液を生成させた。

【0067】

##### 2. 複合担体の調製

実施例 1 に記載した方法を繰り返し、平均粒子径約 17 ミクロンの球状複合担体を生成した。

20

該複合担体の組成は M g C l<sub>2</sub> : 47.5 重量 %、S i O<sub>2</sub> : 23.2 重量 %、エタノール : 5.9 重量 %、n - ブタノール : 23.7 重量 % であった。

【0068】

### 3. 固体触媒成分の調製

実施例 1 に記載した方法により固体触媒成分を調製した。

【0069】

#### プロピレンの重合

プロピレンの重合方法は実施例 1 に記載した方法と同じとした。触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり P P が 25.1 K g であった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス ( I I ) は 96.8 %、メルトインデックス ( M I ) は 3.0 g / 10 m i n、かつ、重合体の嵩密度が 0.42 g / m l であった。

30

【0070】

#### 実施例 4

##### 1. 塩化マグネシウム溶液の調製：

攪拌器の付いた 350 m l のガラス製反応容器内を窒素で完全に置換した後に、エタノール 46.0 m l、エポキシクロロプロパン 15.6 m l 及び T H F 32.4 m l を連続して加えた。ガラス製反応容器内の温度が急激に上昇しないように調節し、攪拌しながら、無水塩化マグネシウム 9.5 g を加え、次いで、ガラス反応器内の温度をゆっくりと約 60 に上げ、良く攪拌して無水塩化マグネシウムを溶解した。無水塩化マグネシウムが実質的に溶解した後、この系をその温度で、さらに 2.5 時間保持して塩化マグネシウム溶液を生成させた。

40

【0071】

##### 2. 複合担体の調製

実施例 1 に記載した方法を繰り返し、平均粒子径約 18 ミクロンの球状複合担体を調製した。

該複合担体の組成は M g C l<sub>2</sub> : 48.6 重量 %、S i O<sub>2</sub> : 25.2 重量 %、エタノール : 16.8 重量 %、エポキシクロロプロパン : 3.6 重量 %、T H F : 5.9 重量 % であった。

【0072】

50

### 3. 固体触媒成分の調製

実施例 1 に記載した方法により固体触媒成分を調製した。

#### 【0073】

#### プロピレンの重合

プロピレンの重合方法は実施例 1 に記載した方法と同じとした。

触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり P P が 1 1.6 K g であった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス ( I I ) は 9 6.5 %、メルトインデックス ( M I ) は 3.6 g / 1 0 m i n、かつ、重合体の嵩密度が 0.4 3 g / m l であった。

#### 【0074】

#### 実施例 5

##### 1. 塩化マグネシウム溶液の調製：

攪拌器の付いた 3 5 0 m l のガラス製反応容器内を窒素で完全に置換した後に、エタノール 3 4.5 m l 及びイソプロパノール 4 5.5 m l を連続して加えた。ガラス製反応容器内の温度が急激に上昇しないように調節し、攪拌しながら、無水塩化マグネシウム 9.5 g を加え、次いで、ガラス反応器内の温度をゆっくりと約 7 5 に上げ、良く攪拌して無水塩化マグネシウムを溶解した。無水塩化マグネシウムが実質的に溶解した後、エチルベンゾエート 0.2 m l を加え、次いで、この系をその温度で、さらに 2.5 時間保持して塩化マグネシウム溶液を生成させた。

#### 【0075】

##### 2. 複合担体の調製

実施例 2 に記載した方法を繰り返し、平均粒子径約 1 8 ミクロンの球状複合担体を生成した。

該複合担体の組成は M g C l <sub>2</sub> : 4 6.1 重量%、S i O <sub>2</sub> : 2 4.3 重量%、エタノール : 1 3.3 重量%、イソプロパノール : 1 6.3 重量%、エチルベンゾエート : 0.0 2 重量% であった。

#### 【0076】

### 3. 固体触媒成分の調製

実施例 1 に記載した方法により固体触媒成分を調製した。

#### 【0077】

#### プロピレンの重合

プロピレンの重合方法は実施例 1 に記載した方法と同じとした。触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり P P が 4 2.0 K g であった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス ( I I ) は 9 7.4 %、メルトインデックス ( M I ) は 3.6 g / 1 0 m i n、かつ、重合体の嵩密度が 0.4 3 g / m l であった。

#### 【0078】

#### 実施例 6

##### 1. 塩化マグネシウム溶液の調製：

攪拌器の付いた 3 5 0 m l のガラス製反応容器内を窒素で完全に置換した後に、トルエン 8 0 m l、リン酸トリブチルエステル 8.2 m l、エポキシクロロプロパン 7.8 m l 及び無水塩化マグネシウム 4.8 g を連続して加えた。

次いで、ガラス製反応容器内の温度をゆっくりと約 5 5 に上げ、良く攪拌して無水塩化マグネシウムを溶解した。無水塩化マグネシウムが実質的に溶解した後、この系をその温度で、さらに 2.5 時間保持して塩化マグネシウム溶液を生成させた。

#### 【0079】

##### 2. 複合担体の調製

上記溶液にヒュムド・シリカ 3.5 g を加えて、室温で 1 時間攪拌してスラリーとした。次いで、入口温度を 2 0 0、出口温度を 1 3 0 に調節した噴霧乾燥機を使って噴霧乾燥を行い、平均粒子径約 1 8 ミクロンの球状複合担体を生成した。

#### 【0080】

### 3. 固体触媒成分の調製

実施例 1 に記載した方法により固体触媒成分を調製した。

【0081】

プロピレンの重合

プロピレンの重合方法は実施例 1 に記載した方法と同じとした。触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり PP が 26.0 Kg であった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス (II) は 96.5 %、メルトインデックス (MI) は 3.1 g / 10 min、かつ、重合体の嵩密度が 0.41 g / ml であった。

【0082】

実施例 7

1. 塩化マグネシウム溶液の調製：

攪拌器の付いた 350 ml のガラス製反応容器内を窒素で完全に置換した後に、エタノール 150 ml 及び無水塩化マグネシウム 9.5 g を連続して加えた。次いで、ガラス製反応容器内の温度をゆっくりと約 50 に上げ、良く攪拌して無水塩化マグネシウムを溶解した。無水塩化マグネシウムが実質的に溶解した後、この系をその温度で、さらに 2.5 時間保持して塩化マグネシウム溶液を生成させた。

【0083】

2. 複合担体の調製

上記溶液にヒュムド・シリカ 6 g を加えて、室温で 1 時間攪拌してスラリーとした。次いで、入口温度を 190、出口温度を 110 に調節した噴霧乾燥機を使って噴霧乾燥を行い、平均粒子径約 16 ミクロンの球状複合担体を生成した。

【0084】

3. 固体触媒成分の調製

実施例 1 に記載した方法により固体触媒成分を調製した。

【0085】

プロピレンの重合

プロピレンの重合方法は実施例 1 に記載した方法と同じとした。触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり PP が 23.0 Kg であった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス (II) は 96.0 %、メルトインデックス (MI) は 7.2 g / 10 min、かつ、重合体の嵩密度が 0.42 g / ml であった。

【0086】

実施例 8

1. 塩化マグネシウム溶液の調製：

窒素で完全に置換した攪拌器の付いた 350 ml のガラス製反応容器にエタノール 34.5 ml、n-ブタノール 18.5 ml 及び THF 32.4 を連続して加えた。ガラス製反応容器内の温度が急激に上昇しないように調節し、攪拌しながら、無水塩化マグネシウム 9.5 g を加え、次いで、ガラス反応器内の温度をゆっくりと約 60 に上げ、良く攪拌して無水塩化マグネシウムを溶解した。無水塩化マグネシウムが実質的に溶解した後、この系をその温度で、さらに 2.5 時間保持して塩化マグネシウム溶液を生成させた。

【0087】

2. 複合担体の調製

上記溶液にヒュムド・シリカ 6 g を加えて、室温で 1 時間攪拌してスラリーとした。次いで、入口温度を 200、出口温度を 130 に調節した噴霧乾燥機を使って噴霧乾燥を行い、平均粒子径約 17 ミクロンの球状複合担体を生成した。

【0088】

3. 固体触媒成分の調製

上記で得た複合担体 9.1 g を事前に 0 に冷却した 100 ml の  $\text{TiCl}_4$  中にゆっくりと加えた。この混合物を 1 時間掛けて 40 に加熱した後、その温度で、2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン 4.7 mmol を加えた。次いで、混合物を 0.5 時間で 100 に加熱し、この温度で 2 時間保持した後、ろ過して母液

10

20

30

40

50

を除去した。追加の  $\text{TiCl}_4$  の  $100\text{ ml}$  を反応容器に加え、内容物を  $0.5$  時間で  $120^\circ\text{C}$  に加熱した後、 $1$  時間、その温度で保持し、次いで、ろ過して母液を除去した。 $60^\circ\text{C}$  で、毎回  $60\text{ ml}$  のヘキサンを使用して残存の固体を  $5$  回洗浄した。最後に、該固体を乾燥して固体触媒成分を得た。

この触媒成分は、 $\text{Mg}$  含有量が  $13.2$  重量%、チタン含有量が  $3.3$  重量%、 $2$ -イソペンチル- $2$ -イソプロピル- $1,3$ -ジメトキシプロパン含有量が  $8.8$  重量%であった。

#### 【0089】

##### プロピレンの重合

$70^\circ\text{C}$  で  $1$  時間、プロピレンガスでパージした  $5\text{ L}$  のオ-トクレ-ブに、 $\text{AlEt}_3$  のヘキサン溶液 ( $0.5\text{ mmol/ml}$ )  $5\text{ ml}$ 、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン ( $\text{CHMMS}$ ) のヘキサン溶液 ( $0.1\text{ mmol/ml}$ )  $1\text{ ml}$ 、ヘキサン  $10\text{ ml}$  に入れた上記固体球状触媒成分  $8.0\text{ mg}$  及び水素  $1.7\text{ NL}$  を入れ、次いで液体プロピレン  $1.5\text{ Kg}$  を導入した。反応容器を攪拌しながら  $5$  分間で  $70^\circ\text{C}$  に加熱した後、その温度及び自源圧力で  $2$  時間重合した。攪拌を止め、重合していないプロピレンモノマ-を除去し、反応容器内の温度を室温まで冷した。 $370\text{ g}$  の  $\text{PP}$  粉末を得た。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス ( $\text{II}$ ) は  $98.0\%$ 、メルトインデックス ( $\text{MI}$ ) は  $5.1\text{ g/10 min}$ 、分子量分布 ( $\text{Mw/Mn}$ ) は  $7.1$  であった。触媒活性は固体触媒成分  $1\text{ g}$  当たり  $\text{PP}$  が  $46.3\text{ Kg}$ 、かつ重合体の嵩密度が  $0.43\text{ g/ml}$  であった。

10

20

#### 【0090】

##### 実施例 9

塩化マグネシウム溶液、複合担体及び触媒成分は実施例 8 の方法に従い、プロピレンの重合は、外部電子供与体を加えないことを除いて、実施例 8 に記載の方法により行った。触媒活性は固体触媒成分  $1\text{ g}$  当たり  $\text{PP}$  が  $51.5\text{ Kg}$ 、かつ重合体の嵩密度が  $0.42\text{ g/ml}$  であった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス ( $\text{II}$ ) は  $94.3\%$ 、メルトインデックス ( $\text{MI}$ ) は  $6.2\text{ g/10 min}$  及び分子量分布 ( $\text{Mw/Mn}$ ) は  $7.0$  であった。

#### 【0091】

##### 実施例 10

##### 1. 塩化マグネシウム溶液の調製:

攪拌器の付いた  $350\text{ ml}$  のガラス製反応容器内を窒素で完全に置換した後に、エタノール  $34.5\text{ ml}$  及びイソプロパノール  $45.5\text{ ml}$  を連続して加えた。ガラス製反応容器内の温度が急激に上昇しないように調節し、攪拌しながら、無水塩化マグネシウム  $9.5\text{ g}$  を加え、次いで、ガラス反応器内の温度をゆっくりと約  $75^\circ\text{C}$  に上げ、良く攪拌して無水塩化マグネシウムを溶解した。無水塩化マグネシウムが実質的に溶解した後、この系をその温度で、さらに  $2.5$  時間保持して塩化マグネシウム溶液を生成させた。

#### 【0092】

##### 2. 複合担体の調製

上記溶液にヒュ-ムド・シリカ  $5\text{ g}$  を加えて、室温で  $1$  時間攪拌してスラリーとした。次いで、入口温度を  $190^\circ\text{C}$ 、出口温度を  $110^\circ\text{C}$  に調節した噴霧乾燥機を使って噴霧乾燥を行い、平均粒子径約  $19$  ミクロンの球状複合担体を生成した。

40

#### 【0093】

##### 3. 固体触媒成分の調製

実施例 8 に記載の方法に従い、固体触媒成分を調製した。

#### 【0094】

##### プロピレンの重合

プロピレンの重合は実施例 8 に記載の方法により行った。触媒活性は固体触媒成分  $1\text{ g}$  当たり  $\text{PP}$  が  $54.0\text{ Kg}$ 、かつ重合体の嵩密度が  $0.42\text{ g/ml}$  であった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス ( $\text{II}$ ) は  $9$

50

7.6%、メルトインデックス(MI)は5.2 g / 10 min及び分子量分布(Mw / Mn)は7.3であった。

【0095】

#### 実施例 1 1

塩化マグネシウム溶液、複合担体及び触媒成分の調製は実施例 10記載の方法に従った。プロピレンの重合は外部電子供与体を加えないことを除き、実施例 10の方法に従って行った。

触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり PP が 60.0 Kg、かつ重合体の嵩密度が 0.40 g / mlであった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス(II)は 93.8%、メルトインデックス(MI)は 6.3 g / 10 min及び分子量分布(Mw / Mn)は 7.3であった。

10

【0096】

#### 実施例 1 2

2 - イソペンチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパンの代わりに 9, 9 - ビス(メトキシメチル)フルオレンを用いたことを除き、実施例 8を繰り返した。

触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり PP が 54.2 Kg、かつ重合体の嵩密度が 0.43 g / mlであった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス(II)は 97.8%、メルトインデックス(MI)は 4.0 g / 10 min及び分子量分布(Mw / Mn)は 7.6であった。

20

【0097】

#### 実施例 1 3

プロピレンの重合中に外部電子供与体を加えないことを除き、実施例 12を繰り返した。

触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり PP が 62.4 Kg、かつ重合体の嵩密度が 0.40 g / mlであった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス(II)は 92.8%、メルトインデックス(MI)は 5.3 g / 10 min及び分子量分布(Mw / Mn)は 7.4であった。

【0098】

#### 実施例 1 4

2 - イソペンチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパンの代わりに 9, 9 - ビス(メトキシメチル)フルオレンを用いたことを除き、実施例 10を繰り返した。

30

触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり PP が 58.6 Kg、かつ重合体の嵩密度が 0.43 g / mlであった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス(II)は 97.8%、メルトインデックス(MI)は 4.0 g / 10 min、分子量分布(Mw / Mn)は 7.4であった。

【0099】

#### 実施例 1 5

プロピレンの重合中に外部電子供与体を加えないことを除き、実施例 14を繰り返した。

触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり PP が 64.3 Kg、かつ重合体の嵩密度が 0.40 g / mlであった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス(II)は 93.0%、メルトインデックス(MI)は 5.8 g / 10 min及び分子量分布(Mw / Mn)は 7.3であった。

40

【0100】

#### 実施例 1 6

1. 塩化マグネシウム溶液の調製:

窒素で完全に置換した攪拌器の付いた 350 ml のガラス製反応容器内にエタノール 200 ml 及び無水塩化マグネシウム 9.5 g を攪拌しながら加えた。その際、ガラス製反応容器内の温度が急激に上昇しないように調節した。次いで、ガラス反応器内の温度をゆっくりと約 60 に上げ、良く攪拌して無水塩化マグネシウムを溶解した。無水塩化マグ

50

ネシウムが実質的に溶解した後、この系をその温度で、さらに 2.5 時間保持して塩化マグネシウム溶液を生成させた。

#### 【0101】

#### 2. 複合担体の調製

上記溶液にヒュ・ムド・シリカ 6 g を加えて、室温で 1 時間攪拌してスラリーとした。次いで、入口温度を 200、出口温度を 130 に調節した噴霧乾燥機を使って噴霧乾燥を行い、平均粒子径約 18 ミクロンの球状複合担体を生成した。

#### 【0102】

#### 3. 固体触媒成分の調製

実施例 12 に記載の方法に従い、固体触媒成分を調製した。

10

#### 【0103】

#### プロピレンの重合

プロピレンの重合は実施例 8 記載と同じ方法とした。

触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり PP が 43.6 Kg、かつ重合体の嵩密度が 0.42 g/ml であった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス (II) は 97.0%、メルトインデックス (MI) は 5.6 g/10 min 及び分子量分布 (Mw/Mn) は 7.1 であった。

#### 【0104】

#### 比較例 1

触媒成分の調製 (本発明の複合担体は使用しなかった) :

20

高純度の窒素で完全に置換した反応容器に、無水塩化マグネシウム 0.05 モル、トルエン 95 ml、エポキシクロロプロパン (ECP) 0.05 モル及びリン酸トリイソブチルエステル (TBP) 0.046 モルを連続的に加えた。

この混合物を攪拌しながら 50 に加熱した後、この温度で 2.5 時間保持して固体を完全に溶解した。次いで、無水フタル酸 0.0095 モルを加え、この混合物をこの温度で 1 時間保持した。この溶液を -25 に冷却し、TiCl<sub>4</sub> の 56 ml を 1 時間で滴下した後、この反応混合物をゆっくりと 80 に加熱した。加熱している間、固体が次第に沈殿した。この系に、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン 2 g を加えた後、この温度で更に 1 時間保持し反応させた。ろ過し、得られた残渣を 100 ml のトルエンで 2 回洗浄した。茶色かかった固体沈殿物を得た。

30

得られた固体沈殿物を 60 ml のトルエン及び 40 ml の TiCl<sub>4</sub> を用いて、90 で 2 時間処理した後、上澄みを除去し、残渣を再度処理した。上澄みの除去後、110 で、残渣を毎回 100 ml のトルエンで 3 回及び毎回 100 ml のヘキサンで 4 回洗浄して固体触媒成分を得た。

#### 【0105】

#### プロピレンの重合

重合時間を 1 時間としたこと以外は、実施例 9 に記載と同じプロピレンの重合方法とした。

触媒活性は固体触媒成分 1 g 当たり PP が 53.6 Kg、かつ重合体の嵩密度が 0.44 g/ml であった。得られたポリプロピレンのアイソタクチックインデックス (II) は 98.8%、メルトインデックス (MI) は 4.5 g/10 min 及び分子量分布 (Mw/Mn) は 3.6 であった。

40

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0106】

本発明の複合担体を用いて調製した触媒をプロピレンの重合に使用すると、本質的な成分である 1,3-ジエテル化合物及びチタン化合物が高い重合活性を示し、かつ得られる重合体の嵩密度が高いというだけでなく、内部電子供与体として 1,3-ジエテル化合物を使用する触媒成分の特性、すなわち、触媒成分が良い水素反応性を有し、かつ、外部電子供与体が不要であるという特性が残存していることが、上記の実施例から分る。更に、得られた重合体は Mw/Mn が 7 より大きく、広い分子量分布を有している。本発明

50



の複合担体を使用しないで、内部電子供与体として 1 , 3 - ジエ - テル化合物を用いて触媒を調製した場合は、得られる重合体は比較例に示したように分子量分布が狭いものである。

## 【 国际调查报告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/CN2004/000126
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC7 C08F4/02,C08F4/64,C08F10/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC C08F4/, C08F2/, C08F10/00-10/14,C08F110-110/14,C08F210/00-210/18		
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 practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP2001122612A (ASAHI GLASS CO LTD),8.May.2001(08.05.2001),examples and claims	1-25
A	US5895770A (PQ CORP),20.April.1999(20.04.1999), examples and claims	1-25
A	EP778295A1 (BASF AG),11.June.1997(11.06.1997), examples and claims	1-25
A	DE4128829A1 (BASF AG),04.March.1993(04.03.1993), examples and claims	1-25
A	EP413469A(NIPPON OIL KK),20.February.1991(20.02.1991), examples and claims	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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 26,April,2004		Date of mailing of the international search report 13 · MAY 2004 (13 · 05 · 2004)
Name and mailing address of the ISA/ 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer Xia zhengdong Telephone No. 8610-62085549

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2004/000126

Patent document cited in research report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP2001122612A	08.05.2001		
US5895771A	20.04.1999		
EP778295A1	11.06.1997	TW494107A	11.07.2002
		DE19545499A1	12.06.1997
		AU7414495A	12.06.1997
		JP9286819A	04.11.1997
		US5744567A	28.04.1998
		ZA9610223A	26.08.1998
		AU710890B	30.09.1999
		US6013742A	11.01.2000
		CN1158860A	10.09.1997
DE4128829A1	04.03.1993	EP5305599A1	10.03.1993
		BR9202981A	06.04.1993
		JP5194649A	03.08.1993
		TW215925A	11.11.1993
		US528824A	22.02.1994
		ZA9206519A	08.05.1996
		EP530519B1	08.05.1996
		DE59206219GG	13.06.1996
		ES2086579T T3	01.07.1996
		RU2090571C1	20.09.1997
EP4134469A	20.02.1991	JP3064306A	19.03.1991
		EP413469B1	21.06.1995
		DE69020263EE	27.07.1995
		US5506183A	09.04.1996
		JP25668292B2 B2	25.12.1996

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/000126

## A. 主题的分类

IPC7 C08F4/02,C08F4/64,C08F10/06

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC C08F4/, C08F2/, C08F10/00-10/14,C08F110-110/14,C08F210/00-210/18

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

## C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	JP2001122612A (ASAHI GLASS CO LTD) 8.5 月 2001(08.05.2001), 实施例和权利要求	1-25
A	US5895770A (PQ CORP) 20.4 月 1999(20.04.1999), 实施例和权利要求	1-25
A	EP778295A1 (BASF AG) 11.6 月 1997(11.06.1997), 实施例和权利要求	1-25
A	DE4128829A1 (BASF AG) 04.3 月 1993(04.03.1993), 实施例和权利要求	1-25
A	EP413469A(NIPPON OIL KK) 20.2 月 1991(20.02.1991), 实施例和权利要求	1-25

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇

引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

26.4 月 2004(26.04.2004)

国际检索报告邮寄日期

13·5月2004(13·05·2004)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

夏正东

电话号码: (86-10)62085549



国际检索报告 关于同族专利的信息		国际申请号 PCT/CN2004/000126	
检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP2001122612A	08.05.2001		
US5895770A	20.04.1999		
EP778295A1	11.06.1997	TW494107A	11.07.2002
		DE19545499A1	12.06.1997
		AU7414495A	12.06.1997
		JP9286819A	04.11.1997
		US5744567A	28.04.1998
		ZA9610223A	26.08.1998
		AU710890B	30.09.1999
		US6013742A	11.01.2000
		CN1158860A	10.09.1997
DE4128829A1	04.03.1993	EP530599A1	10.03.1993
		BR9202981A	06.04.1993
		JP5194649A	03.08.1993
		TW215925A	11.11.1993
		US528824A	22.02.1994
		ZA9206519A	08.05.1996
		EP530599B1	08.05.1996
		DE59206219GG	13.06.1996
		ES2086579T T3	01.07.1996
		RU2090571C1	20.09.1997
EP413469A	20.02.1991	JP3064306A	19.03.1991
		EP413469B1	21.06.1995
		DE69020263EE	27.07.1995
		US5506183A	09.04.1996
		JP2566829B2 B2	25.12.1996

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, IT, LU, MC, NL, 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 チェン ウェー  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 チャン ティエンイー  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 ドウ ホンピン  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 シャ シェンツ  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 チャン ダンシェン  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 イエン リーシン  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 ワン イーシェン  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 ワン シンシェン  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 リー チイー  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 ガォ ピン  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 イー マオピン  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 イー ルーチャン  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 マー チンシャン  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

(72) 発明者 ウァン シャオドン  
 ゾンクォー ベージンシ ツアウヤンチェイ ベーシャンファンドンルー 1 4 ハオ

F ターム(参考) 4J015 DA05 DA16 DA33 DA37

4J128 AA01 AB01 AC04 AC05 AC06 BA00A BA01B BA02B BB00A BB01B  
 BC15B BC16B BC17B BC34B BC35B BC36B CA15C CA16C CA28C CB23C  
 CB24C CB30A CB30C CB36C CB43C CB44C CB46C CB47C CB48C CB53C  
 CB88C CB89C CB92C EA01 EB02 EB04 EB05 EB07 EB08 EB09  
 EB10 EB11 EC01 EC02 EC05 FA01 FA02 FA07 FA09 GA05  
 GA06 GA09 GA14 GB01