

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成19年5月24日(2007.5.24)

【公表番号】特表2002-540259(P2002-540259A)

【公表日】平成14年11月26日(2002.11.26)

【出願番号】特願2000-608660(P2000-608660)

【国際特許分類】

C O 8 F 4/658 (2006.01)

C O 8 F 10/00 (2006.01)

【F I】

C O 8 F 4/658

C O 8 F 10/00

【手続補正書】

【提出日】平成19年3月20日(2007.3.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも95重量%が、次のモル割合（ここで、Rは、炭素原子1－30個を含有する脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族炭化水素基であり、及びMは、ハフニウム及びジルコニウムから選ばれる金属又はその混合物の1つである）： $M/Ti = 0.1 - 10.0$ ； $Mg/Ti = 1.0 - 20.0$ ； $Al/Ti = 0.01 - 6.0$ ； $Cl/Ti = 2.0 - 70.0$ ； $R-COO/Ti = 0.1 - 10.0$ のチタン；マグネシウム；ハフニウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1の金属；アルミニウム；塩素；及びR-COOカルボキシレートでなる α -オレフィンの重合又は共重合用触媒固体成分において、チタンの少なくとも80%が+3の酸化状態を有するものであり、さらに、前記+3の酸化状態のチタンの少なくとも1%が正四面体配位形状を有するものであることを特徴とする、触媒固体成分。

【請求項2】

次のモル割合： $M/Ti = 0.3 - 5.0$ ； $Mg/Ti = 5.0 - 15.0$ ； $Al/Ti = 0.1 - 3.0$ ； $Cl/Ti = 20.0 - 50.0$ ； $R-COO/Ti = 0.5 - 5.0$ であることを特徴とする、請求項1記載の触媒固体成分。

【請求項3】

Mがハフニウムである、請求項1又は2記載の触媒固体成分。

【請求項4】

カルボキシレートの基Rの炭素原子数が6－15である、請求項1－3のいずれか1項記載の触媒固体成分。

【請求項5】

チタン含量が10重量%以下である、請求項1－4のいずれか1項記載の触媒固体成分。

【請求項6】

少なくとも95重量%、好ましくは98－100%が、次のモル割合（ここで、Rは、炭素原子1－30個を含有する脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族炭化水素基であり、及びMは、ハフニウム及びジルコニウムから選ばれる金属又はその混合物の1つである）： $M/Ti = 0.1 - 10.0$ ； $Mg/Ti = 1.0 - 20.0$ ； $Al/Ti = 0.01 - 6.0$ ； $Cl/Ti = 2.0 - 70.0$ ； $R-COO/Ti = 0.1 - 10.0$ のチタン；マグネシウム；ハフニウム及びジルコ

ニウムから選ばれる少なくとも1の金属；アルミニウム；塩素；及びR-COOカルボキシレートでなる α -オレフィンの重合又は共重合用触媒固体成分を製造する方法において、該方法は、順に、

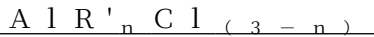
(i) 好適な割合のマグネシウムの少なくとも1の化合物、チタン化合物及びジルコニウム及びハフニウムから選ばれる金属Mの化合物でなる混合物を、前記化合物の少なくとも1が不溶性である不活性有機液体でなる媒体中で調製し；

(ii) 工程(i)の混合物に、一般式(I)



(ここで、Rは、炭素原子1-30個を含有する脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族炭素原子基である)で表される充分な量のカルボン酸を添加することにより実質的に透明な溶液を調製し、該溶液を、すべての不溶性化合物が実質的に溶解するまで、好適な圧力及び温度条件下に維持し；

(iii) 工程(ii)で得られた溶液に、一般式(II)



(ここで、R'は、炭素原子1-20個を含有する直鎖状又は分枝状アルキル基であり、nは0.5-2.5の数である)で表される塩化アルキルアルミニウムを、前記工程(ii)の溶液中に存在するチタンの少なくとも70%、好ましくは80-100%を固体化合物の形で沈殿させるに少なくとも充分な量で添加し、反応させ；及び

(iv) 工程(iii)で沈殿した固体を残りの液体から分離して、触媒固体成分を得る工程からなることを特徴とする、触媒固体成分の製法。

【請求項7】

Mがハフニウムであり、カルボン酸R-COOHの基Rが炭素原子6-15個でなるものである、請求項6記載の製法。

【請求項8】

工程(i)の混合物の調製において使用する液体が、脂肪族、環状脂肪族又は芳香族炭化水素から選ばれるものである、請求項6又は7記載の製法。

【請求項9】

工程(i)の化合物の少なくとも50重量%が、選ばれた不活性液体に溶解しない、請求項6-8のいずれか1項記載の製法。

【請求項10】

工程(i)の化合物を、金属(溶解性及び不溶性の両方)の全体濃度0.05-2.0モル/lで不活性液体と混合する、請求項6-9のいずれか1項記載の製法。

【請求項11】

工程(ii)における溶解温度が70-120℃である、請求項6-10のいずれか1項記載の製法。

【請求項12】

工程(ii)を、外部との間であまり物質交換することなく実施する、請求項6-11のいずれか1項記載の製法。

【請求項13】

工程(iii)で使用する塩化アルキルアルミニウムの量が、等式：

【数1】

$AlR'_nC l_{(3-n)}$ の最少量

$$= 2 / (3 - n) [(\text{工程(i)における} (4 \times Ti \text{のモル数} + 2 \times Mg \text{のモル数} + 4 \times Hf \text{のモル数} + 4 \times Zr \text{のモル数} - Cl \text{のモル数}) + \text{工程(ii)における} (RCOOH) \text{のモル数})]$$

によって予め決定された最少量の1.1-2.0倍の量である、請求項6-12のいずれか

1 項記載の製法。【請求項 1 4】

相互に接触させた、周期表第 1、2 又は 13 グループの金属の水素化物又は有機金属化合物でなる助触媒及び固体成分からなる α -オレフィンの重合又は共重合用触媒において、前記固体成分が、請求項 1-5 のいずれか 1 項記載の触媒固体成分からなるものであることを特徴とする、 α -オレフィンの重合又は共重合用触媒。

【請求項 1 5】

助触媒が、アルキル部に炭素原子 1-10 個を含有するアルミニウムトリアルキルから選ばれるものである、請求項 1 4 記載の触媒。

【請求項 1 6】

アルミニウム（助触媒中）とチタン（触媒の固体成分中）との間の原子比が、2：1-500：1 である、請求項 1 5 記載の触媒。

【請求項 1 7】

少なくとも 1 の α -オレフィンを、連続式又はバッチ式、1 又はそれ以上の工程において、低圧（0.1-1.0 MPa）、中圧（1.0-10 MPa）又は高圧（10-150 MPa）、温度 20-300°C、任意に不活性希釈剤の存在下、好適な触媒の存在下で重合させることからなる α -オレフィンの重合又は共重合法において、触媒が、請求項 1 4-1 6 のいずれか 1 項記載の触媒であることを特徴とする、 α -オレフィンの重合又は共重合法。

【請求項 1 8】

少なくとも 1 の α -オレフィンがエチレンである、請求項 1 7 記載の重合又は共重合法。

【請求項 1 9】

重合又は共重合を、不活性溶媒の溶液中、温度 130-300°C、圧力 1-25 MPa で行なう、請求項 1 7 又は 1 8 項記載の重合又は共重合法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0126】

【表 1】

エチレン-1-ヘキセンの共重合

実施例 (番号)	固体成分			Al(Et) ₃ (ミリモル)	温度 (°C)	総圧力 (MPa)	得られた重合体				触媒の活性度 (kg(重合体/ g (Ti))
	調製 (実施例番号)	量 (mg)	Ti (μモル)				量 (g)	密度 (g/cm ³)	MFI(2.16kg) (g/10分)	せん断 感度	
8	1	37.0	21	1.00	210	1.3	55.5	0.9295	0.27	37.5	57.0
9	1	40.6	23	0.50	225	1.3	52.8	0.9306	0.74	34.1	48.0
10	1	37.0	21	0.50	220	1.5	62.9	0.9302	0.44	32.9	63.0
11	2	48.8	25	1.00	215	1.5	34.2	0.9290	0.50	39.8	27.5
12	3	69.4	25	1.00	217	1.5	48.6	0.9280	0.60	38.5	40.6
13	4	79.8	28	1.00	215	1.5	39.9	0.9270	0.50	37.4	30.0
14	5	50.0	25	0.50	218	1.5	40.0	0.9325	0.90	40.0	33.3
15(注)	6	42.4	25	1.00	217	1.5	33.9	0.9310	3.11	34.9	27.5
16(注)	7	40.6	23	1.00	214	1.5	32.5	0.9294	8.17	—	27.0

注 = 比較例

一般的条件: n-デカン2l; 1-ヘキセン50ml; 滞留時間=5分

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 9】

終了後、188 kg（ポリエチレン）／g（成分中のチタン）の活性度で、ポリエチレン 63 g が得られた。このようにして得られたポリエチレンは、次の特性を有する：MFI（2.16 kg）＝0.02 dg/10分、せん断感度43.4、密度＝0.9244 g/ml。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 1】

重合温度を218℃とし、圧力をエチレンで1.3 MPaとした。ついで、上記実施例17と同じ操作法を採用した。終了後、59 kg（ポリエチレン）／g（成分中のチタン）の活性度で、ポリエチレン48 g が得られた。このようにして得られたポリエチレンは、次の特性を有する：MFI（2.16 kg）＝0.3 dg/10分、せん断感度＝34.5、密度＝0.9312 g/ml

。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 3】

重合温度を220℃とし、圧力をエチレンで1.45 MPaとした。ついで、上記実施例17と同じ操作法を採用した。終了後、45.8kg（ポリエチレン）／g（成分中のチタン）の活性度で、ポリエチレン55 g が得られた。このようにして得られたポリエチレンは、次の特性を有する：MFI（2.16 kg）＝0.76 dg/10分、せん断感度＝37.4、密度＝0.9275 g/ml

。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 5】

重合温度を173℃とし、圧力をエチレンで1.4 MPaとした。ついで、上記実施例17と同じ操作法を採用した。終了後、86 kg（ポリエチレン）／g（成分中のチタン）の活性度で、ポリエチレン85 g が得られた。このようにして得られたポリエチレンは、次の特性を有する：MFI（2.16 kg）＝0.1 dg/10分、せん断感度＝30.4、密度＝0.9087 g/ml

。