



(43) 国際公開日  
2008年6月26日 (26.06.2008)

PCT

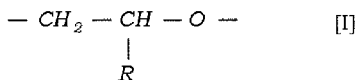
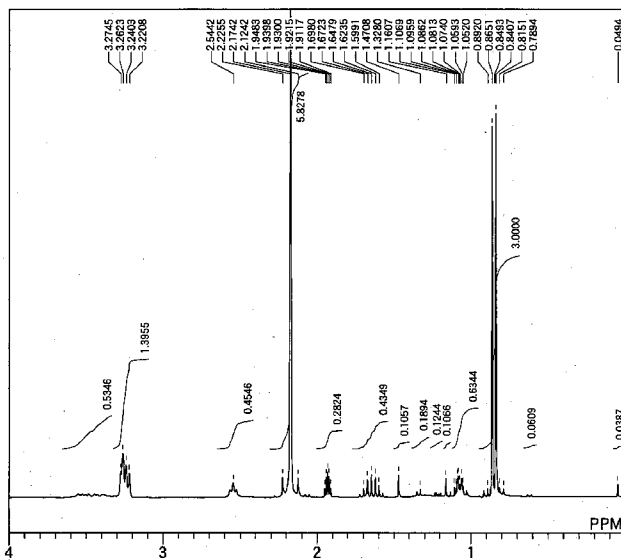
(10) 国際公開番号  
WO 2008/075717 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08F 4/6592* (2006.01)    *C08F 10/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:   PCT/JP2007/074416
- (22) 国際出願日:   2007年12月19日 (19.12.2007)
- (25) 国際出願の言語:   日本語
- (26) 国際公開の言語:   日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2006-341343   2006年12月19日 (19.12.2006)    JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 船谷 宗人 (FUNAYA, Munchito) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 佐久間 篤 (SAKUMA, Atsushi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山下 正洋 (YAMASHITA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 前田 均, 外 (MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町1丁目1番17号 東京堂神保町第3ビル2階 前田・鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: SOLID CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION, OLEFIN POLYMERIZATION METHOD, AND OLEFIN POLYMER PARTICLE PRODUCED BY THE METHOD

(54) 発明の名称: オレフィン重合用固体状触媒、オレフィン重合方法及び該重合方法によって得られるオレフィン重合体粒子



を備えた化合物を含有すること。 [化1] (上記一般式[1]において、

[続葉有]

WO 2008/075717 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

オレフィン重合用固体状触媒、オレフィン重合方法及び該重合方法によって得られるオレフィン重合体粒子

### 技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン重合用の固体状触媒、該固体状触媒を用いるオレフィンに重合方法、および該重合方法によって得られるオレフィン重合体粒子に関する。

### 背景技術

[0002] ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体等のオレフィン重合体を、均一系触媒として知られているメタロセン化合物、例えばジルコニウム等の第4族金属のメタロセン化合物と有機アルミニウム成分などの助触媒成分を含むメタロセン系触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合させることによって製造できることが知られている。このようなメタロセン系触媒として、メタロセン化合物とアルミノキサンなどの助触媒成分からなる「均一系触媒」と、担体上にメタロセンや助触媒成分を担持した「担持固体触媒」が知られている。

[0003] ポリオレフィン産業上の視点からは、均一系触媒は溶液重合プロセスには好適に用いることができるが、気相重合プロセスやスラリー重合プロセスなどに用いると、ポリマーが不定形粒子になり、嵩密度が低く、重合器内で塊の生成や付着が起るといった問題点があった。一方で担持固体触媒は、気相重合プロセスやスラリー重合プロセスにおいて、均一系触媒に比較してポリマー粒子形状に優れ、嵩密度も向上することが知られている。しかし、重合中にポリマー塊、シート状ポリマーなどが発生(以下、このような現象を「ファウリング」と呼ぶ場合がある。)する場合があります、長期的・安定的な重合運転の障害となることがあった。

[0004] 融点の低い成分を含むポリマーを製造する場合、例えば比較的エチレン含量の高いエチレン・プロピレン共重合体や、多段重合プロセスの前段においてプロピレン単独あるいはプロピレンと少量のエチレンとの混合物の重合を連続的に行い、後段においてプロピレンとエチレンの共重合を連続的に行って、非晶性のプロピレン・エチレン共重合体を製造する、いわゆるプロピレン・エチレンブロック共重合体の製造に

おいては、特にファウリングが発生し易いことが知られており、産業界から解決策が求められていた。

[0005] 解決方法として、例えば特開2000-297114号公報では、オレフィンを予備重合させた固体触媒に界面活性剤を担持した触媒を重合に用いることが開示されている。また、特開2000-327707号公報ではオレフィンを予備重合させた固体触媒を用いて、重合時に界面活性剤を投入する重合方法が開示されている。しかし、これらの効果は充分とは言い難い。また、重合工程に界面活性剤を投入する場合、重合設備に界面活性剤供給のための装置が必要となり、経済性の観点から好ましくない。

[0006] 一方で、メタロセン担持固体触媒を溶媒により洗浄する方法も開示されている。例えば、WO00/008080号パンフレットにはメタロセン担持固体触媒を特定の温度において特定溶媒で複数回洗浄する方法が開示されている。特開2004-51715号公報にはメタロセン担持固体触媒を洗浄する工程において、洗浄廃液中のメタロセン化合物由来の遷移金属量が一定の濃度以下になるまで洗浄する方法が開示されている。また、特開2002-284808号公報には予備重合を行ったメタロセン担持固体触媒を有機アルミニウム含有の有機溶媒で洗浄する方法が開示されている。

[0007] しかし、これらの高い効率の洗浄を必要とする方法では、大量の溶媒が必要であり、大量の廃液も発生する。さらに洗浄工程に長時間を要する等、工業的生産の視点からは問題点の多い方法といえる。

特許文献1:特開2000-297114号公報

特許文献2:特開2000-327707号公報

特許文献3:WO00/008080号パンフレット

特許文献4:特開2004-51715号公報

特許文献5:特開2002-284808号公報

非特許文献1:Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507(1985)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、粒子性状に優れたオレフィン重合体を、ファウリングを併発することなく、また重合活性を大きく低下させることなく効率的に製造する

ためのオレフィン重合用固体状触媒、該固体状触媒共存下でのオレフィンの重合方法を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

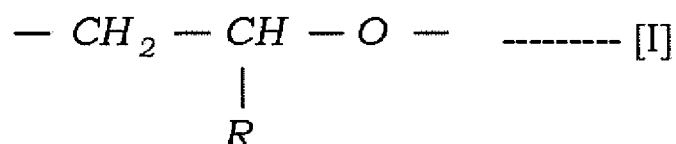
[0009] 前記した公知技術が抱える課題を解決するために本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の要件を満たすオレフィン重合用の固体状触媒を用いることによって、粒子性状に優れたオレフィン重合体を、ファウリングを併発することなく効率的に製造できることを見出した。

[0010] すなわち、本発明のオレフィン重合用固体状触媒(K)は、下記要件[1]および[2]を同時に満たすことを特徴としている。

[1] 示差熱天秤で測定された灼熱減量が30重量%以下である。

[2] 常温の水蒸気と処理、続いてアセトニトリルと接触後のアセトニトリルへの溶出成分が、下記一般式[I]で表される分子骨格を備えた化合物を含有すること。

[0011] [化1]



(上記一般式[I]において、Rは水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を示す。)

[0012] 本発明のオレフィン重合用固体状触媒(K)の好ましい態様では、前記要件[1]および[2]に加えて、下記要件[3]を満たす。

[3] ヘキサンと接触後に固形部を濾別後の濾液に溶解している不揮発成分が実質的に存在しないこと。

[0013] また、本発明の他の態様は前記したオレフィン重合用固体状触媒(K)が、エチレン及び炭素数3～8の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンで予備重合されているオレフィン重合用固体状触媒(K')に関する。なお、以下の説明では固体状触媒(K')を「予備重合触媒」と略称する場合がある。

[0014] 本発明は、前記のオレフィン重合用固体状触媒(K)または(K')と、必要により前記(B)周期律表第13族元素含有化合物の共存下で、エチレンおよび炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマー(M)を重合する方法に関する。この

重合方法においては、モノマー(M)が、プロピレン、並びにエチレンおよび炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のモノマーであるか、エチレン、並びに炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のモノマーであることが好ましい態様である。

[0015] 本発明は、さらに、前記のオレフィン重合用固体状触媒(K)または(K')と、必要により前記(B)周期律表第13族元素含有化合物の共存下で、エチレンおよび炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のモノマー(M)を重合する方法により得られるオレフィン重合体粒子に関する。

[0016] オレフィン重合体粒子の好ましい態様の一は、プロピレンから導かれる繰り返し単位(U1)を、50～100モル%、エチレン及び炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンの繰り返し単位(U2)を0～50モル%の割合で含有するオレフィン重合体粒子である。(該オレフィン重合体粒子を、以下の説明では「プロピレン系重合体粒子」と呼称する場合がある。) この中でも融点( $T_m$ )が130°C以下であるプロピレン系重合体粒子が好ましい態様であり、嵩密度が0.30(g/ml)以上であるプロピレン系重合体粒子が更に好ましい態様である。

[0017] オレフィン重合体粒子の好ましい態様之二は、エチレンから導かれる繰り返し単位(U3)を、50～100モル%、炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンの繰り返し単位(U4)を0～50モル%の割合で含有するオレフィン重合体粒子である。(該オレフィン重合体粒子を、以下の説明では「エチレン系重合体粒子」と呼称する場合がある。)

### 発明の効果

[0018] 粒子性状に優れたオレフィン重合体を、ファウリングを併発することなく効率的に製造するための固体状触媒、該固体状触媒共存下でのオレフィンの重合方法が提供される。本発明の重合方法によれば、ファウリングが起こりやすく効率的な製造方法が困難であった低融点重合体の製造においても本発明の効果を遺憾なく発揮する。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1で得られたオレフィン重合用固体触媒と重水素化アセトニトリルとの接触後のアセトニトリルへの溶出成分の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルチャートを示す。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明を実施するための最良形態を、(1)オレフィン重合用固体状触媒、(2)該触媒を用いるオレフィンの重合方法、および(3)その重合方法により得られる重合体粒子、の順番で詳細に説明する。

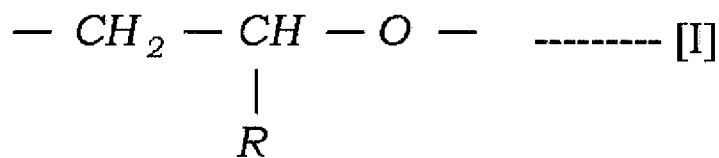
[0021] (1)オレフィン重合用固体状触媒

本発明のオレフィン重合用固体状触媒(K)は下記要件[1]および[2]を同時に満たし、好ましくは要件[1]、[2]および[3]を同時に満たすことを特徴としている。

[1] 示差熱天秤で測定される灼熱減量が30重量%以下である。

[2] 常温水蒸気と処理、続いてアセトニトリルと接触後のアセトニトリルへの溶出成分が、下記一般式[I]で表される分子骨格を備えた化合物を含有すること。

[0022] [化2]



[0023] (上記一般式[I]において、Rは水素原子又は炭素数1~12のアルキル基を示す。)

[3] ヘキサンと接触後に固形部を濾別後の濾液に溶解している不揮発成分が実質的に存在しないこと。

[0024] 以下、要件[1]~[3]を詳細に説明する。

(要件[1])

本発明のオレフィン重合用固体状触媒(K)は、示差熱天秤で測定された灼熱減量が30重量%以下、好ましくは25重量%以下、より好ましくは20重量%以下であるという特徴をもつ。本発明に関わる灼熱減量とは、後述するように、参照物質としてアルミナを用い、サンプルを大気中で約10mgを採取し、5°C/分の速度で600°Cまで昇温後、600°Cで30分間保持する昇温プロファイルにおいて、200°Cでの重量を基準とし、200°C~600°Cでの重量減少率(重量%)として定義される。

[0025] 本発明においては、灼熱後の残渣が実質的に、アルミニウム原子、ケイ素原子及

び酸素原子から選ばれる原子から構成されていることが好ましい。より好ましい態様は、酸素原子を必須原子として含み、アルミニウム原子およびケイ素原子から選ばれる1種以上の原子を含む無機微粒子である。なお、「実質的にアルミニウム原子、ケイ素原子及び酸素原子から選ばれる原子から構成される」とは、灼熱残渣の全量に対するアルミニウム原子、ケイ素原子及び酸素原子から選ばれる原子の合計量が、重量ベースで80%以上であることとして定義される。

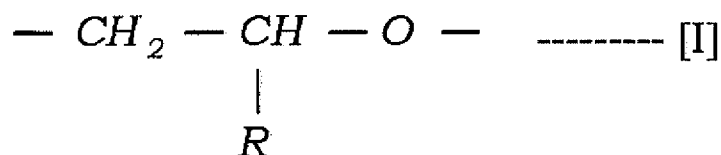
[0026] 本発明に関わる前記灼熱残渣が、実質的にアルミニウム原子、ケイ素原子及び酸素原子から選ばれる原子から構成されていることは、本発明に関わる灼熱残渣を、誘導結合プラズマ分析(ICP)等の元素分析法、イオンクロマトグラフィー等の公知の分析を行うことによつて容易に定量・同定することができる。

[0027] (要件[2])

本発明のオレフィン重合用固体状触媒(K)は、前記要件[1]のみならず下記要件[2]をも満たすことを特徴としている。

[2] 常温の水蒸気と処理、続いてアセトニトリルと接触後のアセトニトリルへの溶出成分が、下記一般式[I]で表される分子骨格を備えた化合物を含有すること。

[0028] [化3]



[0029] すなわち、常温の水蒸気と処理、続いてアセトニトリルと接触後のアセトニトリルへの溶出成分が含有する成分は一般式[I]で表される骨格を持つのである。該骨格は後述するように核磁気共鳴(NMR)スペクトルなどの公知の分析手法によつて同定が可能である。(以下の説明では、一般式[I]で表される分子骨格を「オキシアルキレン骨格」と呼ぶ場合がある。)

[0030] なお上記一般式[I]において、Rは水素原子又は炭素数1~12のアルキル基を示す。炭素数1~12のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基などの直鎖状または分岐



状のアルキル基を例示することができるが、Rがメチル基である固体状触媒を用いた場合に、重合活性とファウリング抑制効果に優れるので好ましい。

[0031] 常温の水蒸気との処理は、飽和酢酸カリウム水溶液を備えたデシケーター内で、オレフィン重合用固体状触媒(K)を5日間以上暴露することによって行われる。このとき、固体状触媒(K)と水蒸気との接触を十分に行うために、固体状触媒(K)を満遍なく容器内に広げ、必要に応じて適宜攪拌、混合する。

[0032] 次に、前記方法によって水蒸気処理が行われた固体物をアセトニトリル中に加え、20～30℃で30分間～10時間攪拌する。なおアセトニトリルの代わりに重水素化アセトニトリルを用いることもできる。このとき、アセトニトリル(S)と該固体物の重量比〔(Sの重量)/(固体物の重量)〕は1:0.15～1:1が好ましい。

続いて固形部を取り除くため、メンブレンフィルター、ガラスウール等を用いてろ過を行う。フィルター等濾材のメッシュは、続いて行われる濾液のNMR分析を妨げない限りは特段の制約は存在しない。

[0033] 濾液のNMR分析から算出される、オレフィン重合用固体状触媒(K)から溶出される前記一般式[I]で表される骨格を有する化合物の含有量は、通常オレフィン重合用固体状触媒(K)に対して0.20重量%を超え10重量%以下、好ましくは0.3～5重量%である。一般式[I]で表される骨格を有する化合物の含有量が0.1重量%に満たない場合はオレフィン重合時にファウリングが発生、オレフィン重合体粒子がプロピレン系重合粒子である場合は嵩密度の低下が生じ、含有量が10重量%を超える場合は重合活性が低下することがある。

[0034] 溶解成分の分析方法は特に制限はないが、上記操作において重水素化アセトニトリルを用いた場合は、<sup>1</sup>H-NMR(核磁気共鳴スペクトル)法により分析することができる。一般式[I]において酸素原子に隣接する炭素原子に結合した水素原子に由来するシグナルは、重水素化アセトニトリル中、テトラメチルシランを基準とした場合、3～4 ppmに観測される。また一般式[I]においてRが、例えばメチル基の場合は、0.8～1.5 ppmにメチル基に由来するシグナルが観測される。

[0035] 一般式[I]で表される骨格の含有量は上述の<sup>1</sup>H-NMR測定時に基準物質を添加し、シグナルの強度比を測定することで算出することができる。基準物質としては、溶

媒や溶解成分とシグナルが重ならない物質が好ましく、具体的にはベンゼンやクロロベンゼン、ナフタレン、クロロホルム、塩化メチレン等を挙げることができる。

[0036] (要件[3])

本発明のオレフィン重合用固体状触媒(K)の好ましい態様では、前記要件[1]および[2]に加えて、下記要件[3]を満たすことを特徴とする。

[3] ヘキサンと接触後に固形部を濾別後の濾液に溶解している不揮発成分が実質的に存在しないこと。

オレフィン重合用固体状触媒(K)とヘキサンの接触は、すべて乾燥窒素または乾燥アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行い、ヘキサンは十分に脱水、脱酸素したものをを用いる。

[0037] オレフィン重合用固体状触媒(K)とヘキサンの接触においては、ヘキサンはオレフィン重合用固体状触媒(K)の30重量倍～100重量倍を用い、20～30℃で30分間～10時間、攪拌下に接触させる。その後、固形部を取り除くのに十分な大きさの孔径を持ったメンブレンフィルター等を用いてろ過を行う。

[0038] 濾液に溶解している不揮発成分が実質的に存在しないとは、上記操作で得られた濾液を、20℃～30℃で減圧下に濃縮し、更に20℃～30℃、1～5hPaで恒量に達するまで乾燥し、得られた濃縮・乾燥物が、接触に供したオレフィン重合用固体状触媒(K)の重量の5重量%以下、好ましくは3重量%以下、更に好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下であることをいう。

[0039] 本発明のオレフィン重合用固体状触媒(K)は、前記要件[1]および[2]を同時に、好ましくは[1]、[2]および[3]を同時に満たす限りその調製方法が限定されるわけではないが、その調製効率から本願実施例にも詳細記載した以下の方法が好ましく採用される。

[0040] すなわち、本発明のオレフィン重合用固体状触媒(K)は、次の工程P1およびP2を順次実施することによって効率よく調製することができる。

[工程P1] (A) 実質的に、アルミニウム原子、ケイ素原子及び酸素原子から選ばれる原子から構成される無機微粒子と、(B) 周期律表第13族元素含有化合物とを炭化水素媒体中で接触させる工程。

[工程P2] 上記工程P1で得られた懸濁液と、(C)オキシアルキレン骨格含有化合物、(D)メタロセン化合物、および必要に応じて(B)周期律表第13族元素含有化合物とを任意の順番で接触させる工程。

[0041] 工程P1で用いられる、(A)実質的に、アルミニウム原子、ケイ素原子及び酸素原子から選ばれる原子から構成される無機微粒子としては、多孔質酸化物、粘土および粘土鉱物を例示することができる。

[0042] 多孔質酸化物としては、具体的に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2$ — $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ — $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ — $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ — $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ — $\text{TiO}_2$ — $\text{MgO}$ などの多孔質酸化物を例示することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$ および/または $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とするものが好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる微粒子は、粒径が1～300  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは3～100  $\mu\text{m}$ であって、比表面積が50～1300  $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは200～1200  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が0.3～3.0  $\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて100～1000°C、好ましくは150～700°Cで焼成し

て使用される。粒子形状については特に制限はないが、好ましくは球状である。

[0043] 本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。これらの粘土、粘土鉱物としては天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられる。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。これらのうち、好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

[0044] これらの中では、シリカ、アルミナ、粘土鉱物から選ばれる1種以上の化合物が入手

容易であることから好んで用いられる。

[0045] 工程P1で用いる(B) 周期律表第13族元素含有化合物を構成する周期律表第13族元素としては、ホウ素元素およびアルミニウム元素を挙げることができ、ルイス酸性を示す限りは、これらの化合物の形態は何ら限定されない。

[0046] 本発明においては、(B) 周期律表第13族元素含有化合物が、  
(b-1) 下記一般式[II]で表される有機アルミニウム化合物、  
[化4]



[0047] (上記一般式[II]において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～20の炭化水素基から選ばれる基を示す。)

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(b-3) 有機ホウ素化合物、

から選ばれる一種以上の化合物であることが好ましい。

[0048] (b-1) 前記一般式[II]で表される有機アルミニウム化合物としては具体的に、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジ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、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどを例示することができる。

[0049] (b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

[0050] 従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(i) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを

反応させる方法。

(ii) ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(iii) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

(iv) ベンゼン、トルエン、ヘキサン、デカンなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に二酸化炭素、安息香酸、酢酸等のカルボキシル基を有する化合物を反応させる方法。

[0051] なお、上記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また、回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(b-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同一の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。これらのうち、トリアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

[0052] また、本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がアルミニウム原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

[0053] これらの有機アルミニウムオキシ化合物(b-2)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

[0054] その他、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては修飾メチルアルミノキサンが挙げられる。ここで言う修飾メチルアルミノキサンとはトリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて調製されたアルミノキサンである。このような化合物は一般にMMAOと呼ばれている。MMAOはUS49

60878号公報およびUS5041584号公報に記載されている方法で調製することが出来る。また、MMAOは東ソー・ファインケム社等も実際に商業生産が行われている。このようなMMAOは各種溶媒への溶解性および保存安定性を改良したアルミノキサンであり、具体的には上記のようなベンゼンに対して不溶性または難溶性のものとは違い、脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素に溶解するという特徴を持つ。

[0055] さらに、本発明に関わる工程P1で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、ホウ素原子を含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。

[0056] (b-3) 有機ホウ素化合物としては具体的に、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、WO1996/41808、US5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げる事ができる。このようなホウ素化合物(b-3)は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

[0057] 本発明に関わる工程P1で使用される(B) 周期律表第13族元素含有化合物としては、(b-1) 前記一般式[I]で表される有機アルミニウム化合物、および/または(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物であることが好ましく、(b-1) 有機アルミニウム化合物と(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物を併用することが更に好ましく、(b-1)がトリイソブチルアルミニウムであり、(b-2)がメチルアルミノキサンであることが特に好ましい。工程P1において、(b-1) 有機アルミニウム化合物と(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物を併用する場合はその使用量は、通常、前記無機微粒子(A)に対し、成分(b-1)を0.5~30重量%、成分(b-2)を10重量%~200重量%、好ましくは(b-1)を3~20重量%、(b-2)を50重量%~150重量%用いる。

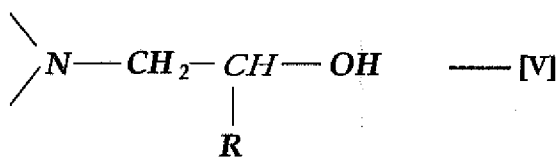
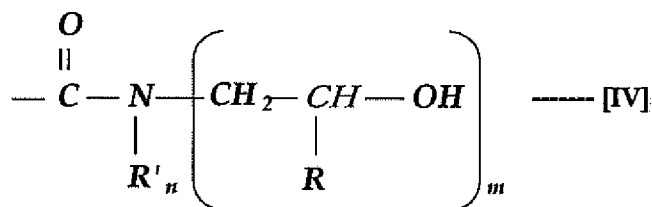
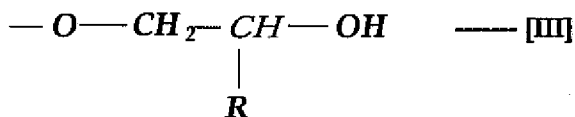
[0058] また無機微粒子(A)に成分(b-1)、成分(b-2)および成分(b-3)から選ばれる一種以上の化合物を炭化水素媒体中で接触させる際の接触方法と接触温度は、例えば、成分(b-1)および成分(b-2)を用いる場合、通常-78°C~100°Cで、一括又は個別に添加し、さらに0°C~130°Cで接触処理させる方法が挙げられる。好ましくは-10°C~70°Cで個別に添加し、50°C~120°Cで接触処理させる。無機微粒子(A)と成分(B)の接触時には通常、炭化水素溶媒が用いられる。好ましい炭化水素溶媒とし

ては、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられるが、好ましくはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの飽和脂肪族炭化水素が用いられる。これらの溶媒は通常、無機微粒子(A)に対し、1~100重量倍、好ましくは2~20重量倍用いられる。また、該溶媒は、接触時に単独で添加されてもよいし、成分(B)の希釈溶剤の形態で添加されてもよい。

- [0059] 工程P2は、前記工程P1で得られた懸濁液と、(C)オキシアルキレン骨格含有化合物、(D)メタロセン化合物および、必要に応じて(B)周期律表第13族元素含有化合物を任意の順番で接触させる工程である。重合活性およびファウリング抑制能の視点から、好ましい接触順序は、工程P1で得られた懸濁液と、必要に応じて(B)周期律表第13族元素含有化合物を接触させ、次いで、(C)オキシアルキレン骨格含有化合物および(D)メタロセン化合物とを任意の順番で接触させる方法であり、上記と同様な視点から更に好ましい接触順序は、工程P1で得られた懸濁液と、(C)オキシアルキレン骨格含有化合物を接触させ、次いで、予め接触させた(B)周期律表第13族元素含有化合物と(D)メタロセン化合物の混合物を添加し、接触させる方法である。
- [0060] なお、プロピレン系重合体粒子を製造するための固体状触媒を調製する場合は、工程P2において前記(B)成分を用いることが好ましく、一方エチレン系重合体粒子を製造するための固体状触媒を調製する場合は、工程P2においては前記(B)成分の使用は必須ではない。
- [0061] 工程P2で用いられる(B)周期律表第13族元素含有化合物としては、工程P1で用いられる前記(B)周期律表第13族元素含有化合物と同様な化合物を挙げるができる。工程P2で使用される(B)周期律表第13族元素含有化合物としては、成分(b-1)前記一般式[II]で表される有機アルミニウム化合物単独であることが好ましく、成分(b-1)がトリイソブチルアルミニウムであることがより好ましい。
- [0062] 工程P2で用いられる(C)オキシアルキレン骨格含有化合物としては、好ましくは前記一般式[I]で表されるオキシアルキレン骨格のエーテル酸素に水素原子が結合した

形態を取り、特に好ましくは下記一般式[III]、[IV]または[V]で表される骨格を分子内に一つまたは二つ以上の複数個持つ化合物が制限無く使用できる。

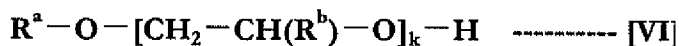
[0063] [化5]



[0064] 上記一般式[III]、[IV]および[V]においてRは水素原子または炭素数1~12のアルキル基を示す。炭素数1~12のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基などの直鎖状または分岐状のアルキル基を例示することができるが、Rがメチル基であるオキシアルキレン骨格含有化合物を用いた場合に、重合活性とファウリング抑制効果に優れるので好ましい。また上記一般式[IV]におけるR'は、上記のRと同様な原子または基を示し、nは0または1であり、nとmの合計は2である。重合活性とファウリング抑制効果の点からmは2であることが好ましい。

[0065] 一般式[III]で表される骨格を含む化合物としては、下記一般式[VI]で表わされるポリオキシアルキレン系化合物を挙げることができる。

[化6]



上記一般式[VI]において、R<sup>b</sup>は、水素原子、炭素数1~12のアルキル基であり、R<sup>a</sup>



は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基および炭素数1~20のアシル基から選ばれる。kは平均繰り返し単位数を表わし、1~100の範囲である。このようなポリオキシアルキレン化合物として具体的には、トリエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、テトラエチレングリコールモノアルキルエーテル、ヘキサエチレングリコールモノアルキルエーテル、ヘプタエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエステル、テトラエチレングリコールモノアルキルエステル、ヘキサエチレングリコールモノアルキルエステル、ヘプタエチレングリコールモノアルキルエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエステル、トリエチレングリコールジアルキルエステル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、テトラプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ヘキサプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ヘプタプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等、更にテトラエチレングリコールモノアクリレート、ヘキサエチレングリコールモノアクリレート、ヘプタエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノメタアクリレート、テトラエチレングリコールモノメタアクリレート、ヘキサエチレングリコールモノメタアクリレート、ヘプタエチレングリコールモノメタアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタアクリレート、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシアルキレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンイソデシルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン

脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールソルビタンモノラウレート、ポリエチレングリコールソルビタンモノオレエートなどが挙げられる。これらのポリオキシアルキレン系化合物は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0066] 後述する実施例においては、入手容易性、ファウリング抑制能力などの視点から下記一般式[VII]で表わされるポリオキシアルキレングリコールを好んで多用しているが、本願発明に関わる(C)オキシアルキレン骨格含有化合物はこの化合物に何ら限定されるものではない。

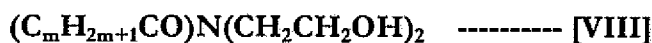
[化7]



[0067] 上記一般式[VII]において、m、n及びpは平均繰返し単位数を表し、m=1~20、n=2~50、p=1~20の範囲である。R<sup>c</sup>は炭素数1~10のアルキル基を示し、入手が容易であるという点でメチル基が好んで用いられる。上記一般式[VII]中、(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)で表されるオキシエチレン単位の繰返し単位数を示すm及びpの合計(m+p)は、2~40、好ましくは4~20、更に好ましくは4~15の範囲である。繰返し単位数の比(m/p)は0.1~10であり、0.5~5が好ましい。一方、[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>c</sup>)O]で表されるオキシアルキレン単位の繰返し単位数を示すnの好ましい範囲は10~50、より好ましい範囲は20~50である。

[0068] 一般式[IV]で表される骨格を含む化合物としては、下記一般式[VIII]で表わされる脂肪族ジエタノールアミドを好ましく例示することができる。

[化8]



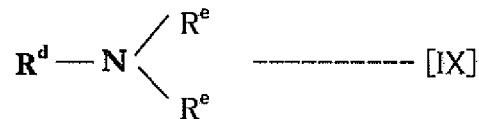
上記一般式[VIII]中、mは1~30、好ましくは6~20、より好ましくは7~17の範囲である。

[0069] このような脂肪酸ジエタノールアミドの好ましい具体例としては、ヘキサン酸ジエタノ

ールアミド、ヘプタン酸ジエタノールアミド、オクタン酸ジエタノールアミド、ノナン酸ジエタノールアミド、デカン酸ジエタノールアミド、ウンデカン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、トリデシル酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ペンタデシル酸ジエタノールアミド、パルミチン酸ジエタノールアミド、ヘプタデカン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミドなどが挙げられる。これらのなかでは、特にラウリン酸ジエタノールアミドが好ましい。また、脂肪酸ジエタノールアミド以外では、脂肪酸ジメタノールアミド、脂肪酸モノメタノールアミド、脂肪酸モノエタノールアミド、脂肪酸モノプロパノールアミドなどが挙げられる。これらの脂肪族アミドは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0070] 一般式[V]で表される骨格を含む化合物としては、下記一般式[IX]で表わされる第3級アミン化合物を挙げることができる。

[化9]



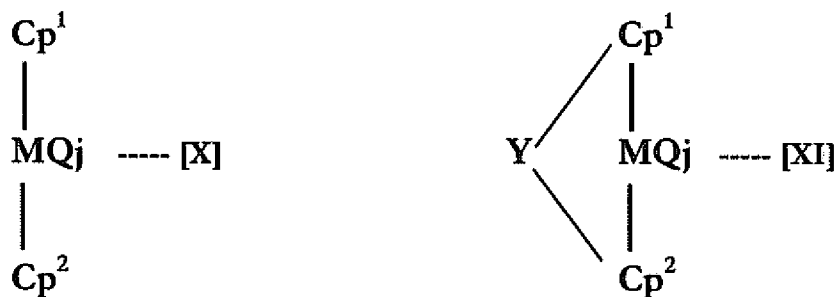
上記一般式[IX]中、 $\text{R}^d$ は水素原子又は1～50の炭素原子を有する線状又は分枝状アルキル基であり、 $\text{R}^e$ は $(\text{CH}_2)_x \text{OH}$ 基(式中、 $x$ は1～50、好ましくは2～25の整数である)のようなヒドロキシアルキル基である。このような化合物の非限定例としては、 $\text{C}_{18} \text{H}_{37} \text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$ を有するケマミン(Kemamine) AS-990[テキサス、ヒューストンのウィトコ・ケミカル・コーポレーション(Witco Chemical Corporation)から入手可能)、 $\text{C}_{12} \text{H}_{25} \text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$ を有するケマミンAS-650(ウィトコから入手可能)及びICIスペシャリテーズから入手可能なアトマー163、和光純薬から入手可能なポリオキシエチレン(10)ステアリアルアミンエーテルを例示することができる。

[0071] (C)オキシアルキレン骨格含有化合物は、前記工程P1で得られた懸濁液中の固形分に対し、0.1～10重量%、更に好ましくは0.3～5重量%用いる。また温度は、通常 $-78^\circ\text{C}$ ～ $100^\circ\text{C}$ で添加、より好ましくは $0^\circ\text{C}$ ～ $70^\circ\text{C}$ で添加し、通常1分から10時間、好ましくは10分から3時間接触混合させる。ポリオキシアルキレン化合物は溶媒に希釈して用いてもよい。好ましい溶媒としては、トルエン、キシレン、ベンゼン

などの芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、THF、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられるが、より好ましくはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの飽和炭化水素である。なお、本発明でいう「希釈」とは、オキシアルキレン骨格含有化合物(C)に対して不活性な液体と該化合物(C)とが混合された状態のもの又は分散された状態のものも全て含む。すなわち、溶液又は分散体であり、より具体的には、溶液、サスペンション(懸濁液)又はエマルジョン(乳濁液)である。その中でも、オキシアルキレン骨格含有化合物(C)と溶媒が混合し、溶液状態となるものが好ましい。

[0072] 工程P2で用いられる(D)メタロセン化合物は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を分子内に含む遷移金属化合物である。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を分子内に含む遷移金属化合物は、その化学構造から下記一般式[X]で表されるメタロセン化合物(D1)、下記一般式[XI]で表されるで表される架橋型メタロセン化合物(D2)および下記一般式[XII]で表される拘束幾何型化合物(D3)に3分類される。これらの中では、メタロセン化合物(D1)および架橋型メタロセン化合物(D2)が好ましく、さらに好ましくはメタロセン化合物(D2)である。

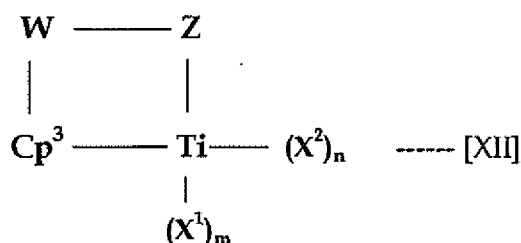
[0073] [化10]



[0074] [上記一般式[X]および[XI]において、Mはチタン原子、ジルコニウム原子、またはハフニウム原子を示し、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子、及び孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jは1~4の整数であり、Cp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>は、互いに同一か又は異なってもよく、Mと共にサンドイッチ構造を形成することができるシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基である。ここで、置

換シクロペンタジエニル基は、インデニル基、フルオレニル基、およびこれらが一つ以上の hidrocarbonyl 基で置換された基も包含し、インデニル基またはフルオレニル基の場合はシクロペンタジエニル基に縮合するベンゼン骨格に二重結合の一部は水添されていてもよい。一般式[XI]においてYは、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-Ge-、-Sn-、-NR<sup>a</sup>-、-P(R<sup>a</sup>)-、-P(O)(R<sup>a</sup>)-、-BR<sup>a</sup>-または-AIR<sup>a</sup>-を示す。(但し、R<sup>a</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1~20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。)

[0075] [化11]

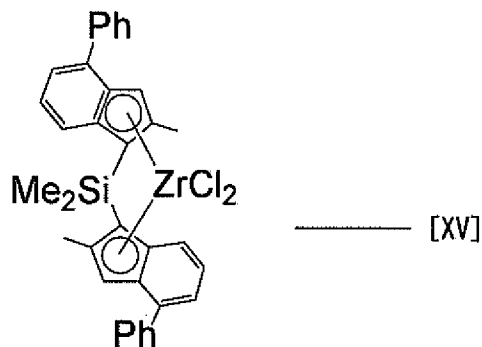
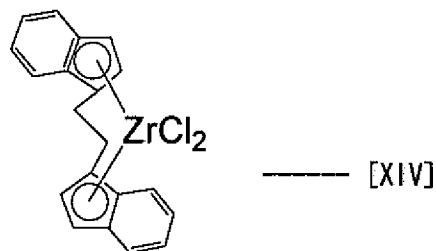
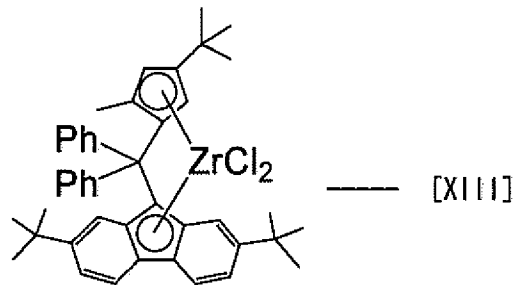


[0076] [上記一般式[XII]において、Tiは+2、+3、+4の酸化状態であるチタン原子を示し、Cp<sup>3</sup>はチタン原子にη結合するシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基である。X<sup>1</sup>はアニオン性リガンドであり、X<sup>2</sup>は中性共役ジエン化合物である。n+mは1または2であり、Zは、-O-、-S-、-NR<sup>b</sup>-、または-PR<sup>b</sup>-であり、Wは、SiR<sup>b</sup><sub>2</sub>、CR<sup>b</sup><sub>2</sub>、SiR<sup>b</sup><sub>2</sub>-SiR<sup>b</sup><sub>2</sub>、CR<sup>b</sup><sub>2</sub>-CR<sup>b</sup><sub>2</sub>、CR<sup>b</sup>=CR<sup>b</sup>、CR<sup>b</sup><sub>2</sub>-SiR<sup>b</sup><sub>2</sub>、GeR<sup>b</sup><sub>2</sub>、BR<sup>b</sup><sub>2</sub>であり、R<sup>b</sup>は水素原子、hidrocarbonyl 基、シリル基、ゲルミウム基、シアノ基、ハロゲン原子またはこれらの組み合わせ、及び20個までの非水素原子をもつそれらの組み合わせから選ばれる。置換シクロペンタジエニル基としては、1種またはそれ以上の炭素数1~20の hidrocarbonyl 基、炭素数1~20のハロ hidrocarbonyl 基、ハロゲン原子または炭素数1~20の hidrocarbonyl 置換第14族メタロイド基で置換されたシクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基もしくはオクタフルオレニル基が挙げられ、好ましくは炭素数1~6のアルキル基で置換されたシクロペンタジエニル基である。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>としては、例えば上記

一般式[XII]において  $n$  が 2、 $m$  が 0 で、チタンの酸化数が +4 であれば、 $X^1$  はハロゲン原子、メチル基、ベンジル基などの炭素数 1~20 のアルキル基またはアラルキル基から選ばれ、 $n$  が 1、 $m$  が 0 でチタンの酸化数は +3 であれば  $X^1$  は、2-(N, N-ジメチル)アミノベンジル、さらにチタンの酸化数が +4 であれば、 $X^1$  は 2-ブテン-1, 4-ジイル、さらに  $n$  が 0 で、 $m$  が 1 でチタンの酸化数が +2 であれば  $X^2$  は 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、または 1, 3-ペンタジエンなどのジエン化合物が選ばれる。]

[0077] 後述する実施例において用いたメタロセン化合物は、下記式[XIII]で表される化合物、下記式[XIV]で表される化合物、および下記式[XV]で表される化合物であるが、本発明は、これら実施例で用いられている化合物に何ら制約を受けるものではない。

[化12]



[0078] メタロセン化合物(D)は、前記工程P1で得られた懸濁液中の固形分に対し、0.1

～10重量%、更に好ましくは0.3～5重量%添加された後に接触混合される。添加時の温度および接触混合時の温度は、通常 $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ で添加、より好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ で添加し、通常1分から10時間、好ましくは10分から3時間接触混合させる。メタロセン化合物は溶媒に希釈して用いてもよい。このような希釈用溶媒としては、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの飽和炭化水素、THF、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられるが、より好ましくはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素である。

[0079] また、(D)メタロセン化合物は予め、前述した成分(B)周期律表第13族元素含有化合物と接触させておいても良い。このような予備接触する場合の成分(B)としては、好ましくは(b-1)有機アルミニウム化合物が用いられ、より好ましくはトリイソブチルアルミニウムが用いられる。予備接触時の、(D)メタロセン化合物と(B)周期律表第13族元素含有化合物との接触は、溶媒中で行っても良く、この場合の好ましい溶媒としては上述のメタロセン化合物希釈用の溶媒と同種の溶媒があげられ、特に好ましくはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素である。

[0080] 本発明の他の態様は、前記オレフィン重合用固体状触媒(K)が、エチレン及び炭素数3～8の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンで予備重合されているオレフィン重合用固体状触媒(K')に関する。

[0081] 予備重合に用いられるオレフィンとしては、エチレン及び炭素数3～8の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。炭素数3～8の $\alpha$ -オレフィンとしては具体的にプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテンなどを例示することができる。特に好ましくは、エチレン、プロピレン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンが挙げられる。これらのオレフィンは二種以上を用いて共重合させても良く、また一種類以上のオレフィンを重合させ

た後に、他のオレフィンを重合しても良い。

- [0082] 予備重合の相状態には特に制限はないが液相重合が好ましく採用される。液相重合時の好ましい溶媒としては、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、デカンなどの飽和炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素の他、 $\alpha$ -オレフィン自身を溶媒として用いても良く、これらの混合物を用いても良い。
- [0083] また予備重合の際には、必要に応じて有機アルミニウム化合物を共存させても良い。好ましい有機アルミニウム化合物としては、(b-1)と同様の化合物が挙げられ、特に好ましくは、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが挙げられる。これらは重合系中の濃度が0.001~1000 mmol/Lが好ましく、より好ましくは0.01~200 mmol/Lである。
- [0084] 予備重合量としては、オレフィン重合用固体状触媒(K) 1g当たり、好ましくは0.1~1000g、より好ましくは0.5~500g、特に好ましくは1~200gである。
- [0085] (2)オレフィンの重合方法
- 本発明の重合方法は、前記のオレフィン重合用固体状触媒(K)または予備重合された固体状触媒(K')と、必要に応じて前記(B)周期律表第13族元素含有化合物の共存下で、エチレンおよび炭素数3~12のオレフィンから選ばれる1種以上の重合性モノマーを重合することを特徴としている。
- [0086] 前記(B)周期律表第13族元素含有化合物としては、前記一般式[II]で表される有機アルミニウム化合物が好ましく、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。重合系中の成分(B)の濃度は、0.001~1000 mmol/Lが好ましく、より好ましくは0.01~200 mmol/Lである。
- [0087] 本発明で用いられる炭素数3~12のオレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられる。本発明で用いられる重合性モノマーは、通常エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、および1-オクテンから選ばれる少なくとも1種以上である。
- [0088] 本発明の好ましい重合方法の態様の一つは、プロピレンを必須成分、好ましくは主要成分として含み、且つ任意成分としてエチレンおよび炭素数4~10の $\alpha$ -オレフィ



ンから選ばれる一種以上を含む重合性モノマーである。これらの $\alpha$ -オレフィンと同時に二種以上を用いて共重合させても良く、またある組成の(共)重合体を製造した後に続けて異なる組成の(共)重合体を製造しても良い。このような連続的に二種類以上の異なった組成の(共)重合体を製造する例としては、結晶性プロピレン(共)重合体を製造した後に、続けて非晶性プロピレン系共重合体を製造する、いわゆるブロック共重合体が例として挙げられる。なお本発明において、「プロピレンが主要成分である」とは全重合性モノマー中に占めるプロピレン濃度は50モル%以上であるとして定義される。

[0089] 本発明の好ましい重合方法の態様の他の一つは、エチレンを必須成分、好ましくは主要成分として含み、且つ任意成分として炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上を含む重合性モノマーである。これらの $\alpha$ -オレフィンと同時に二種以上を用いて共重合させても良い。なお本発明において、「エチレンが主要成分である」とは全重合性モノマー中に占めるエチレン濃度は50モル%以上であるとして定義される。

[0090] 本発明では、重合は溶液重合、懸濁重合などの液相重合法、または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンジクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン原子化炭化水素またはこれらの混合物等を挙げることができる。また液化オレフィン自身を溶媒として用いる、いわゆるバルク重合法を用いることもできる。重合活性の低下が少ないこと、ファウリングが抑制されるという視点から、本発明はバルク重合、懸濁重合および気相重合に好んで採用される。

[0091] 上記したオレフィン重合用固体状触媒(K)または予備重合された固体状触媒(K')を用いて、重合を行うに際して、成分(K)または(K')は、反応容積1リットル当り、全遷移金属原子が通常 $10^{-10}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-9}$ ~ $10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。また、重合温度は、通常-50~+200°C、好ましくは0~170°Cの範囲

である。重合圧力は、通常、常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。重合反応は、反応条件の異なる二段以上に分けて行うことも可能である。

[0092] 得られる重合体の分子量を調節するために、重合系に水素分子を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。水素分子を添加する場合、その量は得られる重合体 1kgあたり0.001～100NL程度が適当である。

[0093] (3)オレフィン重合体

本発明のオレフィン重合体粒子の好ましい態様の一つは、プロピレンから導かれる繰り返し単位(U1)を、50～100モル%、エチレン及び炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンの繰り返し単位(U2)を0～50モル%の割合で含有するプロピレン系重合体粒子である。該プロピレン系重合体粒子は、高密度が0.30(g/ml)以上、好ましくは0.35(g/ml)以上、さらに好ましくは0.38(g/ml)以上であるという特徴を持つ。また、プロピレン系重合体粒子の融点(Tm)が130℃以下、好ましくは、128℃以下、更に好ましくは120℃以下であるか、あるいは非晶性のプロピレン系共重合体を全オレフィン重合体の5重量%～80重量%、好ましくは8重量%～65重量%を含むという特徴を持つ。

[0094] 本発明のオレフィン重合体粒子の、他の好ましい態様は、エチレンから導かれる繰り返し単位(U3)を、50～100モル%、炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンの繰り返し単位(U4)を0～50モル%の割合で含有するエチレン系重合体粒子である。本発明のエチレン系重合体粒子は、密度が870～1000kg/m<sup>3</sup>、好ましくは890～985kg/m<sup>3</sup>、特に好ましくは895～980kg/m<sup>3</sup>である。

[0095] 本発明のオレフィン重合体粒子は流動性が良いという特徴をもつ。流動性の指標としては、安息角、圧縮度、スパチュラ角、均一度を総合的に評価したCarrの指数[Chem.Eng., 72, 163(1965)]が知られている。

[0096] 本発明のオレフィン重合体粒子は、安息角が10°～50°、好ましくは20°～45°、更に好ましくは23°～40°であるという特徴を持つ。圧縮度は通常、1%～25

％、好ましくは3～20％、より好ましくは4％～15％であるという特徴を持つ。

スパチュラ角は通常、10°～60°、好ましくは20°～55°、より好ましくは25°～45°であるという特徴を持つ。均一度は通常、1～12、好ましくは1～8、より好ましくは1～5であるという特徴を持つ。

[0097] 本発明のオレフィン重合体粒子はCarrの指標が70点～100点、好ましくは80点～100点であるという特徴をもつ。

[0098] 本発明のオレフィン重合体粒子は、柔軟性、透明性、ヒートシール性に優れ、フィルム、シート、延伸テープ、繊維などに好適に用いられる。

[0099] [実施例]

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制約を受けるものではない。以下に示す触媒製造例や重合例は、特に断りのない場合は乾燥窒素雰囲気下で行った。なお、実施例において各種物性は以下のように測定した。

[0100] [融点(T<sub>m</sub>)、融解熱量(ΔH)]

パーキンエルマー社製Diamond DSCを用い、窒素雰囲気下(20ml/min)、約5mgの試料を230℃まで昇温、10分間保持した後、10℃/分で30℃まで冷却した。30℃で1分間保持した後、10℃/分で230℃まで昇温させた時の結晶溶融ピークのピーク頂点から融点、ピークの積算値から融解熱量を算出した。

[0101] [分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)]

分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は、Waters社製ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC-2000型を用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSKgel GNH6-HTを2本およびTSKgel GNH6-HTLを2本であり、カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は15mg/10mLとし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量がM<sub>w</sub><1000およびM<sub>w</sub>>4×10<sup>6</sup>については東ソー社製を用い、1000≤M<sub>w</sub>≤4×10<sup>6</sup>についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

[0102] [極限粘度( $\eta$ )]

デカリン溶媒を用いて、135°Cで測定した値である。すなわち重合パウダーまたは樹脂塊約20mgをデカリン15mlに溶解し、135°Cのオイルバス中で比粘度 $\eta_{sp}$ を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 $\eta_{sp}$ を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時の $\eta_{sp}/C$ の値を極限粘度として求める(下式参照)。

$$(\eta) = \lim (\eta_{sp} / C) \quad (C \rightarrow 0)$$

## [0103] [MFR]

テスター産業製TP-406型MFR計を用い、安定剤としてBHTを添加し、予熱時間6分、230°Cで2.16kgfの荷重にて測定した。

## [0104] [粗粒量]

プロピレン系重合体:ポリマー粒子を目開き1 mmの篩上で振動させ、篩上に残ったポリマー重量%を測定した。

エチレン系重合体:ポリマー粒子を目開き1.7 mmの篩上で振動させ、篩上に残ったポリマー重量%を測定した。

## [0105] [高密度]

ASTM D1895-96 A法に準じて測定を行った。

## [0106] [エチレン含量]

日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-610を用い、メチレン基に基づく横揺れ振動 $733\text{cm}^{-1}$ 付近の面積とC-H伸縮振動による倍音吸収 $4325\text{cm}^{-1}$ 付近の吸光度を求め、その比から検量線( $^{13}\text{C}$ -NMRにて標定した標準試料を用い作成)により算出した。

## [0107] [安息角、圧縮度、スパチュラ角]

セイシン企業社製多機能型粉体物性測定器(マルチテスター)MT-1001を用いて測定した。

## [0108] [均一度]

Leeds & Northrup 社製粒度分析計Microtrac 9320-X100を用いて、分散媒としてメタノールを使用し、装置内超音波ホモジナイザー5分間(出力25W)で分散させて

粒度分布を測定した。得られた結果と下式より均一度を算出した。

$$\text{均一度} = D_{p60} / D_{p10}$$

$D_{p60}$  : 粒度分布における小径側からの累積重量が60%に相当する粒子径

$D_{p10}$  : 粒度分布における小径側からの累積重量が10%に相当する粒子径

[0109] [密度]

190°Cに設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で0.5mm厚のシートを成形し(スペーサー形状:240×240×0.5mm厚の板に45×45×0.5mm、9個取り)、20°Cに設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。熱板は5mm厚のSUS板を用いた。

このプレスシートを120°Cで1時間熱処理し、1時間かけて直線的に室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

[0110] [灼熱減量]

株式会社リガク製示差熱天秤TG8120を用いて測定を行った。参照物質としてアルミナを用い、サンプルを大気中で約10mgを採取し、5°C/分の速度で600°Cまで昇温後、600°Cで30分間保持した。このときの200°Cでの重量を基準とし、200°C~600°Cでの重量減少率(重量%)を灼熱減量とした。

[0111] [元素分析]

株式会社島津製作所製ICP(誘導結合プラズマ)発光分光分析装置:ICPS-8100型を用いて測定を行った。アルミニウム、ジルコニウムの定量、定性分析には、試料を硫酸および硝酸にて湿式分解後、定容(必要に応じてろ過及び希釈含む)したものを検液とした。またケイ素の定量、定性分析には試料を炭酸ナトリウムにて溶融後、塩酸を加え溶解し、定容および希釈したものを検液とした。

実施例 1

[0112] ーオレフィン重合用固体状触媒(K)の製造ー

[工程P1]

十分に窒素置換した100mlの四口フラスコに攪拌棒を装着し、これに窒素雰囲気下、200°Cで乾燥したシリカゲル(商品名:H-122、旭エスアイテック株式会社製)5.01g、

脱水トルエン44mlを添加し、オイルバスによる過熱で50°Cに昇温した。トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(1M)2.5mlを添加し、更にメチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム株式会社製、アルミニウム濃度9.1重量%)19.0mlを加えた。50°Cで30分反応させた後、さらに95°Cで4時間反応させた。60°Cにて静置後、上澄みをデカンテーションによって36mL取り除き、シリカ担持メチルアルミノキサンのトルエンスラリーを得た。

[0113] [工程P2]

前記工程P1で得られたシリカ担持メチルアルミノキサンのトルエンスラリーを35°Cに保温し、ここにヘキサンを10ml加え、続いてポリアルキレンオキシグリコール(商品名: アデカプルロニックL-71、旭電化工業株式会社製)の1.5重量%ヘキサン溶液20mlを加えた。45分反応させた後に、予め混合しておいた、遷移金属化合物であるジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(WO2004/087775に記載の方法で製造した。)149mgとトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(1M)1.86ml、ヘキサン4mlの混合物を添加した。1時間反応させた後に、得られたスラリーをメンブレンフィルターで濾過した。得られた粉体を2時間減圧乾燥して9.45gの粉体状の固体状触媒(K)を得た。これを脱水流動パラフィンと混合して20.0重量%スラリーとした。分析の結果、粉体中のジルコニウムは0.17重量%、アルミニウムは17.6重量%であった。灼熱減量は13.5重量%であった。灼熱後残渣を元素分析したところ、ケイ素原子およびアルミニウム原子に基づくピークが確認された。

実施例 2

[0114] シリカゲル(商品名:H-122、旭エスアイテック株式会社製)として分級によって直径4 $\mu$ m以下の微粒子を取り除いたシリカゲルを用い、メチルアルミノキサンのトルエン溶液を16.8ml用いた以外は実施例1と同様に製造を行った。分析の結果、粉体中のジルコニウムは0.18重量%、アルミニウムは16.7重量%、ケイ素は23.2重量%であった。灼熱減量は14.1重量%であった。また、灼熱後残渣を元素分析したところ、ケイ素原子およびアルミニウム原子に基づくピークが確認された。

実施例 3

## [0115] −オレフィン重合用固体状触媒(K')の製造−

200mLフラスコに、実施例2で製造した流動パラフィンスラリー10.02 g、メンブレンフィルターでろ過した際の濾液を6.51g、ヘキサンを30ml加え、34°Cまで加熱した。ここに1 mol/Lのトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液2.0ml、ポリアルキレンオキシグリコール(商品名:アデカプルロニックL-71、旭電化工業株式会社製)の10g/Lヘキサン溶液2 mlを加えた。気相部にエチレンを1.5NL/hの速度で吹き込み、35°Cで4時間重合を行った。窒素で残存エチレンをパージし、得られたスラリーをメンブレンフィルターで濾過した。減圧下で3時間乾燥を行い、固体状触媒(K')7.56g得た。

## 実施例 4

## [0116] −プロピレンのホモ重合(1)−

十分に窒素置換した50 mlの枝付きフラスコに磁気攪拌子を入れ、これに上記実施例1で調製した固体状触媒(K)のスラリー 803 mgとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(Al=1.0M) 1.0 mmolおよび脱水ヘキサン5.0 mlを加え、十分に窒素置換した内容量2,000 mlのSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン500 gを装入し、70°Cで40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをパージして重合を停止した。ポリマーは80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。

得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン125.8gであり、重合活性は62.3 kg-PP/mmol-Zr•hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 3.27 \text{ dl/g}$ 、MFR=0.30 g/10分、嵩密度は0.49 g/cm<sup>3</sup>、粗粒量は2.2重量%であった。なお、オートクレーブ内にポリマーの付着はみられなかった。

## 実施例 5

## [0117] −プロピレンのホモ重合(2)−

上記実施例1で調製した固体状触媒(K)のスラリーを352 mg使用し、液体プロピレン500 gを装入した後、水素0.08NIを加えた以外は、上記実施例4と同じ条件で重合を行った。

得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン160.2 gであり、重合活性は181 kg-PP/mmol-Zr•hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 2.30 \text{ dl/g}$ 、MFR=2.38g/10分、嵩密度は0.50g/cm<sup>3</sup>、粗粒量は0.11重量%であった。均一度は2、安息角は2

8°、圧縮度は10%、スパチュラ角は30°であり、Carrの指数は93.5点であった。なお、オートクレーブ内にポリマーの付着はみられなかった。

### 実施例 6

#### [0118] ープロピレンのホモ重合(3)ー

十分に窒素置換した50 mlの枝付きフラスコに磁気攪拌子を入れ、これに上記実施例2で調製した固体状触媒(K)のスラリー 802 mgとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (Al=1.0M) 1.0 mmolおよび脱水ヘキサン5.0 mlを加え、十分に窒素置換した内容量2,000 mlのSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン500 gを装入し、70°Cで40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをパージして重合を停止した。ポリマーは80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。

得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン143.1 gであり、重合活性は66.1 kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 3.18 \text{ dl/g}$ 、MFR=0.32 g/10分、 $M_w = 558,000$ 、 $M_w/M_n = 3.1$ 、 $T_m = 144.0^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H = 86.0 \text{ J/g}$ 、嵩密度は $0.50 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒量は0.0重量%であった。なお、オートクレーブ内にポリマーの付着はみられなかった。

### 実施例 7

#### [0119] ープロピレンのホモ重合(4)ー

上記実施例2で調製した固体状触媒(K)のスラリーを356 mg使用し、液体プロピレン500 gを装入した後、水素0.08 NLを加えた以外は、上記実施例6と同じ条件で重合を行った。

得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン159.6 gであり、重合活性は166.2 kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 2.32 \text{ dl/g}$ 、MFR=1.85 g/10分、 $M_w = 330,000$ 、 $M_w/M_n = 2.7$ 、 $T_m = 146.7^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H = 88.6 \text{ J/g}$ 、嵩密度は $0.51 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒量は0.0重量%であった。なお、オートクレーブ内にポリマーの付着はみられなかった。

### 実施例 8

#### [0120] ープロピレンのホモ重合(5)ー

十分に窒素置換した50 mlの枝付きフラスコに磁気攪拌子を入れ、これに上記実施



例3で調製した固体状触媒(K') 641 mgとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (Al=1.0 M) 1.0 mmolおよび脱水ヘキサン5.0 mlを加え、十分に窒素置換した内容量2,000 mlのSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン 500 gを装入し、70°Cで40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをパージして重合を停止した。ポリマーは80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。

得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン122.9gであり、重合活性は55.1 kg-PP/mmol-Zr•hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 3.58 \text{ dl/g}$ 、MFR=0.25g/10分、嵩密度は $0.49 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒量は0.0重量%であった。なお、オートクレーブ内にポリマーの付着はみられなかった。

### 実施例 9

#### [0121] ープロピレンのホモ重合(6)ー

上記実施例3で調製した固体状触媒(K') 283 mg使用し、液体プロピレン500 gを装入した後、水素0.08 NLを加えた以外は、上記実施例8と同じ条件で重合を行った。

得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン170.5 gであり、重合活性は172.9 kg-PP/mmol-Zr•hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 2.24 \text{ dl/g}$ 、MFR=2.67 g/10分、嵩密度は $0.50 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒量は0.0重量%であった。なお、オートクレーブ内にポリマーの付着はみられなかった。

### 実施例 10

#### [0122] ープロピレンのランダム重合(1)ー

十分に窒素置換した50 mlの枝付きフラスコに磁気攪拌子を入れ、これに上記実施例2で調製した固体状触媒(K)のスラリー160 mgとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (Al=1.0M) 1.0mmolおよび脱水ヘキサン5.0mlを加え、十分に窒素置換した内容量2,000 mlのSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン500 gを装入し、エチレンを3.0NL、続いて水素を0.3NL装入した。60°Cで40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをパージして重合を停止した。ポリマーは80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。

得られたポリマーはエチレン-プロピレン共重合体243.5 gであり、重合活性は562.8

kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 1.44 \text{ dl/g}$ 、MFR=23.6 g/10分、エチレン含量は2.53 mol%、 $T_m = 131.3^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H = 85.7 \text{ J/g}$ 、嵩密度は $0.42 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒量は0.12重量%であった。均一度は2、安息角は $32^\circ$ 、圧縮度は8%、スパチュラ角は $37^\circ$ であり、Carrの指数は88点であった。

### 実施例 11

#### [0123] ープロピレンのランダム重合(2)ー

上記実施例2で調製した固体状触媒(K)のスラリーを157 mg使用し、液体プロピレン500 gを装入した後、水素0.6 NLを加えた以外は、上記実施例10と同じ条件で重合を行った。

得られたポリマーはエチレン-プロピレン共重合体271.0 gであり、重合活性は638.3 kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 0.96 \text{ dl/g}$ 、MFR=175 g/10分、エチレン含量は2.68 mol%、 $T_m = 131.5^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H = 76.2 \text{ J/g}$ 、嵩密度は $0.44 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒量は0.53重量%であった。

### 実施例 12

#### [0124] ープロピレンのランダム重合(3)ー

上記実施例2で調製した固体状触媒(K)のスラリーを89 mg使用し、30分間重合した以外は、上記実施例10と同じ条件で重合を行った。

得られたポリマーはエチレン-プロピレン共重合体143.2 gであり、重合活性は795.3 kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 1.97 \text{ dl/g}$ 、MFR=13.7 g/10分、エチレン含量は3.70 mol%、 $T_m = 123.2^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H = 66.4 \text{ J/g}$ 、嵩密度は $0.38 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒量は0.13重量%であった。均一度は2、安息角は $36^\circ$ 、圧縮度は7%、スパチュラ角は $39^\circ$ であり、Carrの指数は85点であった。

### 実施例 13

#### [0125] ーオレフィン重合用固体状触媒(K)の抽出試験(1)ー

乾燥窒素雰囲気下、実施例1で製造した粉末状固体状触媒(K) 150 mgをはかり取った。ここに、乾燥ヘキサンを7.5g加え、 $22^\circ\text{C}$ の雰囲気下で1時間攪拌した。得られたスラリーを孔径 $3 \mu\text{m}$ のテフロン(登録商標)製メンブレンフィルターを用いてろ過を行った。得られた濾液を減圧下に濃縮し、 $22^\circ\text{C}$ の雰囲気下、3hPaで3時間減圧乾燥

を行った。得られた不揮発成分は0.3 mgであった。

#### 実施例 14

##### [0126] ーオレフィン重合用固体状触媒(K)の抽出試験(2)ー

乾燥窒素雰囲気下、実施例1で製造した粉末状固体状触媒(K) 150mgをはかり取った。これを飽和酢酸カリウム水溶液を備えたデシケーター内に静置し、7日間水蒸気と接触させた。デシケーターから取り出した後に、大気中で重水素化アセトニトリルを1g加え、30分間攪拌した。ガラスウールを詰めたガラス管を通してろ過を行い、得られた濾液について、<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。NMRチャートを図1に示す。3.2~3.3ppmにオキシメチレン基由来のピークが確認された。なお、ケミカルシフトの基準はアセトニトリルの残留プロトンのピーク(1.93ppm)とした。

#### 実施例 15

##### [0127] ーオレフィン重合用固体状触媒(K)の製造ー

直径4 μ m以下の微粒子を取り除いたシリカゲルを用い、実施例1、工程P1と同様にシリカ担持メチルアルミノキサンのトルエンスラリーを製造し、180g/Lに調製した。十分に窒素置換した100mlの四口フラスコに攪拌棒を装着し、このスラリーを11.1ml、トルエン30mlを装入した。ポリオキシエチレン(10)ステアリルアミンエーテル(和光純薬製)の10g/Lヘキサン懸濁液 1.0mlを加えた。35°Cで45分間反応させた後に、予め混合しておいた、遷移金属化合物であるジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(WO2004/087775に記載の方法で製造した。) 33.5mgとトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(0.5M) 0.9ml、トルエン4mlの混合物を添加した。1時間反応させた後に、得られたスラリーをメンブレンフィルターで濾過し、15mlのヘキサンで2回洗浄後、ろ過した。さらにヘキサン15mlで洗浄し、ろ過を行い、得られた濾液を減圧下に濃縮したところ、残渣は0.1mg未満であった。得られた粉体を2時間減圧乾燥して2.09gの粉体状の固体状触媒を得た。これを脱水流動パラフィンと混合して20.0重量%スラリーとした。分析の結果、粉体中のジルコニウムは0.17重量%、アルミニウムは16.9重量%であった。灼熱減量は11.2重量%であった。また、灼熱後残渣を元素分析したところ、ケイ素原子およびアルミニウム原子に基づくピークが確認された。

## 実施例 16

## [0128] ープロピレンのホモ重合(7)ー

十分に窒素置換した50 mlの枝付きフラスコに磁気攪拌子を入れ、これに上記実施例15で調製した固体状触媒のスラリー 599 mgとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (Al=0.5M) 0.75 mmolおよび脱水ヘキサン5.0 mlを加え、十分に窒素置換した内容量3,400 mlのSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン750 gを装入し、水素0.08NIを加え、70°Cで40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをパージして重合を停止した。ポリマーは80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン183.3gであり、重合活性は120.4kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 2.60$  dl/g、MFR=1.17 g/10分、嵩密度は0.50 g/cm<sup>3</sup>、粗粒量は0.1重量%であった。均一度は2、安息角は28°、圧縮度は11%、スパチュラ角は26°であり、Carrの指数は93点であった。

## 実施例 17

## [0129] ープロピレンのホモ重合(8)ー

上記実施例15で調製した固体状触媒のスラリーを539 mg使用し、液体プロピレン750 gを装入した後、水素0.16NIを加えた以外は、上記実施例15と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン285.0gであり、重合活性は208kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 1.86$  dl/g、MFR=6.9g/10分、嵩密度は0.50g/cm<sup>3</sup>、粗粒量は0.2重量%であった。均一度は2、安息角は28°、圧縮度は11%、スパチュラ角は27°であり、Carrの指数は93点であった。

## 実施例 18

## [0130] ープロピレンのホモ重合(9)ー

十分に窒素置換した50 mlの枝付きフラスコに磁気攪拌子を入れ、これに上記実施例2で調製した固体状触媒のスラリー 502 mgとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (Al=0.5M) 0.75 mmolおよび脱水ヘキサン5.0 mlを加え、十分に窒素置換した内容量3,400 mlのSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン750 gを装入し、水素0.08NIを加え、70°Cで40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却お

よびプロピレンをパージして重合を停止した。ポリマーは80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン185.9gであり、重合活性は137.1kg-PP/mmole-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 2.54 \text{ dl/g}$ 、MFR = 1.15 g/10分、嵩密度は0.49 g/cm<sup>3</sup>、粗粒量は0.1重量%であった。

### 実施例 19

#### [0131] ープロピレンのホモ重合(10)ー

水素0.16NIを加えた以外は、上記実施例18と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン286.2gであり、重合活性は211kg-PP/mmole-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 1.98 \text{ dl/g}$ 、MFR=4.9g/10分、嵩密度は0.50g/cm<sup>3</sup>、粗粒量は0.0重量%であった。

### 実施例 20

#### [0132] ーオレフィン重合用固体状触媒(K)の抽出試験(3)ー

乾燥窒素雰囲気下、実施例15で製造した粉末状固体状触媒(K) 500 mgをはかり取った。ここに、乾燥ヘキサンを7.5g加え、22°Cの雰囲気下で1時間攪拌した。得られたスラリーを孔径3 μmのテフロン(登録商標)製メンブレンフィルターを用いてろ過を行った。得られた濾液を減圧下に濃縮し、22°Cの雰囲気下、3hPaで3時間減圧乾燥を行った。得られた不揮発成分は0.1 mg未満であった。

### 実施例 21

#### [0133] ーオレフィン重合用固体状触媒(K)の抽出試験(4)ー

乾燥窒素雰囲気下、実施例15で製造した粉末状固体状触媒(K) 500mgをはかり取った。これを飽和酢酸カリウム水溶液を備えたデシケーター内に静置し、7日間水蒸気と接触させた。デシケーターから取り出した後に、大気中で重水素化アセトニトリルを1.5g加え、30分間攪拌した。ガラスウールを詰めたガラス管を通してろ過を行い、得られた濾液について、<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。3.2~3.3ppmにオキシメチレン基由来のピークが確認された。なお、ケミカルシフトの基準はテトラメチルシランのピークとした。

### 実施例 22

## [0134] −オレフィン重合用固体状触媒(K)の製造−

特開2000-327707号公報に記載の方法でシリカ担持メチルアルミノキサンのトルエンスラリーを製造し、200g/Lの濃度に調整した。このシリカ担持メチルアルミノキサンのトルエンスラリー24mlとトルエン16mlを100ml三口フラスコに装入した。ここに、ポリアルキレンオキシグリコール(商品名:アデカプルロニックL-71、旭電化工業株式会社製)の20g/Lヘキサン溶液3.6mlを加えた。30分反応させた後に、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド45mgのトルエンスラリーを添加した。1時間反応させた後に、得られたスラリーをメンブレンフィルターで濾過した。10mlのヘキサンで2回洗浄した。(全濾液を減圧下に濃縮したが残渣は0.1mg以下であった。) さらに10mlのヘキサンの洗浄し濾液を減圧下に濃縮したが、残渣は0.1mg以下であった。得られた粉体を2時間減圧乾燥して4.82gの粉体を得た。これを脱水流動パラフィンと混合して20.0重量%スラリーとした。分析の結果、担持触媒中のジルコニウム含量は0.18重量%、アルミニウムは11.8重量%であった。灼熱減量は7.79重量%であった。また、灼熱後残渣を元素分析した結果、ケイ素原子およびアルミニウム原子に基づくピークが確認された。

## 実施例 23

## [0135] −エチレンのスラリー重合−

十分に窒素置換した内容量 1,000mlのSUS製オートクレーブにヘプタン 500mlを装入した。エチレンガスを流通させ、オートクレーブ内をエチレンで飽和させた。ここにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(Al=0.5M) 0.25mmolを添加した。一方で50 mlの3方コック付きフラスコに、実施例22で調製した担持触媒のスラリー0.133 gをはかり取り、ここへオートクレーブ内のヘプタンを4 ml移液し、攪拌した。得られた触媒のスラリーをオートクレーブへ装入した。オートクレーブよりヘプタン4 mlをフラスコへ移液し、再度オートクレーブへ装入することで触媒をオートクレーブへ添加した。その後、1-ヘキセン 5mlを装入し、80°Cで0.8MPaとなるようにエチレンを連続的に供給し、65分間重合を行った。オートクレーブを冷却および残留ガスをパージして重合を停止した。重合器の内壁にはポリマーの付着が見られなかった。得られたポリマーのスラリーを桐山ロート(φ95mm、ろ紙No.5B)でろ過した。ろ紙のつまりはなかった。ポリ

マーを80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは44.7gであり、重合活性は80.4 kg-PE/mmole-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、嵩密度は0.38g/cm<sup>3</sup>、密度は930kg/m<sup>3</sup>であった。

#### 実施例 24

##### [0136] エチレン気相重合

十分に窒素置換した内容量1,000 mlのSUS製オートクレーブに塩化ナトリウム500gを装入した。加熱下で十分に乾燥させた後、冷却し、エチレンガスを流通させ、オートクレーブ内をエチレンで飽和させた。ここにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (Al=0.5M) 0.25mmolを添加した。一方で50mlの3方コック付きフラスコに、実施例22で調製した担持触媒のスラリー 0.312gとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (Al=0.5M) 0.13mmolを添加した。得られた触媒のスラリーをオートクレーブへ装入した。その後、1-ブテンを4.0重量%含むエチレンガスでオートクレーブ内を置換し、80°Cで0.8MPaとなるようにエチレン/ブテン混合ガスを供給し、60分間重合を行った。オートクレーブを冷却および残留ガスをパージして重合を停止した。得られた粉体に水2Lを加え攪拌した後、ポリマーのスラリーをさらしでろ過した。ポリマーを洗浄後、80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは30.9gであり、重合活性は23.5 kg-PE/mmole-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、粗粒量は1.5重量%、嵩密度は0.31g/cm<sup>3</sup>、密度は922kg/m<sup>3</sup>、 $(\eta) = 1.62 \text{ dl/g}$ であった。

#### 実施例 25

##### [0137] オレフィン重合用固体状触媒(K)の抽出試験(5)

乾燥窒素雰囲気下、実施例22で製造した粉末状固体状触媒(K) 500mgをはかり取った。ここに、乾燥ヘキサンを7.5g加え、23°Cの雰囲気下で1時間攪拌した。得られたスラリーを孔径3 μmのテフロン(登録商標)製メンブレンフィルターを用いてろ過を行った。得られた濾液を減圧下に濃縮し、22°Cの雰囲気下、3hPaで3時間減圧乾燥を行った。得られた不揮発成分は0.1 mg未満であった。

#### 実施例 26

##### [0138] オレフィン重合用固体状触媒(K)の抽出試験(6)

乾燥窒素雰囲気下、実施例22で製造した粉末状固体状触媒(K) 500mgをはかり

取った。これを飽和酢酸カリウム水溶液を備えたデシケーター内に静置し、7日間水蒸気と接触させた。デシケーターから取り出した後に、大気中で重水素化アセトニトリルを1.5g加え、30分間攪拌した。ガラスウールを詰めたガラス管を通してろ過を行い、得られた濾液について、<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。3.2~3.7ppmにオキシメチレン基由来のピークが確認された。なお、ケミカルシフトの基準はテトラメチルシランのピークとした。

### 実施例 27

#### [0139] ーオレフィン重合用固体状触媒(K)の製造ー

直径4 $\mu$ m以下の微粒子を取り除いたシリカゲルを用い、実施例1、工程P1と同様にシリカ担持メチルアルミノキサンのトルエンスラリーを製造し、180g/Lに調製した。十分に窒素置換した200mlの四口フラスコに攪拌棒を装着し、このスラリーを11.1ml、トルエン30mlを装入した。続いてポリアルキレンオキシグリコール(商品名:アデカプロロニックL-71、旭電化工業株式会社製)の20g/Lへキサン溶液2mlを加え、35°Cで45分間反応させた。そこに遷移金属化合物であるrac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデン)ジルコニウムジクロリド30.2mgのトルエン懸濁液5mlの混合物を添加した。1時間反応させた後に、得られたスラリーをメンブレンフィルターで濾過し、15mlのへキサンで2回洗浄後ろ過した(全濾液を減圧下に濃縮したが残渣は0.1mg以下であった。)。さらにへキサン15mlで洗浄し、ろ過を行い、得られた濾液を減圧下に濃縮したところ、残渣は0.1mg未満であった。得られた粉体を2時間減圧乾燥して2.08gの粉体状の固体状触媒を得た。分析の結果、粉体中のジルコニウムは0.18重量%、アルミニウムは17.0重量%であった。これを脱水流動パラフィンと混合して10.0重量%スラリーとした。

### 実施例 28

#### [0140] ープロピレンのホモ重合(11)ー

十分に窒素置換した50 mlの枝付きフラスコに磁気攪拌子を入れ、これに上記実施例27で調製した固体状触媒(K)のスラリー 598 mgとトリイソブチルアルミニウムのへキサン溶液(Al=1.0M) 0.75 mmolおよび脱水へキサン5.0 mlを加え、十分に窒素置換した内容量3,400 mlのSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン7



50 gを装入し、70°Cで40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをパージして重合を停止した。ポリマーは80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。

得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン138.8gであり、重合活性は179 kg-PP/mmole-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、MFR<0.01g/10分、 $(\eta) = 6.71 \text{ dl/g}$ 、嵩密度は $0.47 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒量は1.2重量%であった。なお、オートクレーブ内にポリマーの付着はみられなかった。

## 実施例 29

### [0141] ーオレフィン重合用固体状触媒(K)の抽出試験(7)ー

乾燥窒素雰囲気下、実施例27で製造した粉末状固体状触媒(K)200mgをはかり取った。これを飽和酢酸カリウム水溶液を備えたデシケーター内に静置し、7日間水蒸気と接触させた。デシケーターから取り出した後に、大気中で重水素化アセトニトリルを1.5g加え、30分間攪拌した。ガラスウールを詰めたガラス管を通してろ過を行い、得られた濾液について、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った。3.2~3.7ppmにオキシメチレン基由来のピークが確認された。なお、ケミカルシフトの基準はテトラメチルシランのピークとした。

### [0142] [比較例1]

#### ーオレフィン重合用固体状触媒の製造ー

##### [第一工程]

十分に窒素置換した100 mlの四口フラスコに攪拌棒を装着し、これに窒素雰囲気下、200°Cで乾燥したシリカゲル(商品名:H-122、旭エスアイテック株式会社製)5.00 g、脱水トルエン44 mlを添加し、オイルバスによる過熱で50°Cに昇温した。トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(1M)2.5 mlを添加し、更にメチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム株式会社製、アルミニウム濃度9.1重量%)19.0 mlを加えた。50°Cで30分反応させた後、さらに95°Cで4時間反応させた。60°Cにて静置後、上澄みをデカンテーションによって31 ml取り除き、シリカ担持メチルアルミノキサンのトルエンスラリーを得た。

##### [0143] [第二工程]

上記方法で得られたシリカ担持メチルアルミノキサンのトルエンスラリーを35°Cに保

温し、ここにヘキサンを20 ml加えた。45分反応させた後に、予め混合しておいた、遷移金属化合物であるジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(WO2004/087775に記載の方法で製造した。)150 mgとトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(1M)1.86ml、ヘキサン4mlの混合物を添加した。1時間反応させた後に、得られたスラリーをメンブレンフィルターで濾過した。得られた粉体を2時間減圧乾燥して9.16gの粉体を得た。分析の結果、粉体中のジルコニウムは0.17重量%であった。これを脱水流動パラフィンと混合して20.0重量%スラリーとした。

[0144] [比較例2]

—プロピレンのホモ重合(1)—

十分に窒素置換した50 mlの枝付きフラスコに磁気攪拌子を入れ、これに上記比較例1で調製した担持触媒のスラリー714 mgとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液( $Al=1.0M$ ) 1.0 mmolおよび脱水ヘキサン5.0 mlを加え、十分に窒素置換した内容量2,000 mlのSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン500 gを装入し、70°Cで40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをパージして重合を停止した。ポリマーは80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。

得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン128.6 gであり、重合活性は71.1 kg-PP/mmole-Zr•hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 3.29 \text{ dl/g}$ 、 $MFR = 0.27 \text{ g/10分}$ 、粗粒量は25.0重量%であった。嵩密度は、ポリマー粉体がロート内で閉塞してしまうため、測定できなかった。目開き1mmの篩を通過した粉体の嵩密度は $0.39 \text{ g/cm}^3$ であった。重合後、オートクレーブ内にポリマーの付着が認められた。

[0145] [比較例3]

—プロピレンのホモ重合(2)—

上記比較例1で調製した担持触媒のスラリーを308 mg使用し、液体プロピレン500 gを装入した後、水素0.08 NLを加えた以外は、上記比較例2と同じ条件で重合を行った。

得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン143.8 gであり、重合活性は184 kg-PP/mmole-Zr•hrであった。ポリマー分析の結果、 $(\eta) = 2.34 \text{ dl/g}$ 、 $MFR = 1.85 \text{ g/10分}$

10分、粗粒量は50.3重量%であった。高密度は、ポリマー粉体がロート内で閉塞してしまうため、測定できなかった。目開き1mmの篩を通過した粉体の高密度は $0.36 \text{ g/cm}^3$ であった。重合後、オートクレーブ内にポリマーの付着が認められた。

[0146] [比較例4]

—オレフィン重合用固体状触媒の製造—

ポリアルキレンオキシグリコール(商品名:アデカプルロニックL-71、旭電化工業株式会社製)を加えない以外は実施例22と同様の方法で調製を行った。分析の結果、担持触媒中のジルコニウム含量は0.19重量%であった。

[0147] [比較例5]

—エチレンスラリー重合—

十分に窒素置換した内容量1,000 mlのSUS製オートクレーブにヘプタン500mlを装入した。エチレンガスを流通させ、オートクレーブ内をエチレンで飽和させた。ここにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液( $\text{Al}=0.5\text{M}$ ) 0.25mmolを添加した。一方で50 mlの3方コック付きフラスコに、比較例4で調製した担持触媒のスラリー 0.134gを用い、90分間重合を行った。以外は実施例20と同様の方法で重合を行った。重合器の内壁にはポリマーの付着が見られた。得られたポリマーのスラリーを桐山ロート( $\phi 95 \text{ mm}$ 、ろ紙No.5B)でろ過した。このろ過の際、微粉末のため、ろ紙の詰りがありろ過速度が遅かった。ポリマーを $80^\circ\text{C}$ で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは5.2.7gであり、重合活性は $62.4 \text{ kg-PE/mmole-Zr}\cdot\text{hr}$ であった。ポリマー分析の結果、高密度は $0.38\text{g/cm}^3$ 、密度は $930\text{Kg/m}^3$ であった。

[0148] [比較例6]

—プロピレンバルク重合—

上記比較例1で調製した担持触媒のスラリーを303mg使用し、担持触媒を装入する前にL-71の10g/Lヘキサン溶液を0.15mlオートクレーブに装入した以外は、上記実施例4と同じ条件で重合を行った。重合器に付着は見られなかった。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン92.6gであり、重合活性は $120.7 \text{ kg-PP/mmole-Zr}\cdot\text{hr}$ であった。ポリマー分析の結果、高密度は $0.51\text{g/cm}^3$ 、 $(\eta)=2.46 \text{ dl/g}$ であった。ファウリング、ポリマーの高密度は改善されたが、重合活性が低下した。

## [0149] [比較例7]

## —エチレン気相重合—

十分に窒素置換した内容量1,000 mlのSUS製オートクレーブに塩化ナトリウム500gを装入した。加熱下で十分に乾燥させた後、冷却し、エチレンガスを流通させ、オートクレーブ内をエチレンで飽和させた。ここにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(AI=0.5M)0.25mmolを添加した。一方で50mlの3方コック付きフラスコに、比較例4で調製した担持触媒のスラリー0.303gとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(AI=0.5M)0.13mmolを添加した。得られた触媒のスラリーをオートクレーブへ装入した。その後、1-ブテンを4.0重量%含むエチレンガスでオートクレーブ内を置換し、80°Cで0.8MPaとなるようにエチレン/ブテン混合ガスを供給し、60分間重合を行った。オートクレーブを冷却および残留ガスをパージして重合を停止した。得られた粉体に水2Lを加え攪拌した後、ポリマーのスラリーをさらしでろ過した。ポリマーを洗浄後、80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは27.2 gであり、重合活性は21.3 kg-PE/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、粗粒量は2.2重量%、嵩密度は0.29 g/cm<sup>3</sup>、密度は922kg/m<sup>3</sup>、(η)=3.24 dl/gであった。

## [0150] [比較例8]

## —オレフィン重合用固体状触媒の製造—

ポリアルキレンオキシグリコールを加えない以外は実施例27と同様に製造をおこない、固体状触媒の10重量%スラリーを得た。粉体中のジルコニウムは0.19重量%であった。

## [0151] [比較例9]

上記比較例8で調製した固体状触媒のスラリー 601 mgを用いた以外は実施例28と同様に重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン172.5gであり、重合活性は210 kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、MFR<0.01 g/10分、(η)=6.93 dl/g、粗粒量は60.4重量%であった。嵩密度は、ポリマー粉体がロート内で閉塞してしまうため、測定できなかった。目開き1mmの篩を通過した粉体の嵩密度は0.33 g/cm<sup>3</sup>であった。なお、オートクレーブ内にポリマーの付着が認められた。

## [0152] [比較例10]

—オレフィン重合用予備重合触媒の製造—

200mLフラスコに、比較例1で製造した流動パラフィンスラリー10.01 g、ヘキサンを40ml加え、34°Cまで加熱した。ここに1 mol/Lのトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液2.0mlを加えた。気相部にエチレンを1.5NL/hの速度で吹き込み、35°Cで4時間重合を行った。窒素で残存エチレンをパージし、得られたスラリーをメンブレンフィルターで濾過した。減圧下で3時間乾燥を行い、固体状触媒(K')6.70をg得た。固体状触媒1gに対し、2.35gのポリマーが重合した。

## [0153] [比較例11]

—オレフィン重合用予備重合触媒とオキシアルキレン骨格含有化合物との接触処理—

乾燥窒素雰囲気下、比較例10で製造した予備重合触媒 2.0 gをはかり取った。ここに、乾燥ヘキサンを13.2g、ポリアルキレンオキシグリコール(商品名:アデカプルロニックL-71、旭電化工業株式会社製)の20g/Lヘキサン溶液2.0mlを加え、35°Cで4時間攪拌した。得られたスラリーを孔径3 μmのテフロン(登録商標)製メンブレンフィルターを用いてろ過を行い、さらに10 mlのヘキサンで5回洗浄した。得られた固体物を減圧下に乾燥した。得られた固体状触媒の灼熱減量は73.5重量%であった。また、得られた濾液を減圧下に濃縮し、油状物38.2mgを得た。<sup>1</sup>H-NMR測定より、この油状物はポリアルキレンオキシグリコール(商品名:アデカプルロニックL-71、旭電化工業株式会社製)であった。この結果より計算した結果、固体状触媒に対するポリアルキレンオキシグリコールの担持量は0.20重量%であった。

## [0154] [比較例12]

—抽出試験(1)—

乾燥窒素雰囲気下、比較例11で調製した接触処理後固形物500mgをはかり取った。ここに、乾燥ヘキサンを7.5g加え、23°Cの雰囲気下で1時間攪拌した。得られたスラリーを孔径3 μmのテフロン(登録商標)製メンブレンフィルターを用いてろ過を行った。得られた濾液を減圧下に濃縮し、22°Cの雰囲気下、3hPaで3時間減圧乾燥を行った。得られた不揮発成分は0.1 mg未満であった。

[0155] [比較例13]

—抽出試験(2)—

乾燥窒素雰囲気下、比較例11で製造した接触処理後固形物160mgをはかり取った。これを飽和酢酸カリウム水溶液を備えたデシケーター内に静置し、2日間水蒸気と接触させた。デシケーターから取り出した後に、大気中で重水素化アセトニトリルを1g加え、30分間攪拌した。ガラスウールを詰めたガラス管を通してろ過を行い、得られた濾液について、<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。3.2~3.7ppmにオキシメチレン基由来のピークが確認された。なお、ケミカルシフトの基準はテトラメチルシランのピークとした。

[0156] [比較例14]

—プロピレンのホモ重合—

触媒として比較例11で調製した接触処理後固形物を408mgを用いた以外は、上記実施例18と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン144.5gであり、重合活性は99.7kg-PP/mmole-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、MFR=0.69g/10分、 $(\eta) = 2.84 \text{ dl/g}$ 、高密度は $0.32 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒量は1.9重量%であった。なお、オートクレーブ内にポリマーの付着が認められた。

[0157] [比較例15]

—プロピレンのホモ重合—

触媒として比較例11で調製した接触処理後固形物を400mgを用いた以外は、上記実施例18と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン144.5gであり、重合活性は69.1kg-PP/mmole-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、MFR=2.35g/10分、 $(\eta) = 2.30 \text{ dl/g}$ 、高密度は $0.51 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒量は0.0重量%であった。なお、オートクレーブ内に僅かなポリマーの付着が認められた。ファウリングは完全に改善されず、重合活性が著しく低下した。

産業上の利用可能性

[0158] 本発明に拠れば、粒子性状に優れたオレフィン重合体が、ファウリングを併発することなく効率的に製造される。特に、従来ファウリングが起りやすく工業的に製造することが難しかった低融点重合体の製造において、その効果は甚大である。

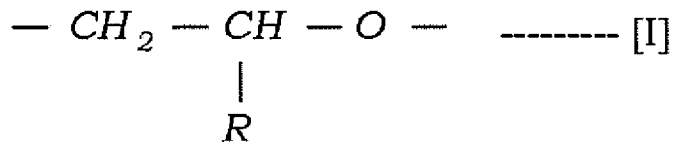
## 請求の範囲

[1] 下記要件[1]および[2]を同時に満たすことを特徴とするオレフィン重合用固体状触媒(K)。

[1] 示差熱天秤で測定された灼熱減量が30重量%以下である。

[2] 常温の水蒸気と処理、続いてアセトニトリルと接触後のアセトニトリルへの溶出成分が、下記一般式[I] で表される分子骨格を備えた化合物を含有すること。

[化1]



(上記一般式[I]において、Rは水素原子又は炭素数1~12のアルキル基を示す。)

[2] 下記要件[3]を満たすことを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合用固体状触媒(K)。

[3] ヘキサンと接触後に固形部を濾別後の濾液に溶解している不揮発成分が実質的に存在しないこと。

[3] 請求項1または2に記載のオレフィン重合用固体状触媒(K)が、エチレン及び炭素数3~8の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンで予備重合されていることを特徴とするオレフィン重合用固体状触媒(K')。

[4] 請求項1~3のいずれかに記載のオレフィン重合用固体状触媒と、必要により(B)周期律表第13族元素含有化合物の共存下で、エチレンおよび炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のモノマー(M)を重合する方法。

[5] モノマー(M)が、プロピレン、並びにエチレンおよび炭素数4~10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のモノマーであることを特徴とする請求項4記載の方法。

[6] モノマー(M)が、エチレン、並びに炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のモノマーであることを特徴とする請求項4記載の方法。

[7] 請求項5に記載の重合方法によって得られるオレフィン重合体粒子。

[8] 請求項6に記載の重合方法によって得られるオレフィン重合体粒子。

[9] プロピレンから導かれる繰り返し単位(U1)を、50~100モル%、エチレン及び炭

素数4～10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンの繰り返し単位(U2)を0～50モル%の割合で含有することを特徴とする請求項7に記載のオレフィン重合体粒子。

- [10] エチレンから導かれる繰り返し単位(U3)を、50～100モル%、炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンの繰り返し単位(U4)を0～50モル%の割合で含有することを特徴とする請求項8に記載のオレフィン重合体粒子。



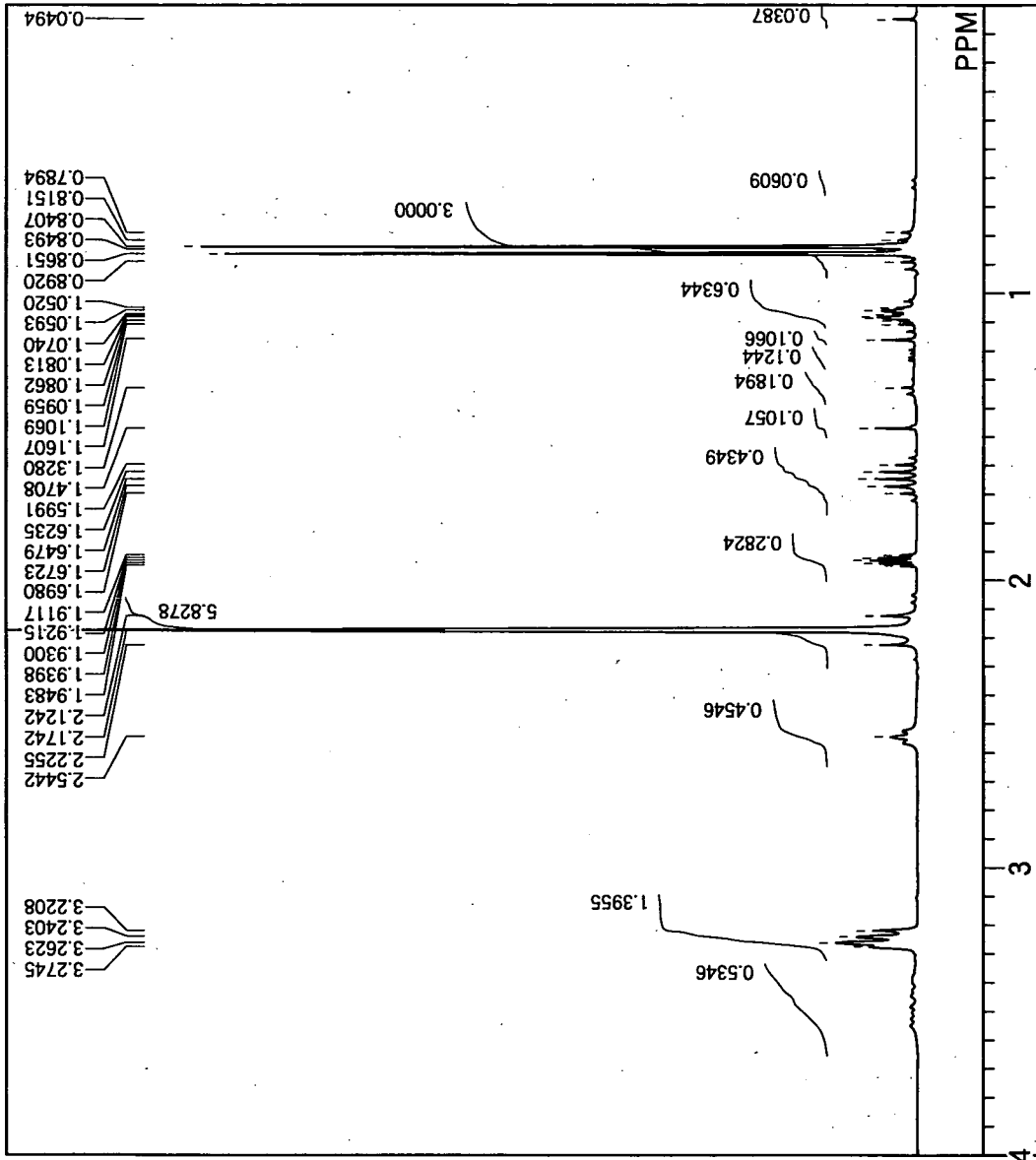


FIG. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/074416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F4/6592(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i		
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) C08F4/60-4/70		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008		
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.
X	JP 8-208717 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 13 August, 1996 (13.08.96), Claims 3 to 4; Par. Nos. [0037] to [0040], [0047], [0051], [0060]; examples 1 to 2 (Family: none)	1-10
X	JP 9-157320 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0007], [0023] to [0026], [0030] to [0032], [0039], [0042], [0051]; examples 1 to 2 (Family: none)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 18 March, 2008 (18.03.08)		Date of mailing of the international search report 01 April, 2008 (01.04.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/074416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-273977 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 12 October, 2006 (12.10.06), Par. No. [0005] (Family: none)	1-10
A	JP 2004-352707 A (Chisso Corp.), 16 December, 2004 (16.12.04), Claim 28; Par. Nos. [0184] to [0195] & US 2004/127731 A1	1-10
A	JP 2001-11112 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 16 January, 2001 (16.01.01), Par. Nos. [0004], [0128] (Family: none)	1-10
A	JP 10-330413 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 15 December, 1998 (15.12.98), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F4/6592(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F4/60-4/70		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-208717 A (三井石油化学工業株式会社) 1996.08.13, 請求項 3-4, 【0037】 - 【0040】, 【0047】, 【0051】, 【0060】, 実施例 1-2 (フ アミリーなし)	1-10
X	JP 9-157320 A (三井石油化学工業株式会社) 1997.06.17, 請求項 1-4, 【0007】, 【0023】 - 【0026】, 【0030】 - 【0032】, 【0039】, 【0042】, 【0051】, 実施例 1-2 (ファミリーなし)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.03.2008	国際調査報告の発送日 01.04.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 鈴木 亨 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3556

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2006-273977 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2006. 10. 12, 【0005】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-352707 A (チッソ株式会社) 2004. 12. 16, 請求項 28, 【0184】 - 【0195】 & US 2004/127731 A1	1-10
A	JP 2001-11112 A (三井化学株式会社) 2001. 01. 16, 【0004】, 【0128】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-330413 A (三井化学株式会社) 1998. 12. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-10