

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4733053号
(P4733053)

(45) 発行日 平成23年7月27日 (2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年4月28日 (2011.4.28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 31/08 (2006.01)

C O 7 C 31/08 C S P

C O 8 F 4/652 (2006.01)

C O 8 F 4/652

C O 7 F 7/28 (2006.01)

C O 7 F 7/28 A

C O 7 F 7/28 B

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2006-545950 (P2006-545950)
 (86) (22) 出願日 平成16年11月24日 (2004.11.24)
 (65) 公表番号 特表2007-517784 (P2007-517784A)
 (43) 公表日 平成19年7月5日 (2007.7.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/013371
 (87) 国際公開番号 W02005/063832
 (87) 国際公開日 平成17年7月14日 (2005.7.14)
 審査請求日 平成19年11月21日 (2007.11.21)
 (31) 優先権主張番号 03104960.4
 (32) 優先日 平成15年12月23日 (2003.12.23)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 60/534,472
 (32) 優先日 平成16年1月6日 (2004.1.6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 506126071
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
 チエタ・ア・レスポンサビリタ・リミター
 タ
 イタリア国 20124 ミラノ、ヴィア
 ・ペルゴレシ 25
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウムジクロライド-エタノール付加物およびそれから得られる触媒成分

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

MgCl₂、エタノールおよび水ではないルイス塩基(RX_m)を含む付加物であって、該付加物が式MgCl₂・(EtOH)_n(RX_m)_p (ここで、nは2~6であり、Rは2~6の炭素原子を有する炭化水素基であり、Xは-OH基であり、mは1以上であり、pは次の式p/(n+p) 0.05を満足する値を有する)で定義されるモル比で存在する付加物。

【請求項 2】

化合物RX_mがメタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、フェノール、4-メチル-1-フェノール、2,6-ジメチル-1-フェノール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、マンニトール、ポリビニルアルコールからなる群から選択される、請求項 1 に記載の付加物。

【請求項 3】

遷移金属化合物と請求項 1 または 2 に記載の付加物との反応生成物を含む、オレフィンの重合用触媒成分。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の触媒成分を含む触媒系の存在下に行われる、式CH₂=CHR (ここで、Rは水素または1~12の炭素原子を有する炭化水素基である)のオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特別な化学的および物理的性質で特徴付けられるマグネシウムジクロライド／エタノール付加物に関する。本発明の付加物は、オレフィン重合用の触媒成分の前駆体として、特に有用である。

【背景技術】

【0002】

$\text{MgCl}_2 \cdot \text{アルコール}$ 付加物およびオレフィン重合用触媒成分の製造におけるその使用は、当該技術分野において周知である。

$\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ 付加物とハロゲン化遷移金属化合物との反応により得られるオレフィン重合用触媒成分が、USP 4,399,054に記載されている。その付加物は、不混和性の分散媒体に溶解付加物を乳化させ、そのエマルジョンを冷却液体中でクエンチし、球状粒子の形態で付加物を回収することにより製造される。その付加物の結晶化度に関する物理的特徴は何も報告されていない。

10

【0003】

改良された特徴を有し、 $5^\circ \sim 15^\circ$ の範囲の2回折角において、3つの主要な回折線が $8.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4 \pm 0.2^\circ$ および $9.8 \pm 0.2^\circ$ の回折角2に存在し、最も強い回折線が $2\theta = 8.8 \pm 0.2^\circ$ のものであり、他の2つの回折線の強度は最も強い回折線の少なくとも0.2倍の強度である、特定のX-線回折スペクトルにより特徴付けられる $\text{MgCl}_2 \cdot \text{アルコール}$ 付加物が、WO98/44009に開示されている。

20

【0004】

該付加物は、式 $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{EtOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ここで、 m は2.2～3.8であり、 n は0.01～0.6である）で表される。上記のX-線スペクトルに加えて、上記の付加物は、 90° より低い温度でピークが存在しないか、または該温度より低い温度でピークが存在したとしても、該ピークに関連する融解エンタルピーは、全融解エンタルピーの30%未満である示差走査熱量(DSC)プロファイルによって特徴付けられる。

【0005】

これらの付加物は、長い反応時間および不活性希釈剤の不存在または気化アルコールの使用を含む条件下に、 MgCl_2 とアルコールとの反応を含む特別な製造法により得られる。実施例において、水の含量については何も述べられていない。これらの付加物から得られる触媒成分は、先行技術の付加物から得られるものより増大した活性を有する。

30

しかしながら、なお改良された活性を有する触媒成分を入手できることが、工業プラントの稼動で得られる経済的な利点から、前々から必要とされている。

【0006】

国際出願W003/082930には、最も高い熔融温度(T_m)ピークが 109° 以上であって、 103J/g 以下の会合(associated)融解エンタルピー(ΔH)を有するDSCプロファイルにより特徴付けられる、付加物の全重量に対して最大1重量%までの水を任意に含んでもよい $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{EtOH}$ 付加物（ここで、 m は2.5～3.2である）が記載されている。

【0007】

本発明の付加物から得られる触媒成分は、先行技術の付加物から製造される触媒に比べて増大された活性により特徴付けられる、オレフィン重合用触媒を与えることができる。結果は良好だけれども、所期の付加物を得るために、その方法を過度に煩わしくする、系の水分の厳密な制御が適用されなければならない。

40

さらに、融解エンタルピーの会合値は結晶化傾向の効果により時間とともに増加し、そのような挙動は、遷移金属化合物との反応で、多少劣った性質を有する触媒成分を生じ得る付加物をもたらす得るであろう。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

それゆえに、高い重合活性を有し、比較的低い融解エンタルピーをもった触媒成分を生

50

成できる付加物を見出すことは重要である。さらに、そのような比較的低い融解エンタルピーの増加が、時間とともに少なくとも抑えられるなら、それは価値のある性質を有する触媒成分における変換をより容易にするために役立つであろう。

【課題を解決するための手段】

【0009】

それゆえ、本発明は、 $MgCl_2$ 、エタノールおよび水ではないルイス塩基(LB)を含む付加物であって、該付加物が次の式 $MgCl_2 \cdot (EtOH)_n(LB)_p$ (ここで、 n は2~6であり、 p は次の式 $p/(n+p) \geq 0.1$ を満足する値を有する)で定義されるモル比で存在する付加物に関する。

好ましくは、 p は次の式 $p/(n+p) \geq 0.05$ 、より好ましくは $p/(n+p) \geq 0.0125$ を満足する値を有する。

10

【0010】

ルイス塩基は、カルボン酸、アミド、アルデヒド、エステル、エーテル、ケトン、シラン、アミン、アルコールおよびニトリルから選択され得る。好ましくは、ルイス塩基は、エーテル、エステルおよび式 RX_m (ここで、 R は1~20の炭素原子を有する炭化水素基であり、 X は $-NH_2$ 、 $-NHR$ または $-OH$ 基であり、 m は1以上である)の化合物から選択される。

【0011】

R は1~10の炭素原子、好ましくは2~6の炭素原子を有するアルキルまたはアルキリデン基が好ましく、 X は好ましくは $-OH$ であり、 m は1~6の範囲であり、好ましくは1、2または3である。

好ましいエーテルは、C2-C20脂肪族エーテル、および特に好ましくはテトラヒドロフラン、ジオキサンのような3~5の炭素原子を有する環状エーテルである。2以上のエーテル基を有する鎖状または環状の脂肪族エーテルも好適である。好ましいエステルは、C1-C10脂肪族カルボン酸のアルキルエステル、特に酢酸エチルおよびギ酸メチルのような脂肪族モノカルボン酸のC1-C4アルキルエステルである。

20

【0012】

式 RX_m の化合物の代表例は、メタノール、プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 i -ブタノール、 sec -ブタノール、 $tert$ -ブタノール、ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、フェノール、4-メチル-1-フェノール、2,6-ジメチル-1-フェノール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、マンニトール、ポリビニル-アルコール、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミンである。

30

【0013】

他のルイス塩基の具体例は、酢酸類、アセトニトリル、ホルムアルデヒド、アセトアミド、ホルムアミド、3-ピコリンである。

一般的に、該付加物に付随した融解エンタルピーは100 J/gより低く、最も好ましくは85~95 J/gの範囲である。上記のように、これらの値は付加物の製造から2日以内に測定されたものである。しかしながら、本出願人は、本発明の付加物が、時間とともに増加する融解エンタルピーのより低い傾向を有することに気づいた。例えば、この増加は一週間後に全然ないか、わずか2~4 J/gに限定され得る。

40

【0014】

水がこれらの付加物中に存在していてもよい。その含量は、 $MgCl_2$ 、エタノールおよびLBの合計に基づいて、0.8重量%より低く、好ましくは0.6重量%より低い。

DSCプロファイルにおいて、ただ一つのピークを示す付加物に特に興味があるが、95~98領域中にさらなるピークが存在してもよい。しかしながら、後者の場合は、それらに付随する融解エンタルピーは、全融解エンタルピーの30%より低く、好ましくは20%より低く、さらに好ましくは10%より低い。DSC分析は、後記の装置および手順により行われる。

【0015】

また、本発明の付加物は5°~15°の2回折角の範囲に、3つの主要な回折線が $8.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4 \pm 0.2^\circ$ および $9.8 \pm 0.2^\circ$ の2回折角に存在し、最も強い回折線が $2\theta = 8.8 \pm 0.2$

50

。におけるものであり、他の2つの回折線の強度が最も強い回折線の強度の少なくとも0.2倍である、X-線回折スペクトルにより特徴付けられ得るが、厳密に要請されるものではない。

【0016】

本発明の付加物は、いくつかの方法により製造され得る。特に、W098/44009に記載された一般的な方法が好適である。水分含量を減らす方法の一つは、出発反応物の水分含量を注意深く制御することである。実際に、 $MgCl_2$ とEtOHは両方とも非常に吸湿性であり、それらの構造中に水を取り込む傾向がある。

その結果として、反応物の水分含量が比較的高いければ、たとえ水が別の成分として加えられなかったとしても、最終の $MgCl_2$ -EtOH付加物は高過ぎる水分含量を含み得る。

10

【0017】

固体または液体中の水分含量を制御もしくは低下させるための手段は、当該技術分野で周知である。 $MgCl_2$ 中の水分含量は、例えばそれをオープン中、高温で乾燥することによるか、またはそれを水に対して反応性の化合物と反応させることより下げることができる。例えば、HClの気流が、 $MgCl_2$ から水を除去するのに用いられる。

液体からの水は、蒸留、またはモレキュラーシーブのような水を取り去ることができる物質と液体を接触させるなどのような種々の操作により除くことができる。これらの予防措置が一回講じられれば、本発明の付加物を製造するためのマグネシウムクロライドとエタノールとの反応は、種々の方法により行うことができる。

【0018】

20

これらの方法の一つによれば、熔融付加物に対して不混和性でかつ化学的に不活性な不活性液体中にマグネシウムジクロライドの粒子を分散させ、 $MgCl_2$ ・エタノール付加物の熔融温度以上に系を加熱し、次いで気相状態にある所望量のアルコールを加えることにより、付加物は製造される。それらの物理的性質により、LBは $MgCl_2$ または気相状態のEtOHのいずれかと共に加えられる。温度は、付加物が完全に熔融するような値に保たれる。

【0019】

次いで、熔融付加物は、それに対して不混和性でかつ化学的に不活性な液体媒体中に乳化され、次いで付加物を不活性な冷却液体と接触させてクエンチすることにより、付加物の固化が得られる。

【0020】

30

$MgCl_2$ が分散させられる液体は、熔融付加物に対して不混和性でかつ化学的に不活性な液体であればよい。例えば、脂肪族、芳香族または脂環式の炭化水素がシリコンオイルと同様に用いられる。ワセリンオイルのような脂肪族炭化水素が特に好ましい。 $MgCl_2$ 粒子が不活性液体に分散させられたあと、混合物は好ましくは125より高い温度、より好ましくは150より高い温度で加熱される。都合よくは、気化されたアルコールが混合物の温度以下の温度で加えられる。

【0021】

もう一つの方法によれば、本発明の付加物は、 $MgCl_2$ 、LBおよびエタノールを不活性液体分散剤の不存在下に接触させ、系を付加物の熔融温度以上に加熱し、そして完全に熔融した付加物を得るように該条件を維持することにより製造される。次いで、該熔融付加物は、それに対して不混和性でかつ化学的に不活性な液体媒体中で乳化され、最後に付加物と不活性な冷却液体とを接触させてクエンチすることにより、付加物の固化を得る。特に、付加物は、その熔融温度以上の温度に、攪拌条件下、10時間以上、好ましくは10~150時間、より好ましくは20~100時間保たれるのが好ましい。

40

【0022】

あるいは、付加物の固化を得るために、熔融付加物の噴霧冷却方法が行われ得る。

これら全ての方法は、オレフィンの重合用、特に気相重合方法用の球状触媒成分の製造に非常に適している、球状の形態を有する固形付加物を与える。

以下に示される実施例で、本発明の付加物の製造が、特にLBとしてのアルコール類およびグリコール類について、詳細に記載される。しかしながら、該製造は、一般的な有効性

50

を有しており、本発明の他のLBを含む付加物を製造するために首尾よく用いられ得る。

【0023】

オレフィンの重合において用いられる触媒成分は、本発明の付加物に担持された周期律表のIV~VI族の一つの遷移金属化合物を含む。

該触媒成分の製造に適した方法は、本発明の付加物と遷移金属化合物との反応を含む。

【0024】

遷移金属化合物の中で、特に好ましいのは、式 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ [ここで、 n は0~ y (y はチタニウムの原子価)の間に含まれ、 X はハロゲンであり、 R は1~8の炭素原子を有するアルキル基またはCOR基である]のチタニウム化合物である。それらの中で、特に好ましいのは、チタニウムテトラハライドまたはチタニウムハロゲンアルコラートのような、少なくとも一つのTi-ハロゲン結合を有するチタニウム化合物である。特に好ましいチタニウム化合物は、 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OBu)_4$ 、 $Ti(OBu)Cl_3$ 、 $Ti(OBu)_2Cl_2$ 、 $Ti(OBu)_3Cl$ である。

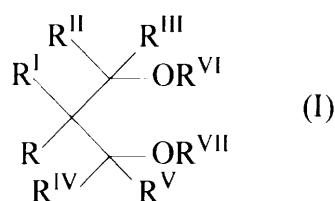
【0025】

好ましくは、反応は、冷 $TiCl_4$ (一般的に0)中に付加物を懸濁することにより行われ、次いで、そのようにして得られた混合物を80~130 まで加熱し、この温度で0.5~2時間保つ。その後、過剰の $TiCl_4$ を除去し、固形成分を回収する。 $TiCl_4$ との処理は1回以上行われ得る。

【0026】

遷移金属化合物と付加物との反応は、特にオレフィン重合用の立体特異的触媒を製造するときには、電子供与体化合物 (内部供与体) の存在下に行うこともできる。該電子供与体化合物は、エステル、エーテル、アミン、シランおよびケトンから選択され得る。特に、例えば、安息香酸、フタル酸、マロン酸およびコハク酸のエステルのような、モノまたはポリカルボン酸のアルキルおよびアリールエステルが好ましい。そのようなエステルの具体的な例は、 n -ブチルフタレート、ジ-イソブチルフタレート、ジ- n -オクチルフタレート、ジエチル 2,2-ジイソプロピルスクシネート、ジエチル 2,2-ジシクロヘキシル-スクシネート、エチル-ベンゾエートおよび p -エトキシ エチル-ベンゾエートである。さらに、式：

【化1】



(式中、 R 、 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} および R^V は互いに同一または異なって、水素または1~18の炭素原子を有する炭化水素基であり、 R^{VI} および R^{VII} は互いに同一または異なって、水素以外の $R \sim R^V$ と同じ意味を有し、 $R \sim R^{VII}$ の1以上の基は環を形成するために結合し得る)

の1,3-ジエーテルも有利に用いられ得る。 R^{VI} および R^{VII} が C_1 - C_4 アルキル基から選択される1,3-ジエーテルが特に好ましい。

【0027】

電子供与体化合物は、一般に、含まれるマグネシウムに対して1:4~1:20のモル比で存在する。

好ましくは、固形触媒成分の粒子は、実質的に球状の形態で、5~150 μm からなる平均直径を有する。「実質的に球状の形態」という用語は、大きい方の軸と小さい方の軸との比が1.5以下、好ましくは1.3以下を有する粒子を意味する。

【0028】

遷移金属化合物との反応の前に、本発明の付加物は、付加物自身のアルコール含量を下げ、多孔性を増す目的で、脱アルコール化処理に付すこともできる。脱アルコール化は、

EP-A-395083に記載されたような公知の方法により行われ得る。脱アルコール化処理の程度により、 MgCl_2 のモル当たり一般的に0.1~2.6モルの範囲のアルコール含量を有する部分的に脱アルコール化された付加物が得られる。脱アルコール化処理の後に、固形触媒成分を得るために、上記の技法により、付加物を遷移金属化合物と反応させる。

本発明の固形触媒成分は、一般的に10~500 m^2/g 、好ましくは20~350 m^2/g の表面積(B.E.T.法による)、および0.15 cm^3/g より高い、好ましくは0.2~0.6 cm^3/g の総多孔度(B.E.T.法による)を示す。

【0029】

本発明の触媒成分は、Al-アルキル化合物との反応により、アルファ-オレフィン $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （ここで、Rは水素または1~12の炭素原子を有する炭化水素基である）の重合用触媒を形成する。

10

アルキル-Al化合物は、好ましくは、例えば、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のようなトリアルキルアルミニウム化合物から選ばれる。 AlEt_2Cl および $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ のようなアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムハイドライドまたはアルキルアルミニウムセスキクロライドを、任意に上記のトリアルキルアルミニウムと混合して用いることもできる。

【0030】

Al/Tiの比は、1より高く、一般的に20~800の間である。

例えば、プロピレンおよび1-ブテンのような-オレフィンの立体規則性の重合の場合、内部供与体として用いられる化合物と同一でも異なってもよい電子供与体化合物（外部供与体）を、上記で開示された触媒の製造に用いることができる。

20

【0031】

内部供与体がポリカルボン酸のエステル、特にフタル酸エステルである場合、外部供与体は好ましくは式 $\text{R}_a^1\text{R}_b^2\text{Si}(\text{OR}^3)_c$ （ここで、aおよびbは0~2の整数であり、cは1~3の整数であり、(a+b+c)の和は4であり、 R^1 、 R^2 および R^3 は、1~18の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である）を有する、少なくとも一つのSi-OR結合を含むシラン化合物から選択される。特に好ましいのは、aが1であり、bが1であり、cが2であり、 R^1 および R^2 の少なくとも一つが、3~10の炭素原子を有する分枝アルキル、シクロアルキルまたはアリール基であり、 R^3 が C_1 - C_{10} アルキル、とりわけメチルである、シリコン化合物である。そのような好ましいシリコン化合物の例は、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル-t-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である。

30

【0032】

さらに、aが0であり、cが3であり、 R^2 が分枝アルキルまたはシクロアルキル基であり、そして R^3 がメチルであるシリコン化合物も好ましい。そのような好ましいシリコン化合物の例は、シクロヘキシルトリメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシランおよびテキシル(thexyl)トリメトキシシランである。

前記の式を有する1,3-ジエーテルも、外部供与体として用いることができる。しかしながら、1,3-ジエーテルが内部供与体として用いられる場合、触媒の立体特異性は既に十分に高いので、外部供与体の使用は避けることができる。

40

【0033】

前に示されたように、本発明の成分およびそれから得られる触媒は、式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （ここで、Rは水素または1~12の炭素原子を有する炭化水素基である）のオレフィンの（コ）重合法における適用が見出される。

本発明の触媒は、当該技術分野で知られているあらゆるオレフィン重合法において用いることができる。それらは、例えば、希釈剤として不活性な炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、あるいは反応媒体として液体モノマー（例えばプロピレン）を用いる塊状重合において用いることができる。さらに、それらは、1以上の流動または機械的攪拌床反応器中で稼動し、気相で行われる重合法においても用いることができる。

50

【 0 0 3 4 】

重合は、一般的に、20～120℃、好ましくは40～80℃の温度で行われる。重合が気相で行われるとき、操作圧力は、一般的に、0.1～10 MPa、好ましくは1～5MPaである。塊状重合では、操作圧力は、一般的に、1～6 MPa、好ましくは1.5～4 MPaである。

【 0 0 3 5 】

本発明の触媒は、広い範囲のポリオレフィン物質を製造するのに非常に極めて有用である。製造できるオレフィンポリマーの具体例は、エチレンホモポリマーおよびエチレンと3～12の炭素原子を有するα-オレフィンとのコポリマーを含む高密度エチレンポリマー(HDPE、0.940 g/ccより高い密度を有する)；エチレンと3～12の炭素原子を有する1以上のα-オレフィンとのコポリマーからなり、エチレンに由来する単位を80モル%より高い含量で有する、鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE、0.940 g/ccより低い密度を有する)、ならびに極低密度(very low density)および超低密度(ultra low density)(ULDPEおよびULDPE、0.920 g/ccより低い密度、0.880 g/ccまでの密度を有する)；プロピレンに由来する単位を85重量%より高い含量で有する、アイソタクチックポリプロピレン、およびプロピレンとエチレンおよび/または他のアルファ-オレフィンとの結晶質コポリマー；1-ブテンに由来する単位を1～40重量%の含量で有する、プロピレンと1-ブテンとのコポリマー；プロピレンとエチレンおよび/または他のアルファ-オレフィンとのコポリマーを含む結晶質ポリプロピレンマトリックスおよび非晶質相を含むヘテロ相(heterophasic)コポリマーである。

【 実施例 】

【 0 0 3 6 】

以下の実施例は、本発明を説明するためのものであって、限定するものではない。
特徴付け

以下に示される性質は、次の方法により測定された：

DSC測定は、PERKIN ELMER DSC 7装置を使用して、5～125℃の範囲で、走査速度5℃/分で行われた。ドライボックス内で試料を詰めた容積40μlのアルミニウムカプセルが、試料の水和を避けるために用いられた。

アルコールおよび他のLBの含量は、GC分析により測定された。

【 0 0 3 7 】

実施例

触媒成分の製造のための一般的方法

攪拌装置を備えた1 Lのスチール製の反応器に、0℃で800 cm³のTiCl₄を導入し、室温で攪拌しながら、16 gの付加物を、供与体/Mgのモル比が10になるような量の内部供与体としてのジイソブチルフタレートと共に導入した。全体を90分かけて100℃に加熱し、これらの状態を120分以上維持した。攪拌を止めて、30分後に、100℃を維持しながら、沈殿した固体から液相を分離した。さらに固体の処理を行い、750 cm³のTiCl₄を加え、10分かけて120℃に混合物を加熱し、該状態を攪拌条件(500 rpm)下に60分間維持した。次いで、攪拌を中止し、30分後に、120℃を維持しながら、沈殿した固体から液相を分離した。その後、60℃で500 cm³の無水ヘキサンで3回、室温で500 cm³の無水ヘキサンで3回、洗浄を行った。次いで、得られた固形触媒成分を窒素環境下、40～45℃の範囲の温度で真空乾燥した。

【 0 0 3 8 】

重合試験のための一般的方法

攪拌装置、圧力計、温度計、触媒供給システム、モノマー供給ラインおよび温度調節ジャケットを備えた4 Lのスチール製オートクレーブを使用した。反応器に0.01 gr.の固形触媒成分、0.76 gのTEAL、0.076 gのジシクロペンチルジメトキシシラン、3.2 Lのプロピレンおよび1.5 Lの水素を充填した。この系を攪拌下に10分かけて70℃に加熱し、120分間、この状態を維持した。重合の最後に、未反応のモノマーを除去して、ポリマーを回収し、真空乾燥した。

【 0 0 3 9 】

実施例1

136.63 gの無水EtOHおよび0.93 gのブタノールを含む、IKA RE 166攪拌装置を備えた反応器に、93.16 gの $MgCl_2$ を室温で攪拌下に導入した。 $MgCl_2$ の添加終了後すぐに、温度を125℃まで上げ、この温度で3時間保った。その後、1600 cm³のOB55ワセリンオイルを導入し、125℃の温度を保ちながら、攪拌を1500 rpmにし、これを2分間保った。その後、混合物を、最終温度が12℃を超えないように冷却攪拌下のヘキサンを含む容器中に排出した。12時間後、回収された $MgCl_2 \cdot EtOH$ 付加物の固体粒子を、次いでヘキサンで洗浄し、40℃で真空乾燥した。組成物分析は、それらが54.2重量%のEtOHおよび0.3重量%のブタノールを含むことを示した。

DSCプロファイルは、90.1 J/gの会合融解エンタルピーと共に、105.6℃にピークを示した。一般的な方法により製造された触媒成分は、上記の一般的な重合方法により試験され、表1に示された結果を与えた。

【0040】

実施例2

ブタノールの量が2.77 gに増加した以外は、実施例1と同じ方法で行われた($MgCl_2$ 92.64 g、エタノール 138.55 g)。次いで、 $MgCl_2 \cdot EtOH$ 付加物の固体粒子をヘキサンで洗浄し、40℃で真空乾燥した。組成物分析は、それらが51.1重量%のEtOHおよび0.7%のブタノールを含むことを示した。

DSCプロファイルは、89.7 J/gの会合融解エンタルピーと共に、107.5℃にピークを示した。一般的な方法により製造された触媒成分は、上記の一般的な重合方法により試験され、表1に示された結果を与えた。

【0041】

実施例3

0.86 gのエチレングリコールがブタノールの代わりに用いられた以外は、実施例1と同じ方法で行われた($MgCl_2$ 86.0 g、エタノール 128.34 g)。次いで、 $MgCl_2 \cdot EtOH$ 付加物の固体粒子をヘキサンで洗浄し、40℃で真空乾燥した。組成物分析は、それらが57.2重量%のEtOHおよび0.4%のグリコールを含むことを示した。

DSCプロファイルは、90.1 J/gの会合融解エンタルピーと共に、107.4℃にピークを示した。一般的な方法により製造された触媒成分は、上記の一般的な重合方法により試験され、表1に示された結果を与えた。

【0042】

比較例1

ブタノールを用いない以外は、実施例1の方法が繰り返された。組成物分析は、その付加物が55.1重量%のEtOHを含むことを示した。DSCプロファイルは、102 J/gの会合融解エンタルピーと共に、109℃にピークを示した。一般的な方法により製造された触媒成分は、上記の一般的な重合方法により試験され、表1に示された結果を与えた。

【表1】

実施例	活性	I. I:	盛込嵩密度
1	65.1	97.4	0.41
2	65	98.3	0.41
3	69.6	97.9	0.42
比較例 1	54	98.0	0.376

10

20

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁
- (74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙
- (74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
- (74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子
- (72)発明者 コリーナ, ジャンニ
イタリア、フェラーラ、エルオーシー・カッサーナ、ヴィア トゥエンティーファースト アプリ
ル 1945、3
- (72)発明者 エヴァンゲリスティ, ダニエレ
イタリア、44100 フェラーラ、ヴィア デル カンポ、28
- (72)発明者 サッチェッティ, マリオ
イタリア、44100 フェラーラ、ヴィア シンツィオ ベルレッティ 30

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 特表2003-501522(JP, A)
米国特許第06417132(US, B1)
特開平03-062805(JP, A)
特開平10-298224(JP, A)
特開昭55-029591(JP, A)
国際公開第2004/026920(WO, A1)
特表2000-512309(JP, A)
国際公開第2003/082930(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 31/08
C07F 7/00-7/30
C08F 4/60-4/70