

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4738685号  
(P4738685)

(45) 発行日 平成23年8月3日 (2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日 (2011.5.13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 4/658 (2006.01)

C O 8 F 4/658

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 9 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2001-526589 (P2001-526589)	(73) 特許権者	502132128
(86) (22) 出願日	平成12年8月30日 (2000.8.30)		サウディ ペーシック インダストリーズ
(65) 公表番号	特表2003-510425 (P2003-510425A)		コーポレーション
(43) 公表日	平成15年3月18日 (2003.3.18)		サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤ
(86) 国際出願番号	PCT/NL2000/000605		ド ビーオー ボックス 5 1 0 1
(87) 国際公開番号	W02001/023441	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成13年4月5日 (2001.4.5)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成19年8月22日 (2007.8.22)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	99203144.3		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成11年9月27日 (1999.9.27)	(72) 発明者	ザカロフ, ウラジミル アレクサンドロ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ビチ
前置審査			ロシア国, 6 3 0 0 9 0, ノボシビル
			スク, 5 0 - 3 0, モルスコイ プル
			. (番地なし)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒成分の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 金属マグネシウムを、クロロベンゼン、クロロブタンまたは臭化エチルである有機ハライド R X と接触させ、その後、得られた溶解された反応生成物 I を固体残留生成物から分離し、その後、

b) 得られた反応生成物 I にテトラエトキシシランを添加し、その後、生成した沈殿を精製して反応生成物 II を得、

c) その後、反応生成物 II を  $TiCl_4$  と接触させ、得られた生成物を精製して触媒成分を得る

ことによるオレフィン重合用触媒成分の製造法であって、工程 b) においてテトラエトキシシランおよび反応生成物 I が、それらの導入中に  $Mg/Si$  比が実質的に変わらないように混合装置に導入されることを特徴とする方法。

【請求項 2】

混合装置が、反応生成物 II が得られるところの反応器に混合物を導入する前のテトラエトキシシランおよび反応生成物 I の予備混合に適する混合装置であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

混合装置がスタティックミキサーであることを特徴とする、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 4】

10

20

予備混合が 0 . 1 ~ 3 0 0 秒間行なわれることを特徴とする、請求項 2 ~ 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

予備混合が 1 ~ 5 0 秒間行なわれることを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

混合装置における温度が 0 ~ 8 0 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

予備混合中の温度が 1 0 ~ 5 0 であることを特徴とする、請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 8】

混合装置が、反応生成物 II が生成されるところの反応器であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

内部ドナー化合物が工程 c ) の間に導入されることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン重合用触媒成分の製造法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィンの製造のための担体上の触媒成分は、高い活性および高い立体特異性を有する。これらの触媒成分は、かなり前からすでに公知である。そのような触媒成分を製造するための必須要素は、マグネシウム含有担体およびそれに付着したチタン化合物である。オレフィンの重合の場合、アルキルアルミニウム化合物も助触媒として必要である。

【0003】

高活性の担持された触媒成分は、オレフィン、例えばプロピレンなどの重合のために最もよく使用される触媒成分である。触媒成分の高い活性によって、触媒成分中のチタン化合物の単位重量 % に対して高収率のポリオレフィンが得られる。したがって、製造されたポリオレフィンから触媒成分を除去する必要はもはやない。

30

【0004】

触媒成分のマグネシウム含有担体を製造するための方法がいくつかある。例えば、マグネシウム含有担体を粉碎してそれをスプレーするか、マグネシウム含有担体を沈殿させることができる。マグネシウム含有担体は、マグネシウム含有担体を製造するために、ハロゲン化する化合物でさらに処理され得る。マグネシウム含有担体を製造するための他のいくつかの方法が例えば、E. P. Moore (Jr.), Polypropylene Handbook, Hansen Publishers, 1996, p.22 に記載されている。

【0005】

そのような担持された触媒成分の製造法は、例えば、国際特許公開 WO - A - 9 6 / 3 2 4 2 7 に記載されている。この特許出願には、オレフィン重合用触媒成分の製造法が記載されている。触媒成分の製造では、マグネシウム化合物をチタン化合物と接触させる。ここで、マグネシウム化合物は下記によって得られる。

40

a) 金属マグネシウムを芳香族ハライド R X ( R は 2 0 までの炭素原子を含む芳香族基であり、X はハライドである ) と接触させ、その後、得られた溶解された反応生成物 I を固体残留生成物から分離し、その後、

b) 得られた反応生成物 I に、 - 2 0 ~ 2 0 の温度で、アルコキシ基またはアリールオキシ基含有シラン化合物を添加し、その後、生成した沈殿を精製して反応生成物 II を得、その後、工程 c ) の間に、反応生成物 II を  $TiCl_4$  と接触させ、得られた生成物を精製して触媒成分を得る。

50

## 【 0 0 0 6 】

## 【 発明が解決しようとする課題および課題を解決するための手段 】

この触媒成分の性能は非常に良好であり、この触媒成分は、高い活性および選択率をすでに示しているが、工程 b ) においてシラン化合物および反応生成物 I が同時に混合装置に導入されるところの本発明の方法によってより改善された触媒成分が得られる。

## 【 0 0 0 7 】

## 【 発明の実施の形態 】

ここで、および以降において、「同時の導入」は、これらの化合物を混合装置に導入する間に  $Mg / Si$  比が実質的に変わらないように反応生成物 I およびシラン化合物を導入することを意味する。

10

## 【 0 0 0 8 】

この方法は、触媒粒子の形態学が、特により大きい触媒粒子に関して改善するという利点を有する。ここで、および以降において、「形態学」は、触媒粒子の形状を意味するだけでなく、触媒粒子の粒子サイズ分布および嵩密度をも意味する。

## 【 0 0 0 9 】

触媒成分の使用による重合で製造されたポリオレフィン粉末は、触媒成分と同じ形態学を有する。これは、公知の効果であり、「複製効果」と呼ばれる (S. van der Ven, Polypropylene and other Polyolefins, Elsevier 1990, p.8-10)。本発明の方法に従って製造された触媒化合物を使用すると、長さ / 直径比 ( $l / d$ ) が 2 未満であり、良好な粉末流動性を有する、ほぼ球形のポリマー粒子が得られ、一方、国際特許公開 WO - A - 9 6 / 3 2 4 2 7 によれば、 $l / d$  が 2 . 5 より大きい、細長いポリマー粒子が得られる。

20

## 【 0 0 1 0 】

工程 b ) の間、工程 a ) を行なった後に得られた溶解された反応生成物 I を、反応生成物 I およびシラン化合物が混合装置に同時に導入されるように、アルコキシ基またはアリアルコキシ基含有シラン化合物と接触させる。

## 【 0 0 1 1 】

混合装置は種々の形態を有し得る。混合装置は、シラン化合物が反応生成物 I と予備混合されるところの混合装置であり得るが、混合装置は、反応生成物 II が形成されるところの反応器でもあり得る。

## 【 0 0 1 2 】

30

シラン化合物および反応生成物 I を同時に予備混合するための混合装置は、予備混合が動的または静的方法で行なわれるところの混合装置であり得る。動的方法での予備混合は、例えば、混合、攪拌、振とう、および超音波の使用により行なわれ得る。静的方法での予備混合は、例えば、スタティックミキサーまたは、シラン化合物および反応生成物 I を接触させるところのチューブにおいて行なわれ得る。触媒成分を多量に製造する場合、静的および動的混合が共に使用可能である。動的方法での予備混合は、好ましくは、触媒成分が少量で製造されるときに使用される。触媒成分を多量に製造する場合は、シラン化合物および反応生成物 I の予備混合のためにスタティックミキサーが使用される。好ましくは、反応生成物 II が形成されるところの反応器に混合物が導入される前にシラン化合物および反応生成物 I を予備混合させる。こうして、生成された触媒成分は、最良の形態学を有するポリマー粒子を与える。

40

## 【 0 0 1 3 】

予備混合は、0 . 1 ~ 3 0 0 秒間、好ましくは 1 ~ 5 0 秒間行なわれる。

## 【 0 0 1 4 】

予備混合の間の温度は、0 ~ 8 0 、好ましくは 1 0 ~ 5 0 である。

## 【 0 0 1 5 】

シラン化合物および反応生成物 I は、連続式またはバッチ式で混合装置に導入され得る。好ましくは、シラン化合物および反応生成物 I は、連続式で混合装置に導入される。

## 【 0 0 1 6 】

反応生成物 II の生成は通常、- 2 0 ~ 1 0 0 の温度、好ましくは 0 ~ 8 0 の温度で行

50

なわれる。

【 0 0 1 7 】

好ましくは、反応生成物Ⅰを、不活性炭化水素溶媒、例えば工程 a ) の説明において分散剤としてさらに言及される溶媒の存在下で、アルコキシ基またはアリールオキシ基含有シラン化合物と接触させる。溶媒は、シラン化合物のための溶媒であり得、反応生成物Ⅰのための分散剤であり得、または反応生成物Ⅱが集められるところの反応器に存在することができる。これら 3 つの可能性の組み合わせも可能である。

【 0 0 1 8 】

好ましくは、反応生成物Ⅱが得られるところの反応器が、攪拌される反応器である。

【 0 0 1 9 】

工程 b ) の間の S i / M g モル比は、0 . 2 ~ 2 0 であり得る。好ましくは、S i / M g モル比が 0 . 4 ~ 1 . 0 である。

【 0 0 2 0 】

工程 b ) の生成物である反応生成物Ⅱは通常、不活性炭化水素溶媒で洗浄することにより精製され、次いで、工程 c ) における触媒成分の更なる製造のために使用される。

【 0 0 2 1 】

以下の例のアルコキシ基またはアリールオキシ基含有シラン化合物が挙げられ得る。すなわち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラ ( p - メチルフェノキシ ) シラン、テトラベンジルオキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ブチルトリフェノキシシラン、イソブチルトリイソブトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリフェノキシシラン、メチルトリアリールオキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロピルオキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジヘキシルオキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジイソブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジブチルジイソプロピルオキシシラン、ジブチルジブトキシシラン、ジブチルジフェノキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、ジイソブチルジイソブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジベンジルジエトキシシラン、ジビニルジフェノキシシラン、ジアリルジプロポキシシラン、ジフェニルジアリールオキシシランおよびメチルフェニルジメトキシシランである。

【 0 0 2 2 】

好ましくは、テトラエトキシシランが使用される。

【 0 0 2 3 】

本発明の触媒成分の製造法における工程 a ) は、金属マグネシウムを有機ハライド R X と接触させることにより行なわれる。

【 0 0 2 4 】

金属マグネシウムの全ての形状が使用され得るが、好ましくは、細かく分割された金属マグネシウム、例えばマグネシウム粉末が使用される。速い反応を得るために、使用前にマグネシウムを窒素下で加熱することが好ましい。有機ハライド R X において、R は、好ましくは 1 ~ 2 0 個の炭素原子を含む有機基であり、X は好ましくは塩素または臭素である。

【 0 0 2 5 】

有機基 R の例は、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、ヘキシル、オクチル、フェニル、トリル、キシリル、メシチルおよびベンジルである。2 以上の有機ハライド R X の組み合わせを使用することもできる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 6 】

マグネシウムおよび有機ハライド R X は、別個の分散剤を使用することなく互いに反応させることができる。そのとき、有機ハライド R X は過剰に使用される。有機ハライド R X およびマグネシウムは、不活性分散剤の存在下で互いに接触させることもできる。これらの分散剤の例は、4 ~ 20 個までの炭素原子を含む脂肪族、脂環式または芳香族分散剤である。

## 【 0 0 2 7 】

好ましくは、工程 a ) においてエーテルをも反応混合物に添加する。エーテルの例は、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジアリルエーテル、テトラヒドロフランおよびアニソールである。好ましくは、ジブチルエーテルおよび / またはジイソアミルエーテルが使用される。

10

## 【 0 0 2 8 】

好ましくは、過剰のクロロベンゼンが有機ハライド R X として使用される。すなわち、クロロベンゼンは、分散剤としておよび有機ハライド R X として作用する。有機ハライド / エーテル比は、触媒成分の活性に作用する。クロロベンゼン / ジブチルエーテル体積比は、例えば、75 : 25 ~ 35 : 65 であり得る。

## 【 0 0 2 9 】

クロロベンゼン / ジブチルエーテル比が減少すると、触媒成分を使用して製造されるポリオレフィン粉末の高密度が小さくなり、クロロベンゼン / ジブチルエーテル比が増加すると、溶解された反応生成物 I の量が少なくなる。したがって、クロロベンゼン / ジブチルエーテル体積比が 70 : 30 ~ 50 : 50 であるときに最良の結果が得られる。

20

## 【 0 0 3 0 】

金属マグネシウムと有機ハライド R X との反応をより高速度で進行させるために、少量のヨウ素および / またはアルキルハライドが添加され得る。アルキルハライドの例は、塩化ブチル、臭化ブチルおよび 1 , 2 - ジブプロモエタンである。有機ハライド R X がアルキルハライドであるとき、好ましくは、ヨウ素および 1 , 2 - ジブプロモエタンが使用される。

## 【 0 0 3 1 】

工程 a ) の反応温度は通常、20 ~ 150 である。反応時間は 0 . 5 ~ 20 時間である。

## 【 0 0 3 2 】

工程 a ) の反応が完了した後、溶解された反応生成物 I を固体残留生成物から分離する。

30

## 【 0 0 3 3 】

工程 c ) の間に、精製された反応生成物 II を  $TiCl_4$  と接触させることにより、触媒成分の更なる製造が行なわれる。

## 【 0 0 3 4 】

好ましくは、工程 c ) の間に内部電子ドナーも存在させる。内部電子ドナーの混合物も使用され得る。内部電子ドナーの例は、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸のエステル、カルボン酸ハライド、エーテル、ケトン、アミン、アミド、ニトリル、アルデヒド、アルコール、スルホンアミド、チオエーテル、チオエステル、およびヘテロ原子、例えば窒素、酸素またはリンを含む他の有機化合物である。

40

## 【 0 0 3 5 】

カルボン酸の例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、シクロヘキサンモノカルボン酸、シス - 1 , 2 - シクロヘキサジカルボン酸、フェニルカルボン酸、トルエンカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびトリメリット酸である。カルボン酸無水物の例としては、上記カルボン酸の無水物、例えば酢酸無水物、酪酸無水物およびメタクリル酸無水物が挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

挙げられ得るカルボン酸のエステルの例は、ギ酸ブチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メチルベンゾエート、エ

50

チルベンゾエート、メチル - p - トルエート、エチル - - ナフトエート、モノメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアリルフタレートおよびフェニルフタレートである。

【 0 0 3 7 】

挙げられ得るカルボン酸ハライドの例は、上記カルボン酸のハライド、例えば塩化アセチル、臭化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ブタノイル、ヨウ化ブタノイル、臭化ベンゾイル、塩化 p - トルイルおよび二塩化フタロイルである。

【 0 0 3 8 】

適するエーテルの例は、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、アニソールおよびエチルフェニルエーテル、2, 2 - ジイソブチル - 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 - エチル - 2 - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - イソペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパンおよび 9, 9 - ビス(メトキシメチル)フルオレンである。トリエーテルも使用され得る。

【 0 0 3 9 】

ヘテロ原子を含む他の有機化合物の例は、チオフェノール、2 - メチルチオフェン、イソプロピルメルカプタン、ジエチルチオエーテル、ジフェニルチオエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、アニソール、アセトン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト、ジエチルホスフェートおよびジフェニルホスフェートである。

【 0 0 4 0 】

好ましくは、ジブチルフタレートが内部電子ドナーとして使用される。

【 0 0 4 1 】

工程 c ) の間の  $TiCl_4 / Mg$  モル比は好ましくは 10 ~ 100 である。最も好ましくは、この比は 10 ~ 50 である。内部電子ドナーのモル比は、使用される場合、工程 c ) におけるマグネシウムに対して、0.05 ~ 0.75 であり得る。好ましくは、このモル比は、0.1 ~ 0.4 である。

【 0 0 4 2 】

工程 c ) の間、好ましくは、脂肪族または芳香族炭化水素化合物が溶媒として使用される。最も好ましくは、溶媒がトルエンまたはクロロベンゼンである。

【 0 0 4 3 】

工程 c ) の間の反応温度は、好ましくは、50 ~ 150、最も好ましくは 60 ~ 120 である。より高い温度またはより低い温度では、本発明の方法に従って製造される触媒成分の活性が低くなる。工程 c ) において得られた反応生成物は通常、本発明の触媒成分を得るために、不活性炭化水素を用いて精製される。

【 0 0 4 4 】

本発明の触媒成分は、触媒成分および助触媒の存在下で 1 以上のオレフィンを重合することによるポリオレフィンの製造に適する。助触媒は一般に、元素周期律表 (Handbook of Chemistry and Physics, 第70版, CRC Press, 1989-1990) の 1、2、12 または 13 族の金属を含む有機金属化合物である。好ましくは、助触媒が有機アルミニウム化合物である。有機アルミニウム化合物としては、式  $R_nAlX_{3-n}$  (X はハロゲン原子、アルコキシ基または水素原子であり、R はアルキル基またはアリール基であり、1 ≤ n ≤ 3 である。) を有する化合物が使用される。そのような有機アルミニウム化合物の例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジブROMAイド、イソブチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジメチルアルミニウムハイドライド、およびジエチルアルミニウムハイドライドである。

## 【 0 0 4 5 】

オレフィンの重合の間に、外部電子ドナーも存在し得る。ありうる外部電子ドナーの例は、触媒成分の製造における工程 c ) の実施に関して内部電子ドナーとして上記されている。外部電子ドナーとしては、有機ケイ素化合物も使用され得る。外部電子ドナーの混合物も使用され得る。

## 【 0 0 4 6 】

外部電子ドナーとして適する有機ケイ素化合物の例は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジイソプロピルシラン、ジイソブチルシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジシクロペンチ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、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、ビス ( パーヒドロイソキノリノ ) ジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジノルボルニルジメトキシシラン、ジ ( n - プロピル ) ジメトキシシランおよびジ ( n - ブチル ) ジメトキシシランである。

10

## 【 0 0 4 7 】

好ましくは、重合の間の外部電子ドナーとして、アルコキシシランが使用される。

## 【 0 0 4 8 】

重合の間の T i に対する助触媒における金属のモル比は、0 . 1 ~ 2 0 0 0 であり得る。好ましくは、この比は 5 ~ 3 0 0 である。重合混合物中のアルミニウム / 電子ドナーモル比は 0 . 1 ~ 2 0 0 、好ましくは 3 ~ 1 0 0 である。

20

## 【 0 0 4 9 】

本発明の触媒成分は、2 ~ 1 0 個の炭素原子を含むモノ - およびジオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセン、オクテン、ブタジエンおよびそれらの混合物の重合に好適である。触媒成分は、プロピレンおよびプロピレンとエチレンとの混合物の重合に特に適する。

## 【 0 0 5 0 】

重合は、気相または液相で行なわれ得る。液相での重合の場合、分散剤、例えば n - ブタン、イソブタン、n - ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシレンが存在する。液体オレフィンも分散剤として使用され得る。

30

## 【 0 0 5 1 】

重合温度は通常、0 ~ 1 2 0 、好ましくは 4 0 ~ 1 0 0 である。

## 【 0 0 5 2 】

重合の間の圧力は、通常、0 . 1 ~ 6 M P a である。重合の間に形成されるポリオレフィンの分子量は、水素またはその目的に適することが公知である他の任意の剤を重合の間に添加することにより制御され得る。

## 【 0 0 5 3 】

重合は、連続式またはバッチ式で行なわれ得る。重合は、いくつかの連続する工程で行なわれ得る。重合は、最初に液相で重合を行ない、ついで気相で行なうことにより行なうこともできる。

40

## 【 0 0 5 4 】

## 【 実施例 】

本発明を実施例を用いてさらに説明するが、本発明はそれらに限定されない。

## 【 0 0 5 5 】

略号および測定法：

アタクチックポリプロピレン ( A P P ) の重量 % は、以下のようにして測定された。すなわち、ポリプロピレン粉末 ( x g ) およびヘプタンの分離において得られた濾液 ( y m l ) の 1 0 0 m l を蒸気浴上で乾燥させ、次いで減圧下で 6 0 で乾燥させた。その結果、z g の A P P が得られた。A P P の合計量 ( q g ) は、( y / 1 0 0 ) \* z である。A P

50

Pの重量%は、 $(q / (q + x)) * 100\%$ である。

ポリプロピレン粉末のアイソタクチック指数(I.I.)は、以下のようにして測定された。すなわち、5gのポリプロピレン粉末を、ソクスレー抽出器においてn-ヘプタンを用いて4時間抽出した。n-ヘプタンに溶解しないポリプロピレン粉末の重量%がアイソタクチック指数である。

ポリプロピレン粉末の嵩密度(BD)は、ASTM D1895に従って測定された。

PP粉末の $d_{50}$  PPおよびスパンは、ASTM D1921、方法Aに従って測定された。

$d_{50}$ 触媒値( $\mu m$ )は、以下のようにして計算された。すなわち、 $d_{50} PP * [1.3 Y^{1/3}]^{-1}$ 、ここでYは、触媒成分1gに対して得られたPP粉末のg数である。

10

【0056】

#### 実施例1

##### 反応生成物Iの製造

還流冷却器および漏斗を備えたフラスコに、マグネシウム粉末(24.3g、1モル)を入れた。フラスコを窒素下に置いた。マグネシウムを80℃で1時間加熱した後、ジブチルエーテル(170ml)およびクロロベンゼン(60ml)の混合物を添加した。次いで、ヨウ素(0.03g)およびn-クロロブタン(3ml)を順次反応混合物に添加した。ヨウ素の色が消えた後、温度を97℃に上げ、クロロベンゼン(220ml)をゆっくり2.5時間添加した。そのプロセスで生成した黒ずんだ反応混合物を97℃でさらに8時間攪拌した。次いで、攪拌および加熱を停止し、固体物質を48時間沈殿させた。沈殿物上の溶液をデカンテーションすることにより、1.36モルMg/リットルの濃度を有するフェニルマグネシウムクロライド( $Ph_xMgCl_{2-x}$ 、反応生成物I)の溶液が得られた。この溶液を、更なる触媒製造に使用した。

20

【0057】

##### 反応生成物IIの製造

反応生成物I(200ml、0.272モルMg)の溶液およびテトラエトキシシラン(TES)のジブチルエーテル(DBE)中の溶液100ml(33.4mlのTESおよび66.6mlのDBE)を15℃に冷却し、次いで、攪拌機およびジャケットを備えた0.45ml容積の混合装置に同時に投入した。その後、予備混合された反応生成物IおよびTES溶液を反応器に導入した。混合装置(ミニミキサー)を、ミニミキサーのジャケット内で循環する冷水により10℃に冷却した。ミニミキサーおよびミニミキサーと反応器との間の連結管における試薬の接触時間は13秒であった。ミニミキサーにおける攪拌速度は1000rpmであった。ミニミキサー出口での混合物の温度は40℃であった。ミニミキサーにおいて生成した混合物を、攪拌しながら0.7リットルの反応器に導入した。反応器は、100mlのDBEが前もって充填され、5℃に冷却された。投入時間は1時間であった。反応器における攪拌速度は200rpmであった。

30

【0058】

投入完了後、反応混合物を5℃で0.5時間保持し、次いで60℃まで加熱し、この温度で1時間保持した。次いで、攪拌を停止し、固体物質を沈殿させた。上澄をデカンテーションにより除去した。固体物質を、300mlのヘプタンを使用して3回洗浄した。その結果、薄黄色の固体物質である反応生成物IIが得られ、110mlのヘプタンに懸濁させた。

40

【0059】

##### 触媒成分の製造

反応器を窒素下に置き、300mlの四塩化チタン、36mlのヘプタン中に12gの反応生成物IIを含むスラリー、およびフタル酸ジブチル(7.2ml)をそれに添加した。次いで、反応混合物を115℃で2時間保持した。次いで、攪拌を停止し、固体物質を沈殿させた。デカンテーションにより上澄を除去した後、四塩化チタン(150ml)およびクロロベンゼン(150ml)の混合物を添加した。反応混合物を115℃で30分間保持した後、固体物質を沈殿させ、最後の処理をもう一度繰り返した。得られた固体物

50



質を、300mlのヘプタンを使用して60で5回洗浄した後、ヘプタンに懸濁した触媒成分が得られた。

【0060】

#### プロピレンの重合

プロピレンの重合を、ステンレス鋼反応器(0.7リットル容)において、ヘプタン(300ml)中、70の温度で、全圧0.5MPaで、水素(55ml)を存在させて2時間行なった。触媒成分の濃度は0.033g/リットル、トリエチルアルミニウムの濃度は4.0ミリモル/リットル、プロピルトリメトキシシランの濃度は0.4ミリモル/リットルであった。プロピレン重合の間の触媒性能に関するデータを表1に示す。得られたポリマー粉末の粒子は、球形を有していた(図1および2)。

10

【0061】

#### 実施例II

##### 反応生成物IおよびIIの製造

反応生成物IおよびIIの製造を実施例Iに記載したように行なったが、反応生成物Iおよびテトラエトキシシランの溶液の同時予備混合を、ミニミキサーの代わりに毛管中で行なった。予備混合時間は4秒であった。

【0062】

##### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

本実施例IIにおける触媒成分の製造およびプロピレンの重合を実施例Iに記載したように行なった。結果を表1に示す。得られたポリマー粉末の粒子は、部分的に細長い形状を有していた。

20

【0063】

#### 比較例A

##### 反応生成物I

反応生成物Iを、実施例Iに記載したように製造した。

##### 反応生成物IIの製造

反応生成物Iの溶液(200ml、0.272モルMg)を反応器に入れ、5に冷却した。TES(33.4ml)およびDBE(66.6ml)の混合物を、攪拌下で1時間、反応器に投入した。投入完了後、反応生成物IIの製造は、実施例Iに記載したのと同じであった。

30

##### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例Iに記載したように行なった。最終の結果を表1に示す。ポリマー粉末の全粒子が細長い形状を有していた(図3および4)。

【0064】

#### 実施例III

##### 反応生成物Iの製造

還流冷却器および漏斗を備えた、攪拌されるフラスコに、マグネシウム粉末(24.3g)を入れた。フラスコを窒素下に置いた。マグネシウムを80で1時間加熱した後、ジブチルエーテル(150ml)、ヨウ素(0.03g)およびn-クロロブタン(4ml)を順次添加した。ヨウ素の色が消えた後、温度を80に上げ、n-クロロブタン(110ml)およびジブチルエーテル(750ml)をゆっくり2.5時間添加した。反応混合物を80でさらに3時間攪拌した。次いで、攪拌および加熱を停止し、少量の固体物質を24時間沈殿させた。沈殿物上の無色溶液をデカンテーションすることにより、1.0モルMg/リットルの濃度を有するブチルマグネシウムクロライド(反応生成物I)の溶液が得られた。

40

【0065】

##### 反応生成物IIの製造

反応生成物IIの製造を、実施例Iに記載したように行なったが、実施例IIIの反応生成物Iの溶液(200ml、0.2モルMg)およびテトラエトキシシラン(TES)のジブ

50

チルエーテル ( D B E ) 中の溶液 1 0 0 m l ( 1 7 m l の T E S および 8 3 m l の D B E ) を 1 0 に冷却し、次いで、0 . 4 5 m l 容積の攪拌されるミニミキサーに 1 0 0 分間同時に投入した。ミニミキサーのジャケット内で循環する冷水によりミニミキサーを 1 0 に冷却した。ミニミキサーおよびミニミキサーと反応器との間の連結管における試薬の接触時間は 1 3 秒であった。予備混合の後、混合物を、攪拌しながら 0 . 7 リットルの反応器に導入した。反応器は、1 0 0 m l の D B E が前もって充填され、- 1 2 に冷却された。投入完了後、反応生成物 II の製造は、実施例 I に記載したのと同じであった。

【 0 0 6 6 】

#### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。触媒性能に関するデータを表 1 に示す。得られたポリマー粉末の粒子は球形を有していた。

10

【 0 0 6 7 】

#### 比較例 B

#### 反応生成物 I

反応生成物 I を、実施例 III に記載したように製造した。

#### 反応生成物 II の製造

反応生成物 I の溶液 ( 2 0 0 m l 、 0 . 2 モル M g ) を反応器に入れ、- 1 2 に冷却した。T E S ( 1 7 m l ) および D B E ( 8 3 m l ) の混合物を、攪拌下で 1 0 0 分間、反応器に投入した。投入完了後、反応生成物 II の製造は、実施例 I に記載したのと同じであった。

20

#### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。触媒性能に関するデータを表 1 に示す。得られたポリマー粉末の粒子は球形を有していた。

【 0 0 6 8 】

#### 実施例 I V

#### 反応生成物 I の製造

還流冷却器および漏斗を備えた、攪拌されるフラスコに、マグネシウム粉末 ( 1 9 . 5 g 、 0 . 8 モル ) を入れた。フラスコを窒素下に置いた。マグネシウムを 8 0 で 1 時間加熱した後、ヘプタン ( 1 0 0 m l ) 、ヨウ素 ( 0 . 0 3 g ) および n - クロロブタン ( 3 m l ) を、攪拌しながら順次添加した。ヨウ素の色が消えた後、温度を 7 0 に上げ、n - クロロブタン ( 3 8 . 5 m l ) 、臭化エチル ( 3 0 m l ) および 8 0 0 m l のヘプタンの混合物をゆっくり 2 . 5 時間添加した。反応混合物を 7 0 でさらに 3 時間攪拌した。次いで、攪拌および加熱を停止し、固体物質を 4 8 時間沈殿させた。沈殿物上の無色溶液をデカンテーションすることにより、0 . 3 5 モル M g / リットルの濃度を有するエチルブチルマグネシム ( 反応生成物 I ) の溶液が得られた。

30

【 0 0 6 9 】

#### 反応生成物 II の製造

反応生成物 I の溶液 ( 2 0 0 m l 、 0 . 0 7 モル M g ) およびヘプタン中のテトラエトキシシランの溶液 1 0 0 m l ( 1 2 . 5 m l の T E S および 8 7 . 5 m l のヘプタン ) を 3 0 に加熱した後、0 . 4 5 m l 容の攪拌されるミニミキサーに同時に投入した。ミニミキサーを 3 0 に加熱した。ミニミキサーおよびミニミキサーと反応器との間の連結管における試薬の接触時間は 2 2 秒であった。予備混合の後、混合物を、攪拌しながら 0 . 7 リットルの反応器に導入した。反応器は、1 0 0 m l のヘプタンが前もって充填され、3 0 に加熱された。投入時間は 1 0 0 分であった。

40

投入完了後、反応混合物を 3 0 で 0 . 5 時間保持した後、6 0 まで加熱し、この温度で 1 時間保持した。その後、反応生成物 II の製造は実施例 I に記載したのと同じであった。

【 0 0 7 0 】

#### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。触媒性

50

能に関するデータを表 1 に示す。得られたポリマー粉末の粒子は不規則な形状を有していた。

【 0 0 7 1 】

#### 比較例 C

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を、実施例 I V に記載したように製造した。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 I の溶液 ( 2 0 0 m l 、 0 . 0 7 モル M g ) を反応器に入れ、 3 0 に加熱した。 T E S ( 1 2 . 5 m l ) およびヘプタン ( 8 7 . 5 m l ) の混合物を、攪拌下で 1 0 0 分間、反応器に投入した。投入完了後、反応生成物 II の製造は、実施例 I V に記載したのと同じであった。

10

##### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。触媒性能に関するデータを表 1 に示す。得られたポリマー粉末の粒子は不規則な形状を有していた。

【 0 0 7 2 】

#### 実施例 V

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造した。

##### 反応生成物 II の製造

1 0 0 m l のジブチルエーテル 0 . 7 リットルの反応器に入れ、 5 に冷却した。 2 0 0 m l の反応生成物 I および 1 0 0 m l の T E S 溶液 ( 3 3 . 4 m l の T E S および 6 6 . 6 m l の D B E ) を 2 個の別々の管を介して反応器に同時に投入した。投入時間は 1 時間であった。投入完了後、反応生成物 II の製造は、実施例 I に記載したのと同じであった。

20

##### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。触媒性能に関するデータを表 2 に示す。

【 0 0 7 3 】

#### 実施例 V I

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造したが、 1 9 . 6 g のマグネシウム粉末、 1 4 0 m l のジブチルエーテルおよび 3 1 0 m l のクロロベンゼンを使用した。その結果、 1 . 1 モル M g / リットルの濃度を有する溶液が得られた。

30

##### 反応生成物 II の製造

1 0 0 m l のジブチルエーテルを 0 . 7 リットルの反応器に入れ、 1 0 に冷却した。 2 0 0 m l の反応生成物 I および 1 0 0 m l の T E S 溶液 ( 2 7 m l の T E S および 7 3 m l の D B E ) を 2 個の別々の管を介して反応器に同時に投入した。投入時間は 1 時間であった。投入完了後、反応生成物 II の製造は、実施例 I に記載したのと同じであった。

##### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。触媒性能に関するデータを表 2 に示す。

40

【 0 0 7 4 】

#### 実施例 V I I

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造した

##### 反応生成物 II

反応生成物 II を実施例 V I に記載したように製造したが、投入時の反応器温度は 2 0 であった。

##### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。最終結

50

果を表 2 に示す。

【 0 0 7 5 】

#### 実施例 V I I I

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造した

##### 反応生成物 II

反応生成物 II を実施例 V I に記載したように製造したが、反応器における投入温度は 3 0 であつた。

##### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なつた。最終結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

#### 実施例 I X

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造した。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 II の製造を実施例 I に記載したように行なつたが、予備混合の前に、反応生成物 I およびテトラエトキシシランの溶液を - 1 5 に冷却した。その結果、ミニミキサー出口での混合物の温度は 1 6 であつた。

##### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なつた。最終結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 7 】

#### 実施例 X

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造した。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 II の製造を実施例 I に記載したように行なつたが、予備混合の前に、反応生成物 I およびテトラエトキシシランの溶液を 5 5 に加熱した。その結果、ミニミキサー出口での混合物の温度は 6 6 であつた。

##### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なつた。最終結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 8 】

#### 実施例 X I

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造した。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 II の製造を実施例 I に記載したように行なつたが、反応生成物 I およびテトラエトキシシランの溶液の体積は、実施例 1 よりも 2 倍大きかつた。その結果、予備混合時間は 2 倍短く、6 . 5 秒であつた。

##### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なつた。最終結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 9 】

#### 実施例 X I I

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造した。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 II の製造を実施例 I に記載したように行なつたが、ミニミキサーおよびミニミ

10

20

30

40

50

キサーと反応器との間の管の合計体積は、実施例 1 よりも 2 倍大きかった。その結果、予備混合時間は 2 倍長く、26 秒であった。

#### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。最終結果を表 3 に示す。

【0080】

#### 実施例 XIII

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造した。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 II の製造を実施例 XII に記載したように行なったが、反応生成物 I およびテトラエトキシシランの溶液を、実施例 IX に記載したように、-15 に冷却した。その結果、ミニキサー出口での混合物の温度は 16 であった。

#### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。最終結果を表 3 に示す。

【0081】

#### 実施例 XIV

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造したが、1.3 モル M g / リットルの濃度を有する溶液が製造された。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 II の製造を実施例 I に記載したように行なったが、反応器を 0 に冷却した。

#### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。最終結果を表 4 に示す。

【0082】

#### 実施例 XV

##### 反応生成物 I

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造した。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 II の製造を実施例 XIV に記載したように行なったが、予備混合時間は 6.5 秒であり、投入時間は 30 分であった。

#### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。最終結果を表 4 に示す。

【0083】

#### 実施例 XVI

##### 反応生成物 I の製造

反応生成物 I を実施例 I に記載したように製造したが、試薬の量は、マグネシウム 360 g、ジブチルエーテル 2.6 リットル、クロロベンゼン 4.6 リットル、n-クロロブタン 50 ml、ヨウ素 0.5 g であった。製造は 9 リットル容積のステンレス鋼反応器で行なわれた。その結果、1.3 モル M g / リットルの濃度を有する反応生成物 I の溶液（約 4 リットル）が製造された。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 II の製造を実施例 I に記載したように行なったが、試薬の量は 10 倍多く、試薬の予備混合は 4 ml 容積の攪拌されるミニキサーで行なわれ、ステンレス鋼反応器の容積は 5 リットルであった。投入時間は 120 分であった。ミニキサーおよび反応器における攪拌速度はそれぞれ、600 および 150 rpm であった。

#### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

10

20

30

40

50

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なったが、試薬の量は 20 倍多く、製造は 9 リットル容積のステンレス鋼反応器中で行なわれた。最終結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 4 】

#### 実施例 X V I I

##### 反応生成物 I の製造

反応生成物 I の製造を実施例 I に記載したように行なったが、試薬の量は、マグネシウム 292 g、ジブチルエーテル 2 リットル、クロロベンゼン 4.6 リットルであった。その結果、1 モル M g / リットルの濃度を有する反応生成物 I の溶液 4 リットルが得られた。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 II の製造を実施例 I に記載したように行なったが、ミニミキサーの容積は 0.15 m l であり、予備混合時間は 19 秒であり、投入時間は 120 分であった。反応器中の D B E の体積は 250 m l であった。

##### 触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例 I に記載したように行なった。最終結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 5 】

#### 実施例 X V I I I

##### 反応生成物 I の製造

反応生成物 I の製造を実施例 X V I I に記載したように行なった。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 II の製造を 5 リットルの容積のステンレス鋼反応器で行い、攪拌されるミニミキサーの容積は 1.4 m l であり、試薬の量は、実施例 X V I I より 8 倍多く、予備混合時間は 19 秒であり、投入時間は 240 分であった。

##### 触媒成分の製造

触媒成分の製造を実施例 I に記載したように行なったが、試薬の量は 20 倍多く、製造は 9 リットル容積のステンレス鋼反応器中で行なわれた。

##### プロピレンの重合

プロピレンの重合を実施例 I に記載したように行なった。最終結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 6 】

#### 実施例 X I X

##### 反応生成物 I の製造

反応生成物 I の製造を実施例 I に記載したように行なったが、マグネシウムの量は 380 g であった。その結果、1.4 モル / リットルの濃度を有する反応生成物 I の溶液 3.6 リットルが得られた。

##### 反応生成物 II の製造

反応生成物 II の製造を実施例 I に記載したように行なったが、試薬の量は 10 倍多く、試薬の予備混合は、4 m l 容積の攪拌されるミニミキサーで行なわれ、ステンレス鋼反応器の容積は 5 リットルであった。予備混合時間は 7.2 秒であり、投入時間は 70 分であった。反応器における温度は 10 であり、反応器における攪拌速度は 125 r p m であつた。

##### 触媒成分の製造

触媒成分の製造を実施例 I に記載したように行なったが、試薬の量は 20 倍多く、製造は 9 リットル容積のステンレス鋼反応器中で行なわれた。

##### プロピレンの重合

プロピレンの重合を実施例 I に記載したように行なった。最終結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 7 】

#### 実施例 X X

##### 反応生成物 I の製造

反応生成物 I の製造を実施例 X V I に記載したように行なった。

反応生成物IIの製造

130mlのジブチルエーテルを反応器に導入した。反応器は、サーモスタットで20に温度調節された。次いで、反応生成物I(400ml、0.52モルMg)の溶液およびジブチルエーテル(136ml)中のテトラエトキシシラン(64ml)の溶液を、0.15m容積のミニミキサーでの予備混合を伴って、400分間、反応器に投入した。反応生成物Iの溶液およびTES溶液を実施例Iと同様に予備冷却した。予備混合時間は18秒であった。投入完了後、反応生成物IIの製造は実施例Iに記載したのと同じであった。

触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例Iに記載したように行なった。最終結果を表4に示す。

10

【0088】

実施例XXI反応生成物I

反応生成物Iを実施例Iに記載したように製造した。

反応生成物IIの製造

反応生成物IIの製造を、実施例XXに記載したように行なったが、反応器での投入温度は30であった。

触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例Iに記載したように行なった。最終結果を表4に示す。

20

【0089】

実施例XXII反応生成物I

反応生成物Iを実施例Iに記載したように製造した。

反応生成物IIの製造

反応生成物IIの製造を、実施例XXIに記載したように行なったが、試薬の量は2.5倍多く、投入時間は18時間であった。

触媒成分の製造およびプロピレンの重合

触媒成分の製造およびプロピレンの重合を、実施例Iに記載したように行なった。最終結果を表4に示す。

30

【0090】

本発明は、国際特許公開WO-A-96/32427に記載された触媒および/またはポリマー粒子に対して改善された形態学を有する触媒成分および/またはポリマー粒子の製造に関する。

【0091】

実施例1および2を比較例Aと比較するとき、改善された形態学は、丸い粒子および比較的高い嵩密度によって説明される。

【0092】

実施例3を比較例Bと比較するとき、改善された形態学は、狭い粒子サイズ分布および比較的高い嵩密度によって説明される。

40

【0093】

実施例4を比較例Cと比較するとき、改善された形態学は、比較的高い嵩密度によって説明される。

【0094】

また、触媒収率が非常に改善された。

【0095】

【表1】

表 1

実施例 No.	反応生成物 II		Ti, 重量%	収量、 kg PP/ g 触媒	APP, 重量%	I.I., 重量%	BD, g/リットル	D <sub>50</sub> PP, μm	SPAN	d <sub>50</sub> 触媒 μm
	種類	[Mg] モル/リットル								
I	Ph <sub>x</sub> MgCl <sub>2-x</sub>	1.36	2.6	7.1	1.1	98.0	380	890	0.44	32.0
II	Ph <sub>x</sub> MgCl <sub>2-x</sub>	1.36	2.6	8.7	0.9	97.2	350	1260	0.63	47.0
A	Ph <sub>x</sub> MgCl <sub>2-x</sub>	1.36	2.9	5.0	1.2	97.5	280	700	0.63	31.5
III	BuMgCl	1.0	2.6	5.2	1.0	97.6	430	370	0.4	16.0
B	BuMgCl	1.0	2.2	4.3	0.5	98.5	410	430	1.1	20.0
IV	EtMgBu	0.35	3.8	9.8	1.2	97.2	310	1400	2.0	50.5
C	EtMgBu	0.35	5.3	6.6	1.4	97.0	270	1420	2.0	58.5

【 0 0 9 6 】

【 表 2 】

10

20

30

40



表 2

実施例 No.	投入温度、 °C	Ti, 重量%	収量、 kg PP/g 触媒	APP, 重量%	I.I. 重量%	BD, g/ リットル	D <sub>50</sub> PP, μm	SPAN	d <sub>50</sub> 触媒、 μm
V	5	2.3	8.8	0.8	98.2	360	930	0.61	35
VI	10	1.7	7.0	0.8	98.2	400	720	0.89	29
VII	20	2.4	6.9	0.8	97.9	370	710	0.5	28
VIII	30	2.6	7.4	0.7	98.0	330	900	0.9	36

【 0 0 9 7 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表 3

実施例 No.	混合物の温度 (ミキサ出口)、℃	予備混合時間、 秒	Ti, 重量%	収量、 kg PP/g 触媒	APP, 重量%	I.I. 重量%	BD, g/リットル	D <sub>50</sub> PP, μm	SPAN	d <sub>50</sub> 触媒、 μm
IX	16	13	3.2	6.7	0.8	97.4	375	850	0.51	35
X	66	13	3.1	7.8	1.1	97.4	385	420	0.95	16
XI	40	6.5	2.8	6.4	1.0	96.8	330	1170	0.72	48
XII	40	26	2.2	6.8	1.0	96.4	370	580	0.41	24
XIII	16	26	2.4	7.9	0.9	96.5	400	940	0.31	36

10

20

30

40

【 0 0 9 8 】

【 表 4 】

表 4

実施例 No.	反応器における 投入温度、°C	投入時間、分	Ti, 重量%	Yield, kg PP/g 触媒	APP, 重量%	I.I. 重量%	BD, g/リットル	D <sub>50</sub> PP, μm	SPAN	d <sub>50</sub> 触媒、 μm
XIV	0	60	2.2	8.0	0.8	97.9	400	890	0.25	34
XV	0	30	2.4	6.8	1.2	97.5	390	1030	0.95	42
XVI	5	120	2.1	8.4	0.6	98.3	415	870	0.31	33
XVII	5	120	2.7	9.4	0.8	98.0	405	520	0.21	19
XVIII	5	240	2.5	11.5	0.5	98.5	430	440	0.41	15
XIX	10	70	2.4	10.0	0.5	98.3	340	1900	0.66	70
XX	20	400	2.8	7.4	0.7	97.8	425	1040	0.31	45
XXI	30	400	2.9	7.0	0.6	98.0	435	1000	0.40	39
XXII	30	1080	2.6	7.2	0.6	98.2	450	770	0.64	31

【 0 0 9 9 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られたポリマー粉末の粒子を示す。

10

20

30

40

50

- 【図 2】実施例 1 で得られたポリマー粉末の粒子を示す。
- 【図 3】比較例 A で得られたポリマー粉末の粒子を示す。
- 【図 4】比較例 A で得られたポリマー粉末の粒子を示す。

【図 1】

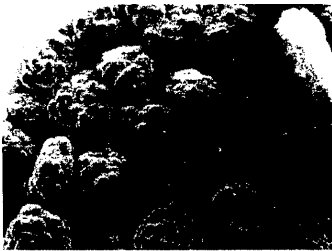


Fig. 1

【図 2】

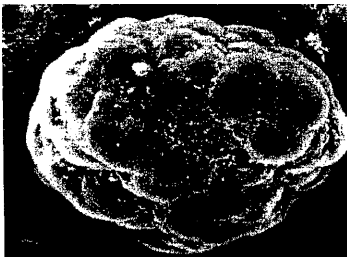


Fig. 2

【図 3】

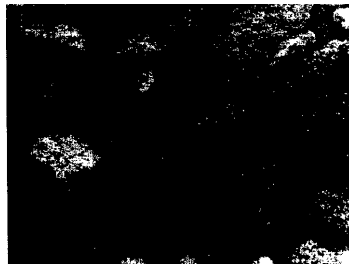


Fig. 3

【図 4】



Fig. 4

---

フロントページの続き

(72)発明者 ブカトフ, ゲンナジ ドミトリエビチ  
ロシア国, 630090, ノボシビルスク, 12-113, ウル. テレスコボイ (番  
地なし)

(72)発明者 セルゲエフ, セルゲイ アンドレービチ  
ロシア国, 630128, ノボシビルスク, 6-63, ウル. ポレバヤ (番地なし)

審査官 鈴木 亨

(56)参考文献 特開平02-053791(JP,A)  
特開平04-227607(JP,A)  
特開昭53-146292(JP,A)  
特開平06-279523(JP,A)  
特開昭62-167303(JP,A)  
特開昭62-081405(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C 19/00- 19/44

C08F 4/00- 4/82

C08F 6/00-246/00

C08F301/00

CA/REGISTRY(STN)