

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4050341号
(P4050341)

(45) 発行日 平成20年2月20日(2008.2.20)

(24) 登録日 平成19年12月7日(2007.12.7)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F 4/654	(2006.01)	CO8F 4/654	
CO8F 10/02	(2006.01)	CO8F 10/02	

請求項の数 9 外国語出願 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平7-281111	(73) 特許権者	505455130
(22) 出願日	平成7年9月22日(1995.9.22)		イネオス マニユファクチャリング ベル
(65) 公開番号	特開平8-225606		ギウム ナームローゼ フェンノートシャ
(43) 公開日	平成8年9月3日(1996.9.3)		ップ
審査請求日	平成14年9月20日(2002.9.20)		ベルギー国、ペー2040 アントウエル
審判番号	不服2005-21910(P2005-21910/J1)		ペン、シェルデラーン 482
審判請求日	平成17年11月14日(2005.11.14)	(74) 代理人	100059959
(31) 優先権主張番号	09400857		弁理士 中村 稔
(32) 優先日	平成6年9月22日(1994.9.22)	(74) 代理人	100067013
(33) 優先権主張国	ベルギー(BE)		弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100065189
			弁理士 宍戸 嘉一
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンの重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも90モル%のエチレンを含むオレフィンの重合方法であって、前記オレフィンを触媒システムと接触させ、該触媒システムが、

a) マグネシウム、遷移金属及びハロゲンをベースとする固体触媒複合体、該触媒複合体は、第1段階において、酸素含有有機マグネシウム化合物及びハロゲン含有マグネシウム化合物から選択されたマグネシウム化合物の少なくとも1つを、遷移金属を有する酸素含有有機化合物及びハロゲン含有化合物から選択された周期表でIVB又はVB族の遷移金属を有する化合物の少なくとも1つと、電子供与体の非存在下、液体複合体が得られるまで反応させ、第2段階において、該液体複合体を、一般式 AlR_nX_{3-n} (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、nは3未満である) のハロゲン含有有機アルミニウム化合物を用いて沈殿させて、固体触媒複合体を収集することにより製造されたものである、

b) 周期表でIA、IIA、IIB、IIIA及びIVA族の金属を有する有機金属化合物、

c) アルコール、フェノール、シラン及びポリシロキサンを除いた、1以上のペアの自由電子を有する、原子を1以上、又は原子団を1以上含む有機化合物から選択される少なくとも1つの電子供与体、該電子供与体は、固体触媒複合体の製造の間であって、固形触媒複合体についての製造の第1段階の直後で、その後の沈殿段階前に使用されるものである、を含むことを特徴とする該方法。

【請求項2】

電子供与体を、有機金属化合物の使用量 / 電子供与体の使用量のモル比が 0.01 ~ 100 である量で使用する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

固体触媒複合体を初期重合しない請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

電子供与体を、有機酸エステルから選択する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

電子供与体が、エチルベンゾエートである請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

マグネシウム化合物を、マグネシウムジアルコキシドから選択する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 7】

遷移金属化合物を、チタニウムテトラアルコキシドから選択する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

ハロゲン含有有機アルミニウム化合物を、エチルアルミニウムジクロライド及びイソブチルアルミニウムジクロライドから選択する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

有機金属化合物を、トリエチルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムから選択する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィンの重合方法に関し、より正確には、マグネシウム、遷移金属及びハロゲンをベースとする固体触媒複合体、並びに有機金属化合物（助触媒）を含む触媒システムの存在下における重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

英国特許GB 1,464,909号は、マグネシウム、遷移金属及びハロゲンをベースとする固体、及び助触媒を含む触媒システムを開示している。前記特許の実施例 1 では、エチレンを、マグネシウムエトキシドとテトラベンジルチタニウムを混合し、かつそれにエチルアルミニウムジクロライドを添加することにより得られた触媒固体及びトリイソブチルアルミニウム（助触媒）の存在下において、固体沈殿物が得られるまで重合する。

30

この公知の触媒固体の存在下において得られたポリエチレンは、オリゴマー（15 モノマーユニット以下を含む低分子量ポリマー）を高含量で有しており、そのことが、ポリエチレンのその後の使用の間に、例えばボトル吹込成形法において、ヒューム発散の原因となっている。更に、オリゴマーは、ポリオレフィンの機械的及び流動学的性質を崩壊する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特にオリゴマーの含量が低くかつ改良された機械的及び流動学的性質を有するポリオレフィンを製造するための新規な方法を提供することにより、上記欠点を克服することに関する。

40

【0004】

【課題を解決するための手段】

この目的のために、本発明は、オレフィンの重合方法に関するものであり、その方法に従えば、少なくとも 1 つのオレフィンを、以下のものを含む触媒システムと接触させる：

a) マグネシウム、遷移金属及びハロゲンをベースとする固体触媒複合体、該触媒複合体は、第 1 段階において、酸素含有有機マグネシウム化合物及びハロゲン含有マグネシウム化合物から選択されたマグネシウム化合物の少なくとも 1 つを、遷移金属を有する酸素含有

50

有機化合物及びハロゲン含有化合物から選択された周期表でIVB又はVB族の遷移金属を有する化合物の少なくとも1つと、液体複合体が得られるまで反応させ、第2段階において、該液体複合体を、一般式 $A \text{ I } R_n X_{3-n}$ (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、nは3未満である)のハロゲン含有有機アルミニウム化合物を用いて沈殿させて、固体触媒複合体を収集することにより製造されたものであり、

b)周期表でIA、IIA、IIB、IIIA及びIVA族の金属を有する有機金属化合物；本発明によれば、該固体触媒システムは、また、：

c)液体複合体の生産をもたらす、固形触媒複合体の製造における第1段階後に使用される電子供与体を少なくとも1つを含む。

10

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の本質的な特徴の1つは、液体複合体の生成をもたらす固体触媒複合体の製造における第1段階後の段階において電子供与体を使用することにある。本発明者らは、確かに、液体複合体の製造における第1段階の間に電子供与体を使用することにより、低い見掛密度を有するポリマーを生成する触媒が生じ、そのことが、低い生産能率のもととなっていることを見出した。電子供与体は、従って、固体触媒複合体の製造の間(その後の段階と同時又は更なる段階において)又は重合段階のいずれかにおいて固体触媒複合体及び有機金属化合物と同時に使用することができる。

本発明の方法において使用される固体触媒複合体は、好ましくは初期重合されない。

20

本発明の方法の第1の変形においては、電子供与体を、固体触媒複合体の製造の間であって、第1段階の直後に、即ち液体複合体の形成後で沈殿段階前に使用する。電子供与体を用いる処理は、全ての適切な公知の手段により行うことができる。電子供与体は、純粋状態で液体複合体に添加することができ、又は溶液形態で、液体脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素及び芳香族炭化水素等の溶媒中に添加することができる。好ましい溶媒は、20個までの炭素原子を含む炭化水素、特に、線状アルカン(n-ブタン、n-ヘキサン及びn-ヘプタン等)、又は枝分かれアルカン(イソブタン、イソペンタン及びイソオクタン等)、又はシクロアルカン(シクロペンタン及びシクロヘキサン等)である。良好な結果は、線状アルカンにより得られる。ヘキサンが好ましい。

【0006】

30

電子供与体を用いる処理を第1の変形において行う際の温度は、一般に、電子供与体及び液体複合体の分解温度より低い。特に、少なくとも-20であり、より正確には少なくとも0であり、少なくとも20の値がより一般的である。温度は、通常、150以下であり、特に120以下であり、100以下、例えば70以下の温度が推奨される。

第1の変形において電子供与体を用いる処理時間は、通常、30秒~5時間であり、好ましくは1分~2時間、例えば、5分~1時間である。処理を行う際の圧力は厳格なものではなく；前記方法は好ましくは大気圧で行う。

第1の変形において使用する電子供与体の量は、通常、使用する遷移金属1モルあたり少なくとも0.01モルであり、より正確には少なくとも0.02モルであり、少なくとも0.05モルの値が最も有利である。使用する電子供与体の量は、通常、使用する遷移金属1モルあたり50モル以下、好ましくは30モル以下であり、20モル以下の値が最も推奨される。0.2~12モルの量が特に適切なものである。

40

第1変形により、得られるポリオレフィン中のオリゴマーの含量を減らすことが可能になるだけでなく、重合に対する固体触媒複合体の活性度を高めることが可能となり、かつ得られるポリオレフィンの見掛密度を高めることも可能となる。更に、第1の変形により得られた固体触媒複合体は、ポリオレフィンの分子量を有する調節剤に対する感度がより高く、所望の分子量を得るためにはより少ない量の分子量調節剤でよい。また、第1の変形により、固体触媒複合体の形態を改質することが可能となり、従って、該固体触媒複合体により得られるポリオレフィンの形態を改質することが可能である。この変形により、特

50

に、固体触媒複合体の粒度分布幅を狭くすることが可能となる。

【0007】

本発明の方法の第2の変形においては、電子供与体を、固体触媒複合体の製造の間であって、液体複合体の沈殿の段階後で、好ましくは、沈殿物の熟成及び洗浄の適切な中間段階（後述する）後であるが、固体触媒複合体をオレフィンと接触させて重合する前に使用する。この目的のために、電子供与体は、純粋状態において又は上述したような溶媒中における溶液の形態において、不活性希釈剤中における固体触媒複合体の懸濁液に添加することができる。この不活性希釈剤は、例えば、脂肪族及び脂環式炭化水素から選択することができる。20個までの炭素原子を含むシクロアルカン、又は線状もしくは枝分かれアルカンが使用に適切なものである。ヘキサンが特に適切である。

10

第2の変形に従って電子供与体を用いる処理において使用する温度、時間、圧力及び電子供与体量は、上述した第1の変形のものと同様のものである。

第2の変形により、得られるポリオレフィン中のオリゴマーの含量を減らすことが可能になるだけでなく、使用する電子供与体の量の変更により、固体触媒複合体の、ポリオレフィン分子量の調節剤（例えば水素）に対する応答を変更することが可能となる。確かに、使用する電子供与体の量が増加するにつれ、調節剤に対する固体触媒複合体の応答がより際立ったものとなることが観察されている。従って、著しく異なる分子量を有し、及び従って著しく異なるメルトインデックスを有するかなり広範囲のポリオレフィンを得ることができる。

【0008】

20

本発明の方法の第3の変形は、重合の間であって、固体触媒複合体の製造の間ではない時に電子供与体を用いることからなる。この変形により、気相重合を行った場合に、特に良好な機能が得られることが証明された。この第3の変形においては、電子供与体は、独立的に、重合媒体中に、いつ何時でも、好ましくは重合開始時に、導入することができる。この第3の変形の特に有利な実施態様においては、電子供与体を、有機金属化合物と混合された重合媒体中に導入し、該混合物は予め製造されたものである。この混合物は、電子供与体を有機金属化合物と接触させることにより、又は電子供与体を、好ましくは漸進的に、有機金属化合物の溶液に添加することにより、あるいはまた、電子供与体の溶液を有機金属化合物の溶液に添加することにより容易に得ることができる。純粋状態の電子供与体を、他の2種の変形について述べた溶媒中における有機金属化合物の溶液に添加することが好ましい。

30

第3の変形における電子供与体の使用量は、通常、有機金属化合物の使用量の、電子供与体の使用量に対するモル比が、少なくとも0.01、より正確には少なくとも0.05である量であり、少なくとも0.2の値が最も有利である。これらの量の比は、通常、100以下であり、好ましくは80以下であり、60以下の値が最も推奨される。

第3の変形は、得られるポリオレフィン中のオリゴマーの含量を減らす利点を有するだけでなく、重合に対する固体触媒複合体の活性度を高める利点も有する。この変形は、その固体触媒複合体の速度分布（kinetic profile）が相当な誘導期を有することから、ヒートトランスファーについての制限された能力により一般に特徴付けられる気相重合方法において特に有利なものであることが証明される。

40

【0009】

本発明の目的のために、電子供与体の用語は、例えば、酸素、窒素、硫黄又はこれらの元素の1つを含む群等の自由電子のペアを1以上有する、原子を1以上又は原子団を1以上含む有機化合物を示すと理解される。好ましくは、電子供与体は、アルコール、フェノール、シラン及びポリシロキサンを除いた、自由電子のペアを1以上有する、原子を1以上又は原子団を1以上含む有機化合物から選択される。本発明の方法において使用することができる電子供与体の例を挙げると、エーテル、ケトン、アルデヒド、有機酸、有機酸エステル、有機酸ハロゲン化物、有機酸アミド、アミン及びニトリルがある。

【0010】

言及することができるエステルの例を挙げると、イソアミルエーテル等の2～20個の炭

50

素原子を含むものがある。一般的に使用することができるケトン、メチルエチルケトン及びアセトフェノン等の3～18個の炭素原子を含むものである。通常使用されるアルデヒドは、オクチルアルデヒド及びベンズアルデヒド等の2～15個の炭素原子を含むものである。有機酸の例としては、ブチル酸及びアニス酸等の24個までの炭素原子を含むものがある。使用することができる有機酸エステルには、例えば、メチルアセテート、エチルプロピオネート、メチルブチレート、プロピルメタクリレート、エチルベンゾエート、フェニルベンゾエート、エチルO-メトキシベンゾエート、メチルp-トルエン、メチルサリチレート、エチルナフトエート、エチル又はブチルフタレート、及びエチル又はブチルアニスエート等の2～30個の炭素原子を含むものがある。エチルベンゾエート、オクタデシル3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパノエート及びジブチルフタレートが特に適切なものである。言及することができる有機酸ハロゲン化物の例としては、アセチルクロライド及びトルオイルクロライド等の2～15個の炭素原子を含むものがある。言及することができる酸アミドとしては、例えば、アセトアミド、ベンズアミド及びトルアミドがある。使用することができるアミドとしては、例えば、ジエチルアミド、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン及びピリジンがある。使用することができるニトリルとしては、例えば、アセトニトリル及びベンズニトリルがある。エーテル及び有機酸エステルが使用するのに適切なものである。有機酸エステルが好ましく、特に、エチルベンゾエート及びジブチルフタレート、より具体的にはエチルベンゾエートが好ましい。

10

【0011】

20

本発明の重合方法において使用される固体触媒複合体は、少なくとも2つの独立しかつ連続した段階、即ち、液体複合体の形成の第1段階及び沈殿の第2段階を介して得られ、これらの段階、それ自体は公知である。

固体触媒複合体の製造における第1段階は、マグネシウム化合物を遷移金属化合物と反応させることにより液体複合体を製造することにある。明らかに、いくつかの異なるマグネシウム化合物を同時に使用することが可能である。同様に、また、遷移金属を有するいくつかの異なる化合物、又は異なる遷移金属を有するいくつかの化合物を同時に使用することができる。第1段階の反応は、液体状態の複合体を得ることが可能な、全ての適切な公知の方法より行うことができる。マグネシウム化合物及び/又は遷移金属化合物が、反応の作業条件下において液体である時には、これらの反応体を溶媒又は希釈剤の非存在下において混合することにより簡易に反応を行うことが望ましい。しかしながら、反応媒体中に存在する液体の量が完全な反応のために十分なものでない場合、又は2つの反応体が反応の作業温度下において固体である場合には、希釈剤の存在下において、反応を行うことができる。希釈剤は、一般に、少なくとも1つの反応体を溶解することができるもの、特に、上述した溶媒から選択される。

30

【0012】

遷移金属化合物の使用量は、マグネシウム化合物の使用量に関連して決定される。この量は、広い範囲で変動してもよい。それは、一般的に、マグネシウム化合物に存在するマグネシウム1モルあたり、遷移金属化合物に存在する遷移金属が少なくとも0.01モル、特に、少なくとも0.02モルのものであり、少なくとも0.05の値が好ましい。その量は、通常、マグネシウム化合物に存在するマグネシウム1モルあたり遷移金属化合物に存在する遷移金属が2.0モル以下、より正確には1.0モル以下のものであり、5モル以下の値が推奨される。

40

マグネシウム化合物及び遷移金属化合物を共に、固体触媒複合体の製造の第1段階に取り入れる際の温度は、反応体の性質に依存しており、好ましくは反応体及び該反応後に得られる液体複合体の分解温度未満である。一般には、少なくとも-20、特に少なくとも0であり、少なくとも20の温度がより一般的である。温度は、通常、200以下、特に180以下であり、150以下の温度、例えば約140が有利である。

固体触媒複合体の製造における第1段階の時間は、反応体の性質及び作業条件に依存しており、有利には、反応体間の完全な反応を得るのに十分な長さのものである。その時間は

50

、一般には、10分～20時間、より正確には2～15時間、例えば4～10時間の範囲であつてもよい。

【0013】

第1段階の反応を行う際の圧力及び反応体の添加速度は厳格なファクターではない。便宜のために、その方法は、一般には、大気圧で行い；その添加速度は、一般には、該反応の起こりうる自己促進 (self-acceleration) による反応の急激な発熱 (sudden heating) が生じないように選択する。反応媒体を、一般には、攪拌して、反応している間におけるその均質化を促進させる。その反応は、連続又はバッチ方式の方法で行うことができる。

固体触媒複合体の製造における第1段階後、マグネシウム化合物及び遷移金属化合物の液体複合体を収集し、それは、その後の段階において使用することができ、又は任意に希釈剤、好ましくは不活性希釈剤中に貯蔵させて、次にそのまま回収し、かつ希釈剤の存在下において使用することができる。希釈剤は、通常、好ましくは20個までの炭素原子を含む脂肪族又は脂環式炭化水素から選択され、例えば、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンもしくはシクロヘキサン等のアルカン、又はそれらの混合物等である。ヘキサンが特に適切なものである。

マグネシウム化合物は、酸素含有有機マグネシウム化合物及びハロゲン含有マグネシウム化合物から選択される。

炭素含有有機マグネシウム化合物の用語は、有機基が酸素を介してマグネシウムに結合している全ての化合物、即ち、マグネシウム原子ごとにマグネシウム - 酸素 - 有機基結合配列 (sequence) を少なくとも1つ含む全ての化合物を示すと理解する。酸素を介してマグネシウムに結合した有機基は、一般に、少なくとも20個までの炭素原子を含む基、特に、10個までの炭素原子を含む基から選択される。良好な結果は、これらの基が2～6個の炭素原子を含む場合に得られる。これらの基は、飽和又は不飽和のものであつてもよく、枝分かれ鎖又は直鎖又は環状の鎖を含んでいてもよい。それらは、好ましくは、炭化水素基から選択され、特に、アルキル (線状又は枝分かれ)、アルケニル、アリール、シクロアルキル、アリールアルキル、アルキルアリール及びアシル基、並びにそれらの置換誘導体から選択される。

【0014】

酸素を介してマグネシウムに結合した有機基に加え、酸素含有有機マグネシウム化合物は、他の基を有していてもよい。これらの他の基は、好ましくは、 $-OH$ 、 $-(SO_4)_{1/2}$ 、 $-NO_3$ 、 $-(PO_4)_{1/3}$ 、 $-(CO_3)_{1/2}$ 及び $-ClO_4$ の基である。これらは、また、炭素を介してマグネシウムに直接結合した有機基であつてもよい。

使用することができる酸素含有有機マグネシウム化合物として、アルコキシド (エトキシド及びシクロヘキサノレート等)、アルキルアルコキシド (エチルエトキシド等)、ヒドロキシアルコキシド (ヒドロキシメトキシド等)、フェノキシド (ナフサオキシド (naphthoxide) 等)、及び任意に水和カルボキシレート (アセテート及びベンゾエート等) を言及することができる。それらは、また、酸素及び窒素含有有機化合物、即ち、マグネシウム - 酸素 - 窒素有機基結合配列 (オキシメート (oximate) 特にブチルオキシメート、及びヒドロキシルアミン酸塩特に N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミン誘導体)；キレート、即ちマグネシウムが、マグネシウム - 酸素 - 有機基タイプの通常結合配列を少なくとも1つ及びマグネシウムを含有している複素環を形成するための配位結合を少なくとも1つ有している酸素含有有機化合物 (エノレート (enolate) 特にアセチルアセトネート等)；シラノレート、即ち、マグネシウム - 酸素 - 珪素 - 炭化水素基結合配列を含む化合物 (トリフェニルシラノレート等) であつてもよい。言及することができる酸素含有有機マグネシウム化合物の例としては、いくつかの異なる有機基を含む化合物 (マグネシウムメトキシエトキシド等)；マグネシウム及び他の金属のアルコキシド及びフェノキシド複合体 ($Mg [Al(OR)_4]_2$ 等)；及び上記で定義した酸素含有有機マグネシウム化合物2つ以上を含む混合物がある。

【0015】

ハロゲン含有マグネシウム化合物の用語は、少なくとも1つのマグネシウム - ハロゲン結

10

20

30

40

50

合を含む全ての化合物を示すと理解する。ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素であってもよい。ハロゲンは好ましくは塩素である。

二ハロゲン化物(dihalide)として言及することができるハロゲン含有マグネシウム化合物としては、好ましくはハロゲン化物1分子あたり水1分子以下を含む二ハロゲン化物、複合二ハロゲン化物($MgCl_2 \cdot 6NH_3$ 又は $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ 等)、及びマグネシウム - ハロゲン結合の他に、酸素を介してマグネシウムに結合した有機基を有する化合物($Mg(OH)Cl$ 又は $Mg(O-CH_3)Cl$ 等)がある。それらは、また、マグネシウム - ハロゲン結合の他にマグネシウム - 有機基結合を含む化合物($Mg(C_2H_5)Cl$ 等) ; マグネシウムハロゲン化物水和物の加水分解生成物(これらの生成物が以前としてマグネシウム - ハロゲン結合を含むものに限る) ; ハロゲン及び酸素含有マグネシウム化合物を含む混合組成物($MgCl_2 \cdot MgO \cdot H_2O$ 等) ; 及び上記で定義したハロゲン含有マグネシウム化合物を2つ以上含む混合物がある。

10

【0016】

全ての適切なマグネシウム化合物のうち、各マグネシウム原子上に、マグネシウム - 酸素 - 有機基結合及び/又はマグネシウム - ハロゲン結合のみを、全ての他の結合を除外して含むものを使用することが好ましい。最良の結果は、酸素含有有機化合物、特に、マグネシウム原子上にマグネシウム - 酸素 - 有機基結合のみを含むものにより得られる。マグネシウムアルコキシドが特に好ましい。最良の結果は、マグネシウムジアルコキシド、特にマグネシウムジエトキシドにより得られる。

遷移金属化合物は、遷移金属を有する酸素含有有機化合物及びハロゲン含有化合物から選択される。

20

酸素含有有機遷移金属化合物の用語は、有機基が酸素を介して遷移金属に結合している全ての化合物、即ち、遷移金属原子により少なくとも1つの遷移金属 - 酸素 - 有機基結合配列を含む全ての化合物を示すと理解する。有機基は、酸素含有有機マグネシウム化合物について上記で定義したものと合致したものである。

遷移金属は、有利には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム及びバナジウムから選択される。チタン及びジルコニウムが使用に適切なものである。チタンが特に好ましい。チタン、ジルコニウム又はハフニウムの場合、好ましくは、四価の遷移金属を有する化合物が、通常液体であり、いずれの場合においても、より溶解性であることが多くかつ4未満の価を有する遷移金属より溶解度が高いため、使用するのが好ましい。

30

【0017】

使用することができる酸素含有有機遷移金属化合物は、また、遷移金属 - 酸素 - 遷移金属結合を含んでいてもよい。

酸素含有有機遷移化合物は、一般式 $MO_x(O R')_{m-2x}$ (式中、Mは原子価mの遷移金属を表し、R'は上記で定義した有機基を表し、Xは $0 \leq X \leq (m-1)/2$ の数を表す) で表すことができる。Xが $0 \leq X \leq (m-2)/2$ である化合物を使用するのが好ましい。

酸素含有有機遷移金属化合物がいくつかの異なる有機基を含んでいてもよいことは言うまでもない。

言及することができる酸素含有有機遷移金属化合物としては、アルコキシド($Ti(O-nC_4H_9)_4$ 等)、フェノキシド($Zr(OC_6H_5)_4$ 等)、オキシアルコキシド($HfO(OC_2H_5)_2$ 等)、縮合アルコキシド($Ti_2O(O-iC_3H_7)_6$ 等)、カルボキシレート($Zr(OOCCH_3)_4$ 等) 及びエノレート(ハフニウムアセチルアセトネート等)がある。

40

ハロゲン含有遷移金属化合物の用語は、少なくとも1つの遷移金属 - ハロゲン結合を含む全ての化合物を示すと理解される。ハロゲンは、ハロゲン含有マグネシウム化合物について上記で定義したものと合致したものである。塩素が好ましい。

【0018】

言及することができるハロゲン含有遷移金属化合物としては、ハロゲン化物、特に、テトラハロゲン化物($TiCl_4$ 等)、複合ハロゲン化物($ZrCl_4 \cdot 6NH_3$ 等)、遷移

50

金属及びアルカリ金属の複合ハロゲン化物 (Na_2TiCl_6 等)、オキシハロゲン化物 (HfOCl_2 等) 及びハロアルコキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 又は $\text{Zr}(\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Cl})_2$ 等) がある。

いくつかの遷移金属化合物を同時に使用することができることは言うまでもない。広い分子量分布を有するポリオレフィンを得たい時には、好ましいものに変更して、異なる遷移金属、特にチタン化合物及びジルコニウム化合物を使用することができる。

全ての適切な遷移金属化合物のうち、各遷移金属原子上に、遷移金属 - 酸素 - 有機基結合及び/又は遷移金属 - ハロゲン結合のみを、全ての他の結合を除外して含むものを使用することが好ましい。最良の結果は、酸素含有有機遷移金属化合物、特に宅遷移金属上に遷移金属 - 酸素 - 有機基結合のみを含むものにより、得られる。アルコキシドが使用するのに適切なものである。最良の結果は、チタンの又はジルコニウムのテトラアルコキシド、特にチタニウム又はジルコニウムテトラブトキシドにより得られる。

【0019】

固体触媒複合体の製造は、第2段階を含み、該段階は、沈殿段階として言及され、かつ遷移金属の原子価を減らす機能と同時に、必要ならば、マグネシウム化合物及び/又は遷移金属化合物をハロゲン化する機能、即ち、マグネシウム化合物中及び/又は遷移金属化合物に存在するアルコキシ基をハロゲンにより置換する機能を有し、第1段階後に得られる液体複合体が固体触媒複合体として沈殿するものである。還元及び実施可能なハロゲン化は、固体触媒複合体の沈殿を引き起こす還元ハロゲン化剤として機能するハロゲン含有有機アルミニウム化合物を用いて同時に行うことができる。

固体触媒複合体の沈殿の段階においてハロゲン含有有機アルミニウム化合物を用いる処理は、全ての適切な公知の手段により行うことができ、好ましくは、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物を、上述の第1段階において得られた液体複合体に漸進的に添加することにより行うことができる。

ハロゲン含有有機アルミニウム化合物の使用量は、マグネシウム化合物の及び遷移金属化合物の使用量に依存しており、有利には、所望の還元速度、及び必要な場合には、所望のハロゲン化速度を得るのに十分なものである。プラクティスにおいて、完全な還元、及び必要な場合には、完全なハロゲン化を得るのに必要最小量より多くの量を用いることに利点はない。なぜなら、使用した全ての過剰のものにより固体触媒複合体におけるアルミニウム含量が増加し、それは望ましくないからである。一般には、その量は、使用する遷移金属1モルあたりアルミニウムが少なくとも0.5モル、好ましくは少なくとも1モルのものであり、少なくとも2モルの値が最も一般的であり；通常、使用する遷移金属1モルあたりアルミニウムが50モル以下、特に30モル以下のものであり、20モル以下の値が有利である。

【0020】

液体複合体の沈殿のための段階を行う際の温度は、有利には、常圧で、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物の沸点以下である。通常、少なくとも -20、特に少なくとも0であり、少なくとも20の温度が推奨される。その温度は、通常、150以下、特に100以下であり、80以下の温度が最も一般的なものである。

液体複合体の沈殿についての段階は、好ましくは、完全な沈殿を行うのに十分長いものである。それは、1分～10時間、より正確には10分～8時間、例えば30分～5時間であつてもよい。

液体複合体の沈殿についての段階を行う際の温度は厳格なファクターではない。便宜のために、その方法は、一般に大気圧で行う。反応体の添加速度は、一般的に、反応の起こりうる自己促進により、反応媒体の急激な発熱が起こらないように選択する。反応媒体は、一般的に、攪拌して、その反応している間の均質化を促進させる。その反応は、連続的又はバッチ方式の方法で行うことができる。

【0021】

ハロゲン含有有機アルミニウム化合物は、有利には、式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ (式中、Rは20個までの炭素原子を含む、好ましくは6個までの炭素原子を含む炭化水素基である) に相

10

20

30

40

50

当する。良好な結果は、Rがアルキル（線状又は枝分かれ）、シクロアルキル、アリーラルキル、アリール又はアルキルアリール基である時に得られる。最良の結果は、Rが線状又は枝分かれアルキル基で表されるものであるときに得られる。Xは、一般に、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素から選択される。塩素が特に好ましい。好ましくは、nは1.5以下、特に1以下である。言及することができる本発明に使用可能なハロゲン含有有機アルミニウム化合物の例を挙げると、アルミニウムトリクロライド〔 $AlCl_3$ 〕、エチルアルミニウムジクロライド〔 $Al(C_2H_5)Cl_2$ 〕、エチルアルミニウムセスキクロライド〔 $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ 〕、及びジエチルアルミニウムクロライド〔 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 〕がある。エチルアルミニウムジクロライドが好ましい。

【0022】

ハロゲン含有有機アルミニウム化合物を用いた液体複合体の沈殿についての段階後、マグネシウムハロゲン化物、遷移金属ハロゲン化物、及び必要ならば、部分的に還元された及び/又は部分的にハロゲン化された化合物、並びに必要ならば、電子供与体を含む混合物の均質な沈殿物（その成分は、液体複合体から共沈された）からなる固体触媒複合体を収集する。これらは、化学的に結合した複合体であり、化学反応により生成され、混合又は吸着減少によるものではない。確かに、これらの複合体の成分のいずれも、純粋な物理的分離方法を用いることにより解離することはできない。

液体複合体の沈殿についての段階後、有利には、沈殿反応を継続させる機能及び重合際の調節不能な分解に対する改良された抵抗性を有する固体触媒複合体を得ることを可能にする熟成処理を行うことができる。その熟成は、一般に、沈殿を行う際の温度に等しい又はそれより高い温度で行う。その時間は厳格ではなく、一般には5分～12時間、好ましくは少なくとも30分間行う。

【0023】

また、液体複合体の沈殿についての段階後、好ましくは、任意の熟成段階後、固体触媒複合体に依然として含まれている過剰反応体、及び製造の間に形成され得る副生成物を除去するための洗浄段階を行うことができる。全ての不活性希釈剤、例えば、20個までの炭素原子を含むアルカン及びシクロアルカンをこの洗浄のために使用することができる。ヘキサン及びイソブタンが使用するのに適切なものである。洗浄後、乾燥することが好ましい固体触媒複合体は、例えば、窒素等の不活性ガスの流れによるフラッシングにより乾燥してもよい。

固体触媒複合体の活性剤として機能し、通常は“助触媒”として言及される有機金属化合物は、リチウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム又は錫を含む有機金属化合物から選択することができる。最良の結果は、有機アルミニウム化合物により得られる。

【0024】

有機金属化合物として、アルキル鎖が20個までの酸素原子を含み、線状又は枝分かれ鎖である全体的にアルキル化された化合物、例えば、n-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、テトラエチル錫、テトラブチル錫及びトリアルキルアルミニウム等を使用することが可能である。また、アルキル基が、20個までの炭素原子を含むアルキル金属ヒドライド、例えば、ジイソブチルアルミニウムヒドライド及びトリメチル錫ヒドライド等を使用することができる。アルキル基が、また、20までの炭素原子を含むアルキル金属ハロゲン化物、例えば、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド及びジイソブチルアルミニウムクロライド等も、同様に適切なものである。また、基が20個までの炭素原子を含むトリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドライドを、4～20個の炭素原子を含むジオレフィンと反応させることにより得られた有機アルミニウム化合物、特に、イソプレニルアルミニウムとして知られる化合物を使用することができる。

一般には、トリアルキルアルミニウム、特に、アルキル鎖が線状であり、かつ18個までの炭素原子、特に2～8個の炭素原子を含むものであるものが好ましい。トリエチルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

【0025】

本発明の重合方法において使用する有機金属化合物の全体量は、広い範囲で変動してもよい。一般には、溶媒、希釈剤又はリークター (reactor) 量 1 リットルあたり 0.02 ~ 50 ミリモル、好ましくは 1 リットルあたり 0.2 ~ 2.5 ミリモルである。

本発明の重合方法において使用する固体触媒複合体の量は、前記複合体の遷移金属含量の関数として決定される。一般には、その濃度が、溶媒、希釈剤又はリークター量 1 リットルあたり遷移金属が 0.001 ~ 2.5、好ましくは 0.01 ~ 0.25 ミリモルとなるように選択される。

有機金属化合物中に存在する金属の全量の、遷移金属化合物中に存在する遷移金属の全量に対するモル比は、通常、少なくとも 1、特に少なくとも 5 であり、少なくとも 10 の値が有利である。その比は、一般に、100 以下、好ましくは 75 以下であり、50 以下の値が推奨される。

10

本発明の重合方法は、全ての公知の方法に従って、液状であるオレフィン自体であってもよい溶媒中で溶液重合で、又は炭化水素希釈剤を用いる懸濁重合で、あるいはまた気相重合で行うことができる。良好な結果は、懸濁重合において得られる。本発明の方法を、第 3 の変形に従って行う場合、重合は、有利には、気相で行う。

【0026】

重合は、オレフィンを、固体触媒複合体、有機金属化合物及び電子供与体を含む触媒システムと接触させることにより行う。

融合するオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン及び 1-ヘキセンから選択することができる。エチレン、1-ブテン及び 1-ヘキセンが使用に適切なものである。エチレンが特に好ましい。明らかに、幾つかの異なるオレフィンを同時に使用して、コポリマー、例えば、上述したオレフィンを 1 以上含む混合物、又はこれらのオレフィン 1 以上と、好ましくは 4 ~ 20 個の炭素原子を含むジオレフィン 1 以上との混合物を得ることができる。これらのジオレフィンは、1,4-ヘキサジエン等の非共役脂肪族ジオレフィン；4-ビニルシクロヘキセン、1,3-ジビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン又は 1,5-シクロオクタジエン等の単環(monocyclic)ジオレフィン；ジシクロペンタジエン又はノルボルナジエン等のエンドサイクリックブリッジ(endcyclic bridge)を有する脂環式ジオレフィン；及びブタジエン及びイソブレン等の共役脂肪族ジオレフィンであってもよい。

20

30

【0027】

本発明の方法は、特に、良好には、少なくとも 90 モル%のエチレン、好ましくは 95 モル%のエチレンを含むエチレンホモポリマー及びコポリマーの製造に適用することができる。

懸濁重合は、一般には、液体脂肪族、脂環式及び芳香族炭化水素等の炭化水素希釈剤中において、形成されるポリマーの少なくとも 80% (好ましくは少なくとも 90%) がその中において不溶性であるような温度で行う。好ましい希釈剤は、n-ブタン、n-ヘキサン及び n-ヘプタン等の線状アルカン；イソブタン、イソペンタン、イソオクタン及び 2,2-ジメチルプロパン等の枝分かれアルカン；シクロペンタン及びシクロヘキサン等のシクロアルカン；又はそれらの混合物である。最良の結果は、ヘキサン及びイソブタンにより得られる。重合温度は、一般に、20 ~ 200、好ましくは 50 ~ 150、特に 65 ~ 115 から選択される。オレフィンの分圧は、通常、大気圧から 5 MPa 間、好ましくは 0.2 ~ 2 MPa 間、より好ましくは 0.4 ~ 1.5 MPa 間であるように選択される。

40

【0028】

気相重合は、少なくとも 1 つのオレフィンを含むガス流と、触媒システムとを共に、例えば流動層中に導入することからなる。ガス流の流量は、従って、流動化においてポリオレフィンを維持するのに十分なものでなければならず、またポリオレフィンの形成速度及び触媒システムが消費される速度に依存している。オレフィン(類)の全体的な分圧は、大気圧以下又は以上であってもよく、好ましい分圧は大気圧 ~ 約 7 MPa の範囲のものであ

50

る。一般に、0.2 ~ 0.5 MPaの圧力が使用に適切なものである。温度の選択は重要ではなく、一般に30 ~ 200 °Cである。任意に、ポリオレフィンに対して不活性である希釈ガスを使用することも可能である。

本発明の重合方法は、任意に、水素等の分子量調節剤の存在下において行うことができる。本発明の重合方法は、連続的又はバッチ方式の方法において、1つの反応器中において又は一連に並んだいくつかの反応器中において行うことができ、その一連のうちの1つの反応器中における重合条件（温度、使用可能なモノマー量、使用可能な水素量、重合媒体のタイプ）は、他の反応器において使用されるものとは異なる。

本発明の重合方法により、特に低含量のオリゴマーを有するポリオレフィンを製造することが可能となり、それにより、該ポリオレフィンが、ヒュームの形成を伴わない、優秀な機械的特性を有する造形品への、その後の加工に適したものとなる。

【0029】

他の実施例は本発明を説明するためのものである。これらの実施例において使用した記号の意味、上述の大きさを表す単位、及びこれらの大きさを測定する方法を以下に説明する。

$M I_2$ = ポリオレフィンのメルトインデックス、直径2ミリメートル、長さ8ミリメートルのダイを通して、2.16キログラムで荷重されたピストンの活動下で流れる、190 °Cでの溶融ポリオレフィンの流量を示し、該流量は、ASTM標準D1238 (1990)に従ってグラム/10分で表した。

μ = ポリオレフィンの動的粘度、dPa·sで表され、100 s⁻¹の速度勾配で190 °Cで測定した。

α = 固体触媒複合体の活性度、1時間あたり、使用したチタン1グラムあたり及びオレフィンのMPa圧あたりに得られた不活性ポリオレフィン1キログラムで表した。

$S D$ = ポリオレフィンの標準密度、キログラム/m³で表し、ISO標準1183 (1987)に従って測定した。

$O C$ = ポリオレフィンのオリゴマー含量、ポリオレフィン1kgあたりのオリゴマーのグラムで表し、沸騰ヘキサン中に抽出することにより測定した。

T_{ind} = 固体触媒複合体の誘導期、分で表し、オレフィン導入と、重合開始時の圧力低下特徴の発達までの経過時間として定義した。

【0030】

実施例において、固体触媒複合体を、製造し、その後、エチレンの重合のために使用する。例1、3及び5は、本発明の第1の変形を説明し；例2、4及び6は、比較のために提供した。例7及び9は、本発明の第2の変形を説明し；例8及び10は比較のために提供した。例11及び13は、本発明の第3の変形を説明し；例12は比較のために提供した。

【0031】

【実施例】

例1（本発明の実施例）

この例において、上述した本発明の第1変形に従って、液体複合体の形成についての第1段階後、該液体複合体の沈殿についての第2段階前に電子供与体を用いて製造された固体触媒複合体及び助触媒を導入することにより、エチレンを重合した。

A. 固体触媒複合体の製造

A.1 液体複合体の形成

マグネシウム金属をエタノールと反応させることにより現場で製造したマグネシウムジエトキシドを、5時間、110 °Cで、チタンのマグネシウムに対するモル比が2となる量のチタニウムテトラブトキシドと反応させた。

A.2 電子供与体を用いた処理

エチルベンゾエートを、攪拌しながら、A.1で得た液体複合体に添加し、ヘキサン中で希釈し、添加量は、エチルベンゾエートのチタンに対するモル比が1となる量であった。このようにして得た混合物を、35 °Cで、攪拌しながら、30分間維持した。

A . 3 沈殿

A . 2 において得られた処理複合体を、ヘキサン中のイソブチルアルミニウムジクロライドの溶液（アルミニウムのチタンに対するモル比が6となる量）に、攪拌しながら、2時間、45 で接触させることにより沈殿させた。このようにして得た混合物を、45分間、60 で熟成させた。得られた固体触媒複合体は、

T i : 11 . 8 (重量%)

C l : 46 . 3

A l : 1 . 6

M g : 6 . 0

を含んでいた。

10

残部は、固体触媒複合体の製造のために使用した生成物から生じた元素、炭素、水素及び酸素等からなっていた。

【0032】

B . エチレンの重合

ヘキサン1リットル及びトリエチルアルミニウム（助触媒）2ミリモルを、3リットルのオートクレーブ中に導入した。温度を、その後、85 に上げ、重合している間一定に保った。0.4MPaの圧力での単回投与量の水素、及びエチレンを、その後、その中に導入した。Aにおいて得られた固体触媒複合体2.6ミリグラムを、その後、その中に注入した。エチレンの分圧を、0.6MPaの値で、2時間一定に保った。オートクレーブを、その後、ガス抜きし、冷却した。触媒複合体は、198の活性度を有していた。以下の特性を有するポリエチレン74グラムをオートクレーブから収集した：

20

$M I_2 = 5 . 7$

$S D = 965 . 8$

$O C = 6 . 3$

$\mu = 6700 .$

【0033】

例2（比較例）

この例において、エチレンを、例1 . Bの作業条件下において（及び特に、例1 . Bにおいて使用した水素量の存在下において）、電子供与体なしに製造された固体触媒複合体の導入により重合した。

30

A . 固体触媒複合体の製造

段階A . 2を省略した以外は、例1 . Aの作業を繰り返した。得られた固体触媒複合体は、

T i : 19 . 5 (重量%)

C l : 63 . 2

A l : 2 . 8

M g : 5 . 4

を含んでいた。

残部は、固体触媒複合体の製造のために使用した生成物から生じた元素、炭素、水素及び酸素等からなっていた。

40

【0034】

B . エチレンの重合

固体触媒複合体4.4ミリグラムを注入した以外は、例1 . Bの作業を繰り返した。触媒複合体は、72の活性度を有していた。以下の特性を有するポリエチレン75グラムをオートクレーブから収集した。

$M I_2 = 1 . 4$

$S D = 963 . 7$

$O C = 11 . 0$

$\mu = 13900 .$

例2の結果（ $M I_2 = 1 . 4$ 、これは高分子ポリエチレンに相当する）と、例1の結果（

50

$MI_2 = 5.7$ 、これは低分子ポリエチレンに相当する)とを比較することにより、固体触媒複合体の水素への応答についての本発明により得られる進歩が証明され、かつ特に、例2の固体触媒複合体は、水素に対する感度が、例1の固体触媒複合体より低いことが示された。

【0035】

例3 (本発明の実施例)

この例において、上述した本発明の第1変形に従って製造された例1の固体触媒複合体を、エチレンとブテンとのコポリマーを製造するために使用した。

A. 固体触媒複合体の製造

例1. Aの作業を繰り返した。

10

B. エチレンの共重合

エチレンを、連続的に、ループ反応器(loop reactor)中においてブテンと共重合し、その中には、ヘキサン、エチレン(ヘキサン中におけるエチレン濃度が13グラム/リットルとなる量)、水素(水素/エチレンのモル比が0.076となる量)、ブテン(ブテン/エチレンのモル比が0.057となる量)、トリエチルアルミニウム(ヘキサン中のアルミニウムとして表された濃度が25ppmとなる量)及び例1. Aにおいて得られた固体触媒複合体を、連続的に導入した。反応器の温度を80とした。連続法は、3時間の滞留時間及び30kg/時間の生成物により特徴付けられた。収集されたポリエチレンは以下の特性を有していた：

$$MI_2 = 1.9$$

20

$$SD = 952.3$$

$$OC = 2.5$$

$$\mu = 13800.$$

【0036】

例4 (比較例)

この例において、例3のコポリマーの MI_2 値及びSD値を有する、エチレンとブテンとのコポリマー(例3. Bの方法における水素濃度及びブテン濃度を適応することによる)を、電子供与体なしの固体触媒複合体の存在下において製造した。

A. 固体触媒複合体の製造

段階A. 2を省略した以外は、例1. Aの作業を繰り返した。得られた固体触媒複合体は、

30

$$Ti : 19.5 (\text{重量}\%)$$

$$Cl : 63.2$$

$$Al : 2.8$$

$$Mg : 5.4$$

を含んでいた。

残部は、固体触媒複合体の製造のために使用した生成物から生じた元素、炭素、水素及び酸素等からなっていた。

【0037】

B. エチレンの重合

40

例3. Bの作業を、Aにおいて得られた触媒を用いて、以下の作業条件下において繰り返した：

$$\text{水素 / エチレンのモル比} = 0.094$$

$$\text{ブテン / エチレンのモル比} = 0.051$$

収集されたポリエチレンは、以下の特性を有していた：

$$MI_2 = 1.8$$

$$SD = 953.7$$

$$OC = 4.5$$

$$\mu = 13700.$$

例4の結果と例3の結果を比較することにより、得られたポリオレフィンのオリゴマー含

50

量についての本発明により得られる進歩が証明され、及び特に、例4の固体触媒複合体が、与えられた $M I_2$ 値及びSD値のポリエチレンの製造のために使用すると、高いオリゴマー含量が導かれることが示された。

【0038】

例5（本発明の実施例）

この例において、固体触媒複合体を、上述の本発明の第1変形に従って、液体複合体の形成における第1段階の後、第2の沈殿段階前に、電子供与体を用いて製造した。固体触媒複合体の粒度を、その後、分析した。

A. 固体触媒複合体製造

A.1 液体複合体の形成

マグネシウム金属をエタノールと反応させることにより現場で製造したマグネシウムジエトキシドを、5時間、110℃で、チタンのマグネシウムに対するモル比が2となる量でチタニウムテトラブトキシドと反応させた。

A.2 電子供与体を用いた処理

エチルベンゾエートを、攪拌しながら、A.1で得た液体複合体に添加し、ヘキサンにおいて希釈し、添加量は、エチルベンゾエートのチタンに対するモル比が1となる量であった。このようにして得た混合物を、35℃で、攪拌しながら、30分間維持した。

A.3 沈殿

A.2において得られた処理複合体を、エチルアルミニウムジクロライドジクロライドの溶液（アルミニウムのチタンに対するモル比が3.75となる量）に、攪拌しながら、1.5時間、45℃で接触させることにより沈殿させた。このようにして得た混合物を、45分間、60℃で熟成させた。得られた固体触媒複合体を、その後、収集し、ヘキサン中において洗浄した。得られた固体触媒複合体は、：

Ti : 14.3 (重量%)

Cl : 32.4

Al : 0.4

Mg : 3.5

を含んでいた。

残部は、固体触媒複合体の製造のために使用した生成物から生じた元素、炭素、水素及び酸素等からなっていた。

B. 粒度

得られた固体触媒複合体の粒度は、19 μmの平均直径 (< d >) 及び粒度分布幅 / < d > = 0.43 (は標準偏差を示す) により特徴付けられた。

【0039】

例6（比較例）

この例において、固体触媒複合体を、電子供与体なしに製造し、該複合体の粒度を、その後、分析した。

A. 固体触媒複合体の製造

段階A.2を省略した以外は、例5.Aの作業をを繰り返した。得られた固体触媒複合体は、：

Ti : 17.7 (重量%)

Cl : 38.6

Al : 2.1

Mg : 4.4

を含んでおり、かつ14 μmの平均直径 (< d >) 及び粒度分布幅 / < d > = 1.57 により定められた粒度を有していた。

例6の結果と、例5の結果を比較することにより、固体触媒複合体の粒度分布幅についての本発明により得られる進歩が証明された。

【0040】

例7（本発明の比較例）

10

20

30

40

50

この例において、上述の本発明の第2の変形に従って、液体複合体の沈殿についての段階後、それを、重合媒体中に導入する前に、電子供与体を用いることにより製造された固体触媒複合体を含む触媒システムの導入により、エチレンを重合した。

A. 固体触媒複合体の製造

A.1 液体複合体の形成

マグネシウム金属とエタノールを反応させることにより現場で製造されたマグネシウムジエトキシドを、5時間、110 で、チタンのマグネシウムに対するモル比が2となる量のチタニウムテトラブトキシドと反応させた。

A.2 沈殿

A.1において得られた液体複合体を、イソブチルアルミニウムジクロライドの溶液（アルミニウムのチタンに対するモル比が6となる量）と、攪拌しながら、2時間、45 で接触させることにより沈殿させた。このようにして得られた混合物を、45分間、60 で熟成させた。固体触媒複合体を、その後、収集し、ヘキサン中において洗浄した。

A.3 電子供与体を用いた処理

エチルベンゾエートを、攪拌しながら、ヘキサン中のA.2で得られた固体触媒複合体の懸濁液に添加し、該添加は、エチルベンゾエートのチタンに対するモル比が10となる量のものであった。このようにして得られた混合物を、30 で、攪拌しながら、1時間保持した。このようにして処理された固体を、ヘキサン中において洗浄した。得られた固体触媒複合体は、：

Ti : 16.6 (重量%)

Cl : 59.1

Al : 2.5

Mg : 4.8

を含んでいた。

残部は、固体触媒複合体の製造のために使用した生成物から生じた元素、炭素、水素及び酸素等からなっていた。

【0041】

B. エチレンの重合

ヘキサン1リットル及びトリエチルアルミニウム2ミリモルを、攪拌機を備えた3リットルオートクレーブ中に導入した。温度を、その後、85 に上げ、重合している間に一定に保った。0.4MPaの圧力での単回投与量の水素、及びエチレンを、その後、その中に導入した。Aにおいて得られた固体触媒複合体10.2ミリグラムを、その後、その中に注入した。エチレンの分圧を、0.6MPaの値で、2時間一定に保った。オートクレーブを、その後、ガス抜きし、冷却した。触媒複合体は、69の活性度を有していた。以下の特性を有するポリエチレン145グラムをオートクレーブから収集した：

$MI_2 = 2.7$

$SD = 964.1$

$OC = 11.9$

【0042】

例8 (比較例)

この例において、例7のポリエチレンの MI_2 値及びSD値を有するポリエチレンを、電子供与体なしに製造された固体触媒複合体の導入により製造した。

A. 固体触媒複合体の製造

段階A.3を省略した以外は、例7.Aの作業を繰り返した。得られた固体触媒複合体は、：

Ti : 17.0 (重量%)

Cl : 61.2

Al : 2.7

Mg : 4.6

を含んでいた。

残部は、固体触媒複合体の製造のために使用した生成物から生じた元素、炭素、水素及び酸素等からなっていた。

B. エチレンの重合

固体触媒複合体 7.9 ミリグラムを注入した以外は、例 7. B の作業を繰り返した。触媒複合体は、7.9 の 活性度を有していた。以下の特性を有するポリエチレン 1.28 ミリグラムをオートクレーブから収集した：

$$M I_2 = 2.9$$

$$S D = 964.2$$

$$O C = 18.2$$

例 8 の結果と、例 7 の結果を比較することにより、得られたポリエチレンのオリゴマー含量についての本発明により得られる進歩が証明され、特に、例 8 の固体触媒複合体を、得られる $M I_2$ 及び $S D$ 値を有するポリエチレンの製造のために使用した時には、高いオリゴマー含量が導かれることが示された。

【0043】

例 9 (本発明の比較例)

この例において、上述の本発明の第 2 の変形に従って製造された、2 種の異なる遷移金属を含む固体触媒複合体を導入することにより、エチレンを重合した。

A. 固体触媒複合体の製造

A. 1 液体複合体の形成

マグネシウムジエトキシドを、7 時間、1.40 で、チタニウムオキシド及びジルコニウムテトラブトキシドと、チタンのマグネシウムに対するモル比が 0.6 で、ジルコニウムのチタンに対するモル比が 2 である量で反応させた。

A. 2 沈殿

A. 1 において得られた液体複合体を、イソブチルアルミニウムの溶液（アルミニウムの、チタン及びジルコニウムの全量に対するモル比が 7.8 となる量を使用した）と、攪拌しながら、1.20 分間、4.5 で接触させることにより沈殿させた。このようにして得られた混合物を、9.0 分間、6.0 で熟成させた。固体触媒複合体を、その後、収集し、ヘキサン中において洗浄した。

A. 3 電子供与体を用いた処理

エチルベンゾエートを、攪拌しながら、ヘキサン中の A. 2 で得られた固体触媒複合体の懸濁液に添加し、該添加は、エチルベンゾエートの、チタン及びジルコニウムの全量に対するモル比が 4.2 となる量でのものであった。このようにして得られた混合物を、3.5 で、攪拌しながら、1 時間維持した。このようにして処理された固体を、ヘキサン中において洗浄した。得られた固体触媒複合体は、：

$$T i : 3 \text{ (重量\%)}$$

$$Z n : 8.1$$

$$C l : 25.5$$

$$A l : 0.5$$

$$M g : 2.5$$

を含んでいた。

残部は、固体触媒複合体の製造のために使用した生成物から生じた元素、炭素、水素及び酸素等からなっていた。

【0044】

B. エチレンの重合

ヘキサン 1 リットル及びトリイソブチルアルミニウム 2 ミリモルを、攪拌機を備えた 3 リットルオートクレーブ中に導入した。温度を、その後、8.5 に上げ、重合している間に一定に保った。0.9 MPa の圧力での単回投与量の水素、及びエチレンを、その後、その中に導入した。A において得られた固体触媒複合体 4.5 ミリグラムを、その後、その中に注入した。エチレンの分圧を、0.6 MPa の値で、2 時間一定に保った。オートクレーブを、その後、ガス抜きし、冷却した。触媒複合体は、1.44 の 活性度を有していた。

以下の特性を有するポリエチレン 234 グラムをオートクレーブから収集した：

$MI_2 = 22.$

$SD = 967.4$

$OC = 32.$

【0045】

例 10 (比較例)

この例において、エチレンを、例 9 . B の条件下において、電子供与体なしに製造された、2 種の異なる遷移金属を含む固体触媒複合体の導入より、重合した。

A . 固体触媒複合体の製造

段階 A . 3 を省略した以外は、例 9 . A の作業を繰り返した。得られた固体触媒複合体は

10

、：

Ti : 5.3 (重量%)

Zn : 8.1

Cl : 51.3

Al : 1.7

Mg : 4.1

を含んでいた。

残部は、固体触媒複合体の製造のために使用した生成物から生じた元素、炭素、水素及び酸素等からなっていた。

B . エチレンの重合

20

固体触媒複合体 51 ミリグラムを注入した以外は、例 9 . B の作業を繰り返した。触媒複合体は、113 の活性度を有していた。以下の特性を有するポリエチレン 365 グラムをオートクレーブから収集した：

$MI_2 = 0.1$

$SD = 960.2$

$OC = 33.$

例 10 の結果 ($MI_2 = 0.1$ 、これは高分子量ポリエチレンに相当する)と、例 9 の結果 ($MI_2 = 22$ 、これは低分子量ポリエチレンに相当する)を比較することにより、固体触媒複合体の水素に対する応答についての本発明により得られる進歩が証明され、特に、例 10 の固体触媒複合体は、水素に対する感度が、例 9 の固体触媒複合体よりかなり低いことが示された。

30

【0046】

例 11 (本発明の比較例)

この例において、エチレンを、電子供与体なしの固体触媒複合体、及び電子供与体と有機金属化合物との混合物の存在下において、上述の本発明の第 3 の変形の特定の有利な実施態様に従って、重合した。

A . 固体触媒複合体の製造

A . 1 液体複合体の形成

マグネシウム金属とエタノールを反応させることにより現場で製造されたマグネシウムジエトキシドを、5 時間、110 で、チタンのマグネシウムに対するモル比が 2 となる量のチタニウムテトラブトキシドと反応させた。

40

A . 2 沈殿

A . 1 において得られた液体複合体を、ブチルアルミニウムジクロライドの溶液 (アルミニウムのチタンに対するモル比が 6 となる量)と、攪拌しながら、2 時間、45 で接触させることにより沈殿させた。このようにして得られた混合物を、45 分間、60 で熟成させた。固体触媒複合体を、その後、収集し、ヘキサン中において数回洗浄した。得られた固体触媒複合体は、：

Ti : 19.5 (重量%)

Cl : 63.2

Al : 2.8

50

Mg : 5 . 4

を含んでいた。

残部は、固体触媒複合体の製造のために使用した生成物から生じた元素、炭素、水素及び酸素等からなっていた。

【 0 0 4 7 】

B . 電子供与体と有機金属化合物の混合物

ヘキサン中のトリエチルアルミニウムの溶液とエチルベンゾエートを、0 . 2 5 のベンゾエート/トリエチルアルミニウムのモル比において、室温で、数分間混合した。

C . エチレンの重合

ヘキサン1リットル、及びトリエチルアルミニウム2ミリモルを含むBにおいて得られた混合物を、攪拌機を備えた3リットルオートクレーブ中に導入した。温度を、その後、85 に上げ、重合している間一定に保った。0 . 4 MP a の圧力での単回投与量の水素、及びエチレンを、その後、その中に導入した。Aにおいて得られた固体触媒複合体7 . 1 ミリグラムを、その後、その中に注入した。エチレンの分圧を、0 . 6 MP a の値で、2時間一定に保った。オートクレーブを、その後、ガス抜きし、冷却した。触媒複合体は、1 2 4 の 活性度を有していた。以下の特性を有するポリエチレン2 0 8 グラムをオートクレーブから収集した：

MI₂ = 3 . 4

SD = 9 6 2 . 8

OC = 1 6 . 9

μ = 8 5 0 0 .

【 0 0 4 8 】

例 1 2 (比較例)

この例において、エチレンを、例 1 1 . B の条件下において、固体触媒複合体及び助触媒の存在下において、かつ電子供与体の非存在下において重合した。

A . 固体触媒複合体の製造

例 1 1 . A の作業を繰り返した。

B . エチレンの重合

ベンゾエート - トリエチルアルミニウム混合物の代わりにトリエチルアルミニウム2ミリモルを導入し、固体触媒複合体6 . 0 ミリグラムを注入した以外は、例 1 1 . C の作業を繰り返した。

触媒複合体は、6 4 の 活性度及び0分の誘導期T_{ind}を有していた。以下の特性を有するポリエチレン9 0 グラムをオートクレーブから収集した：

MI₂ = 1 . 9

SD = 9 6 4 . 1

OC = 1 8 . 9

μ = 1 1 5 0 0 .

例 1 2 の結果と、例 1 1 の結果を比較することにより、固体触媒複合体の触媒活性度についての本発明により得られる進歩が証明された。

【 0 0 4 9 】

例 1 3 (本発明の比較例)

この例において、エチレンを、電子供与体なしの固体触媒複合体、及び電子供与体と有機金属化合物との混合物の存在下において、上述の本発明の第3の変形の特定の有利な実施態様に従って重合した。

A . 固体触媒複合体の製造

例 1 1 . A の作業を繰り返した。

B . 電子供与体と有機金属化合物の混合物

ヘキサン中のトリエチルアルミニウムの溶液とエチルベンゾエートを、0 . 2 9 4 のベンゾエート/トリエチルアルミニウムのモル比において、室温で、数分間混合した。

C . エチレンの重合

10

20

30

40

50

ヘキサン 1 リットル、及びトリエチルアルミニウム 2 ミリモルを含む B において得られた混合物を、攪拌機を備えた 3 リットルオートクレーブ中に導入した。温度を、その後、85 に上げ、重合している間一定に保った。0.4 MPa の圧力での単回投与量の水素、及びエチレンを、その後、その中に導入した。A において得られた固体触媒複合体 4.9 ミリグラムを、その後、その中に注入した。エチレンの分圧を、0.6 MPa の値で、4 時間一定に保った。オートクレーブを、その後、ガス抜きし、冷却した。触媒複合体は、33 の活性度及び 120 分の誘導期 T_{ind} を有していた。以下の特性を有するポリエチレン 76 グラムをオートクレーブから収集した：

$MI_2 = 0.95$

$SD = 961.6$

$OC = 17.2$

$\mu = 15900$

例 13 の結果と、例 12 の結果を比較することにより、固体触媒複合体の誘導期についての本発明により得られる変化が証明された。

【0050】

例 14 (本発明の比較例)

この例において、エチレンを、上述の本発明の第 1 の変形に従って、液体複合体の形成についての第 1 たっかい後、該液体複合体の沈殿の第 2 段階前に電子供与体を用いて製造された固体触媒複合体及び助触媒を導入することにより重合した。

A. 固体触媒複合体の製造

A.1 液体複合体の形成

マグネシウム金属とエタノールを反応させることにより現場で製造されたマグネシウムジエトキシドを、5 時間、110 で、チタンのマグネシウムに対するモル比が 1 となる量のチタニウムテトラブトキシドと反応させた。

A.2 電子供与体を用いた処理

エチルベンゾエートを、攪拌しながら、A.1 において得られた液体複合体に添加し、ヘキサン中において希釈し、該添加は、エチルベンゾエートのマグネシウムに対するモル比が、最終固体触媒複合体において 0.1 となる量でのものであった。このようにして得られた混合物を 35 で、攪拌しながら、30 分間維持した。

A.3 沈殿

A.2 において得られた処理複合体を、ヘキサン中におけるイソブチルアルミニウムジクロライドの溶液 (アルミニウムのチタンに対するモル比が 7 となる量) と、攪拌しながら、1.5 時間、45 で接触させることにより沈殿させた。このようにして得られた混合物を、45 分間 60 で熟成させた。固体触媒複合体を、その後、収集し、ヘキサン中において洗浄した。得られた固体触媒複合体は、：

Ti : 12.4 (重量%)

Cl : 53.7

Al : 3.8

Mg : 7.7

を含んでいた。

残部は、固体触媒複合体の製造のために使用した生成物から生じた元素、炭素、水素及び酸素等からなっていた。固体触媒複合体の粒度は、9 μm の平均直径 ($< d >$) により特徴付けられた。

【0051】

B. エチレンの重合

ヘキサン 1 リットル及びトリエチルアルミニウム (助触媒) 2 ミリモルを、攪拌機を備えた 3 リットルオートクレーブ中に導入した。温度を、その後、85 に上げ、重合している間一定に保った。0.2 MPa の圧力での単回投与量の水素、及びエチレンを、その後、その中に導入した。A において得られた固体触媒複合体 7.8 ミリグラムを、その後、その中に注入した。エチレンの分圧を、0.6 MPa の値で、2 時間一定に保った。オ

10

20

30

40

50

オートクレーブを、その後、ガス抜きし、冷却した。以下の特性を有するポリエチレン 263 グラムをオートクレーブから収集した：

$$MI_2 = 0.47$$

$$SD = 959.0$$

$$\text{見掛密度} = 318$$

$$\mu = 23000$$

【0052】

例 15 (比較例)

この例において、エチレンを、例 14 . B の作業条件下において、液体複合体の形成についての第 1 段階の間、電子供与体を用いて製造した固体触媒複合体を導入することにより重合した。

10

A . 固体触媒複合体の製造

A . 1 液体複合体の形成

マグネシウムジエトキシドを、4 時間、140 で、チタンのマグネシウムに対するモル比が 1 となる量のチタニウムテトラブトキシドと、及びエチルベンゾエートのマグネシウムに対するモル比が最終的な固体触媒複合体において 0 . 1 となる量のエチルベンゾエートと反応させた。

A . 2 沈殿

A . 1 において得られた複合体を、ヘキサン中のイソブチルアルミニウムジクロライドの溶液 (アルミニウムのチタンに対するモル比が 7 となる量) と、攪拌しながら、1 . 5 時間、45 で接触させることにより沈殿させた。このようにして得た混合物を、45 分間、60 で熟成させた。固体触媒複合体を、その後、収集し、ヘキサン中において洗浄した。得られた固体触媒複合体は、：

20

$$Ti : 12.0 (\text{重量}\%)$$

$$Cl : 55.8$$

$$Al : 3.4$$

$$Mg : 8.3$$

を含んでいた。

残部は、固体触媒複合体の製造のために使用した生成物から生じた元素、炭素、水素及び酸素等からなっていた。固体触媒複合体の粒度は、38 μm の平均直径 ($\langle d \rangle$) により特徴付けられた。

30

【0053】

B . エチレンの重合

使用した固体触媒複合体の量が 4 . 2 ミリグラムであった以外は、例 14 . B の作業を繰り返した。以下の特性を有するポリエチレン 168 グラムをオートクレーブから収集した：

$$MI_2 = 0.57$$

$$SD = 959.3$$

$$\text{見掛密度} = 222$$

$$\mu = 21400$$

40

例 15 の結果と、例 14 の結果を比較することにより、得られたポリマーの見掛密度についての本発明により得られた進歩が証明された。

フロントページの続き

(72)発明者 ジャン ビーアン
ベルギー ベー1200 ブリュッセル リュー ヴェルゴート 22

合議体

審判長 一色 由美子

審判官 渡辺 陽子

審判官 野村 康秀

(56)参考文献 特公昭52-15110(JP, B2)
特開昭63-3007(JP, A)
特開昭63-118303(JP, A)
特開昭63-314210(JP, A)
特開平5-17521(JP, A)
特開昭51-139887(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F4/60-4/70