

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3653756号
(P3653756)

(45) 発行日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(24) 登録日 平成17年3月11日(2005.3.11)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 F 4/64

C O 8 F 4/64

C O 8 F 4/02

C O 8 F 4/02

C O 8 F 10/00

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 4 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願平6-243837
 (22) 出願日 平成6年10月7日(1994.10.7)
 (65) 公開番号 特開平8-109217
 (43) 公開日 平成8年4月30日(1996.4.30)
 審査請求日 平成13年9月21日(2001.9.21)

(73) 特許権者 000003300
 東ソー株式会社
 山口県周南市開成町4560番地
 (72) 発明者 稲富 敬
 三重県四日市市羽津中1丁目6-17
 (72) 発明者 高橋 史治
 三重県四日市市羽津乙129
 (72) 発明者 矢野 明広
 三重県四日市市別名3丁目4-1
 (72) 発明者 佐藤 守彦
 三重県四日市市羽津乙129

審査官 小出 直也

最終頁に続く

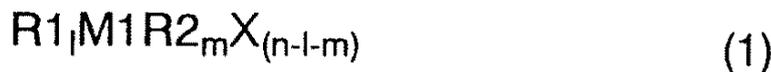
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体製造用触媒およびオレフィン重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

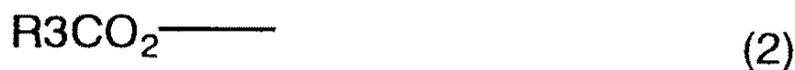
(a) 一般式(1)

【化1】



(式中、M1は周期表I a、II a、III a、IV a族、SnまたはZnの元素であり、R1は各々独立してハロゲン、N、O、P、S、Siを含んでも良い炭素数8以上のアルキル基、アルケニル基、アリアルアルキル基であり、R2は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリアル基、アリアルアルキル基、アルキルアリアル基であり、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリアルオキシ基、アリアルアルコキシ基、アルキルアリアルオキシ基、化学式(2))

【化2】



(R 3 は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、水素原子の一部もしくは全部がハロゲンで置換されていても良い。)

で表されるカルボキシル基、または、化学式 (3)

【化3】

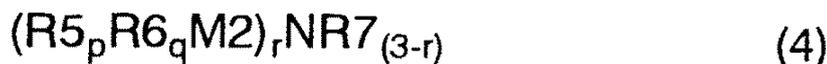


(R 4 は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、水素原子の一部もしくは全部がハロゲンで置換されていても良い。)

で表されるスルホニル基である。 n は M 1 の酸化数に等しく、 l は 1 ~ n の整数、 m は 0 ~ n の整数である。)

で表される有機金属化合物、一般式 (4)

【化4】



(式中、 M 2 は周期表 I a、I I a、I I I a、I V a 族、S n または Z n の元素であり、R 5 は各々独立してハロゲン、N、O、P、S、S i を含んでも良い炭素数 8 以上のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基であり、R 6、R 7 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。 p は 1 以上の整数、 q は 0 以上の整数であり、(p + q + 1) は M 2 の酸化数に等しい。 r は 1 ~ 3 の整数である。)

で表されるアミン、または、一般式 (5)

【化5】



(R 8 は各々独立して、ハロゲン、N、O、P、S、S i を含んでも良い炭素数 8 以上のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基である。)

で表されるアルコールが化学結合により担持されていることを特徴とする無機酸化物、

(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(c) 下記一般式 (6)

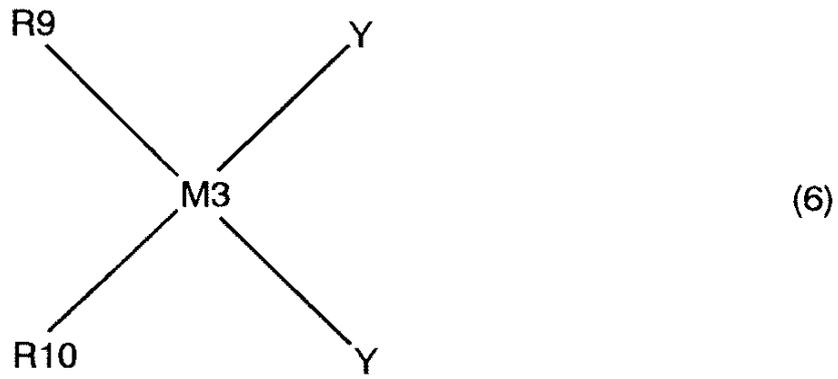
10

20

30

40

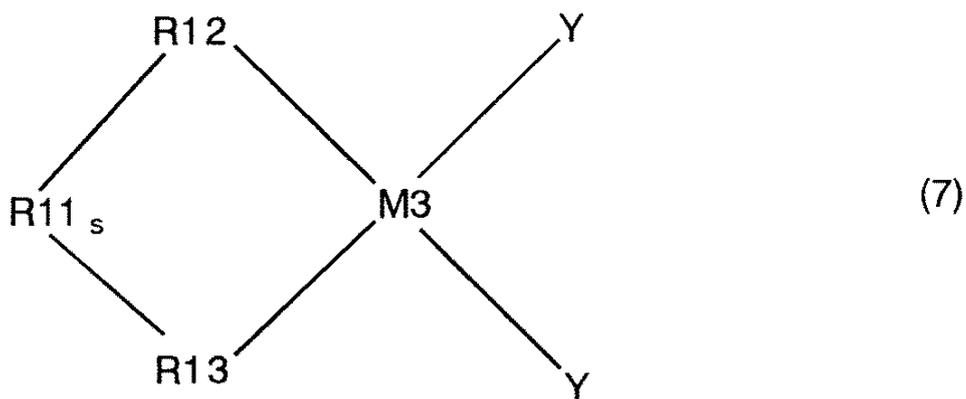
【化6】



10

または下記一般式(7)

【化7】

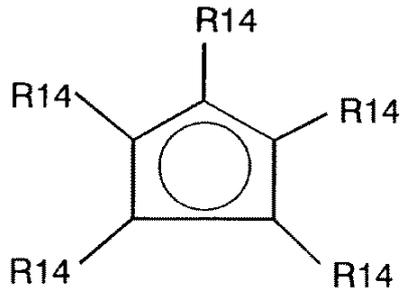


20

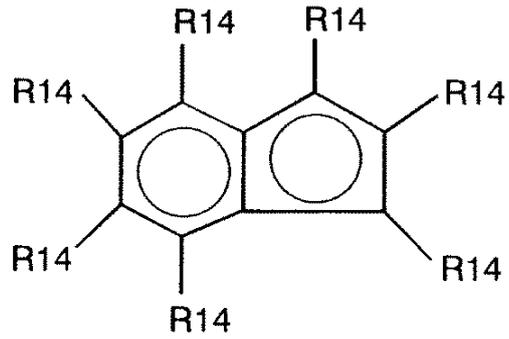
(式中、M3はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Yは各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、R9、R10は各々独立して下記一般式(8)、(9)、(10)または(11)

30

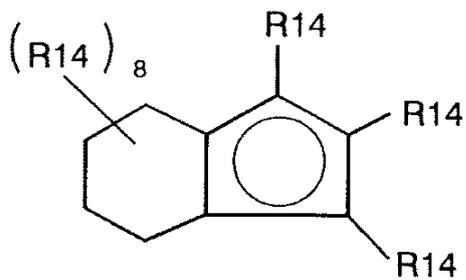
【化 8】



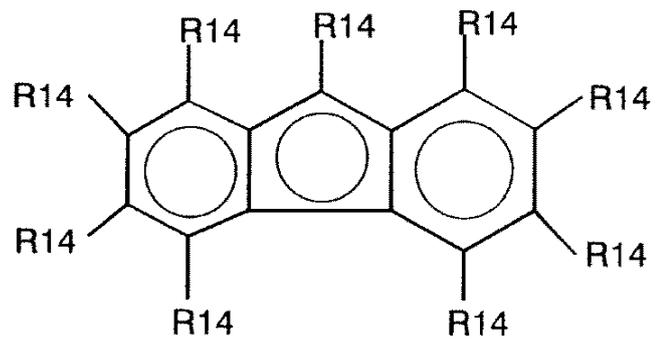
(8)



(9)



(10)



(11)

(式中、R14は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)

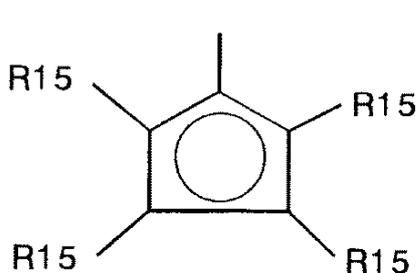
で表される配位子であり、該配位子はM3と一緒にサンドイッチ構造を形成し、R12、R13は各々独立して下記一般式(12)、(13)、(14)または(15)

10

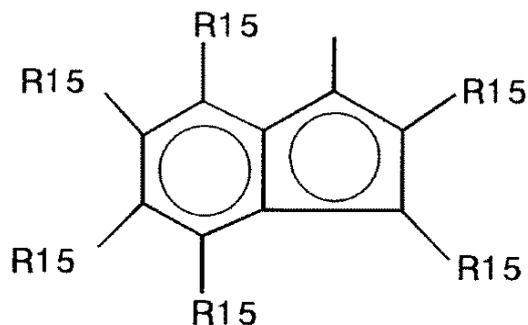
20

30

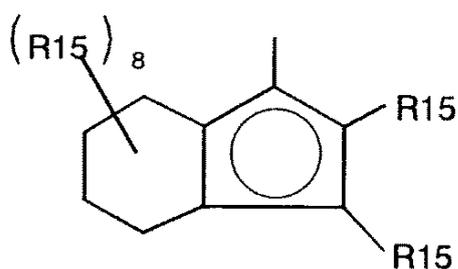
【化 9】



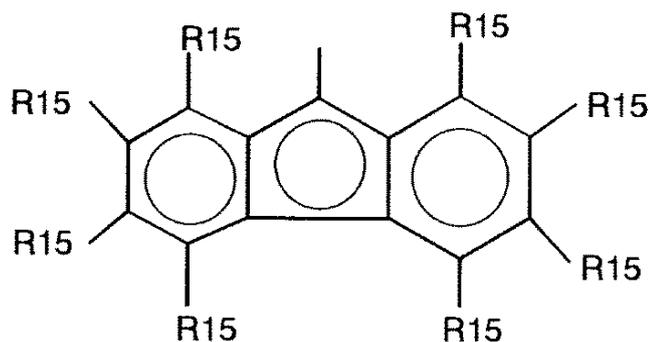
(12)



(13)



(14)



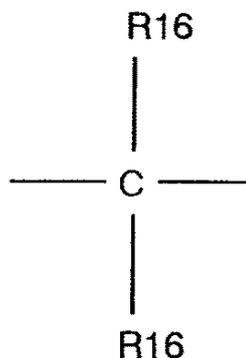
(15)

(式中、R 1 5 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)

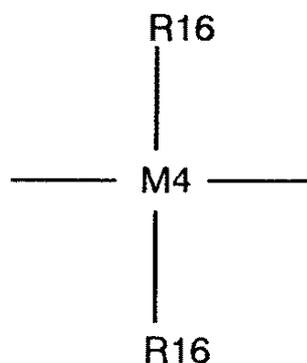
で表される配位子であり、該配位子は M 3 と一緒にサンドイッチ構造を形成し、R 1 1 は

下記一般式 (1 6) または (1 7)

【化 1 0】



(16)



(17)

(式中、R 1 6 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、M 4 は珪素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)

で表され、R 1 2 および R 1 3 を架橋するように作用しており、s は 1 ~ 5 の整数である

10

20

30

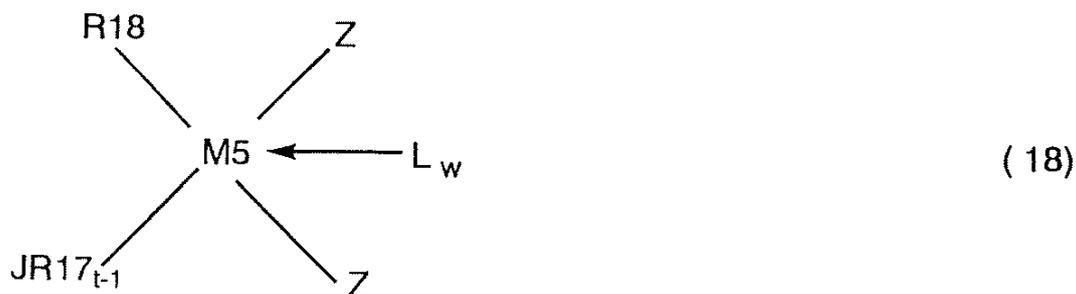
40

50

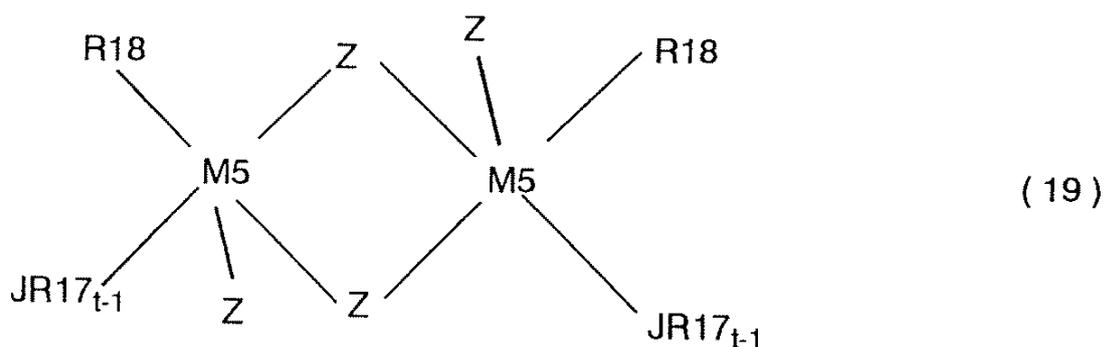
。)

で表される I V b 族の遷移金属化合物、または下記一般式 (1 8)、(1 9)、(2 0)
または (2 1)

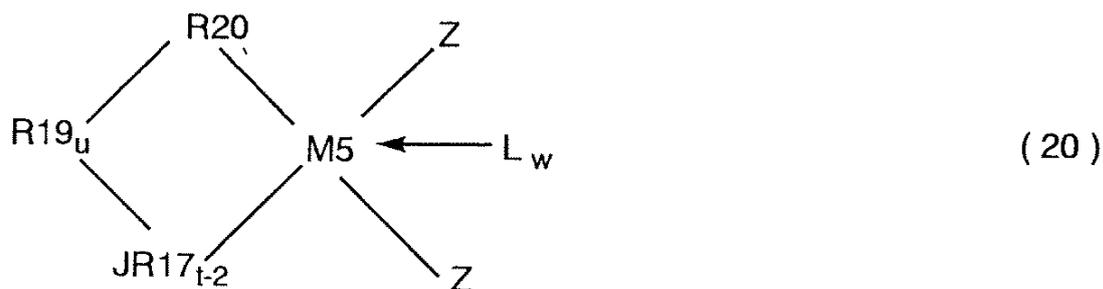
【化 1 1】



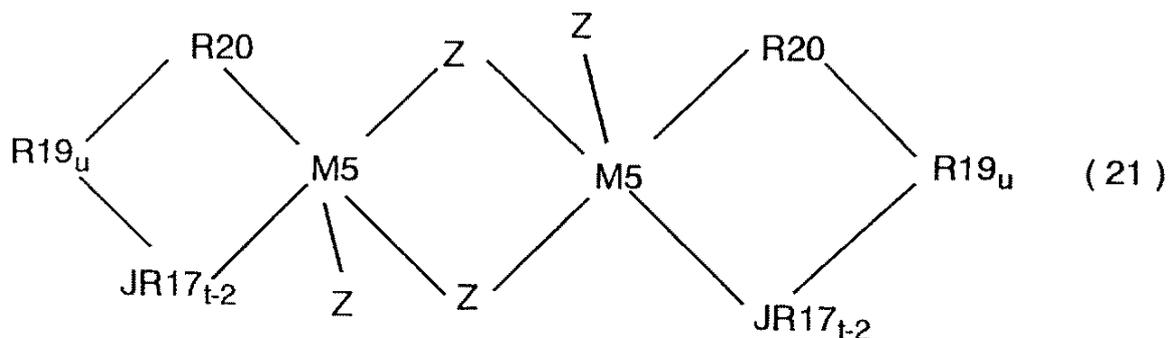
10



20



30



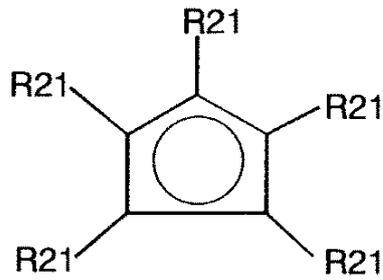
40

(式中、M 5 は各々独立してチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Z は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリアル基、アリアルアルキル基、アルキルアリアル基であり、L はルイス塩基であり、w は 0 ~ 3 であり、J R 1 7 はヘテロ原子配位子であり、J は配位数が 3 である V a 族元素または配位数が 2 である I V a 族の元素であり、R 1 7 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリー

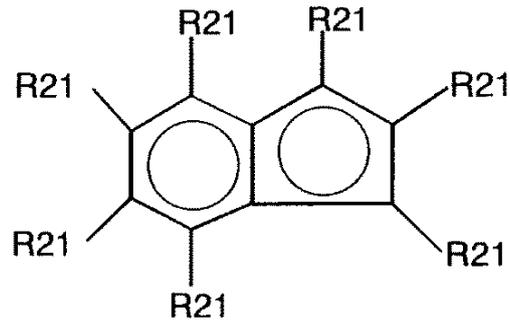
50

ル基，アリールオキシ基，アリールアルキル基，アリールアルコキシ基，アルキルアリー
ル基，アルキルアリールオキシ基であり、 t は元素Jの配位数であり、R 1 8は下記一般
式(22)、(23)、(24)または(25)

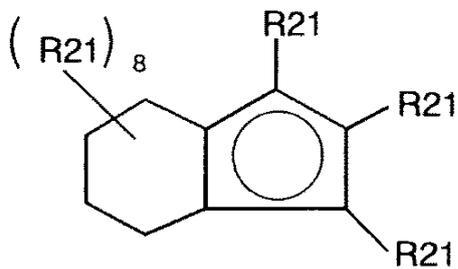
【化12】



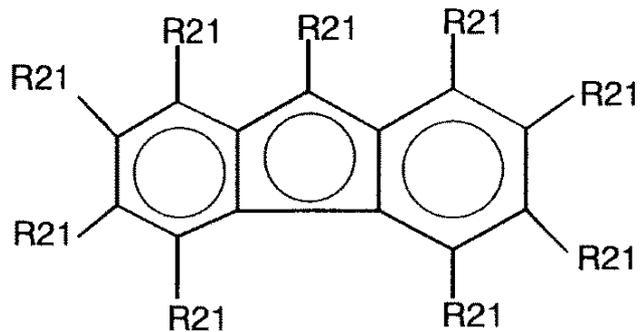
(22)



(23)



(24)



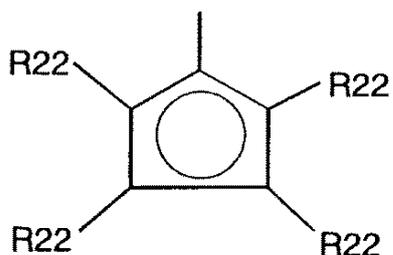
(25)

(式中、R 2 1は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20
のアリール基，アリールアルキル基，アルキルアリール基である。) 30
で表される配位子であり、R 2 0は下記一般式(26)、(27)、(28)または(2
9)

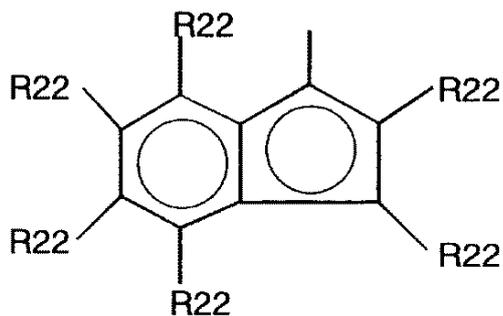
10

20

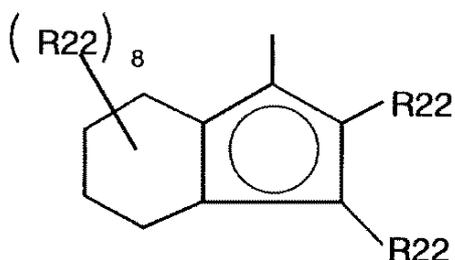
【化 1 3】



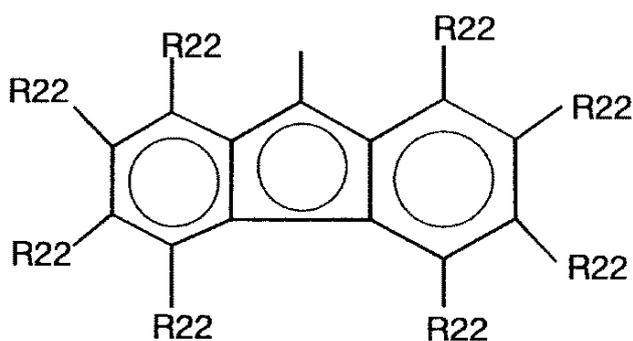
(26)



(27)



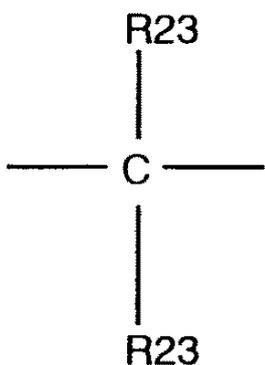
(28)



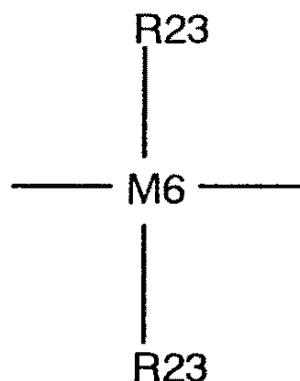
(29)

(式中、R 2 2 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)
で表される配位子であり、R 1 9 は下記一般式 (3 0) または (3 1)

【化 1 4】



(30)



(31)

(式中、R 2 3 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、M 6 は珪素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)
で表され、R 2 0 および J R 1 7 を架橋するように作用しており、u は 1 ~ 5 の整数である。)

10

20

30

40

50

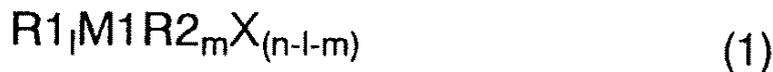
で表される I V b 族の遷移金属化合物

を接触させることにより得られるオレフィン重合体製造用触媒。

【請求項 2】

(a) 一般式 (1)

【化 15】



(式中、M1 は周期表 I a、II a、III a、IV a 族、S n または Z n の元素であり、R1 は各々独立してハロゲン、N、O、P、S、Si を含んでいても良い炭素数 8 以上のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基であり、R2 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、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、X は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アルキルアリールオキシ基、化学式 (2))

【化 16】



(R3 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、水素原子の一部もしくは全部がハロゲンで置換されていても良い。)

で表されるカルボキシル基、または、化学式 (3)

【化 17】

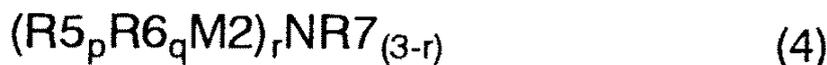


(R4 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、水素原子の一部もしくは全部がハロゲンで置換されていても良い。)

で表されるスルホニル基である。n は M1 の酸化数に等しく、l は 1 ~ n の整数、m は 0 ~ n の整数である。)

で表される有機金属化合物、一般式 (4)

【化 18】



(式中、M2 は周期表 I a、II a、III a、IV a 族、S n または Z n の元素であり、R5 は各々独立してハロゲン、N、O、P、S、Si を含んでいても良い炭素数 8 以上のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基であり、R6、R7 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。p は 1 以上の整数、q は 0 以上の整数であり、(p + q + 1) は M2 の酸化数に等しい。r は 1 ~ 3 の整数である。)

で表されるアミン、または、一般式 (5)

10

20

30

40

【化 1 9】

R8OH

(5)

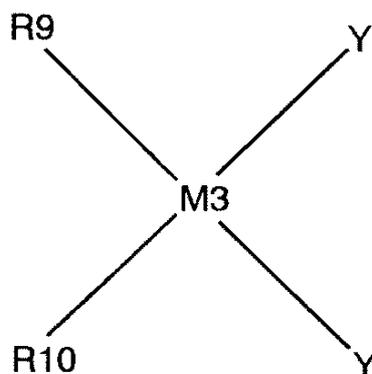
(R 8 は各々独立して、ハロゲン、N、O、P、S、Si を含んでいても良い炭素数 8 以上のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基である。)

で表されるアルコールが化学結合により担持されていることを特徴とする無機酸化物、

(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(c) 下記一般式 (6)

【化 2 0】



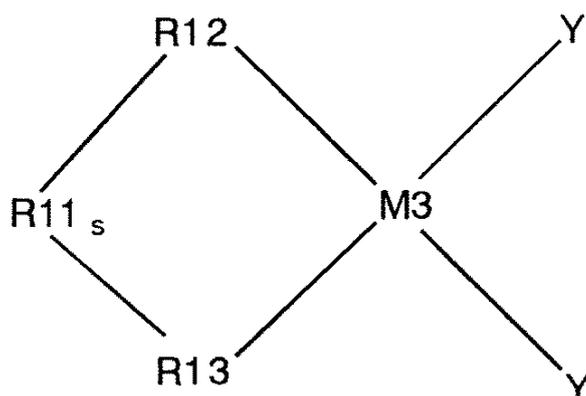
(6)

10

20

または下記一般式 (7)

【化 2 1】



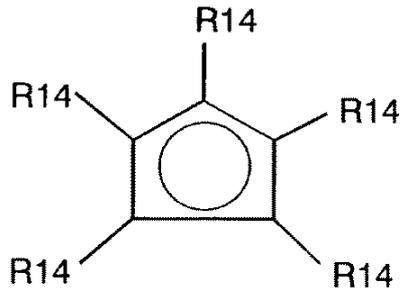
(7)

30

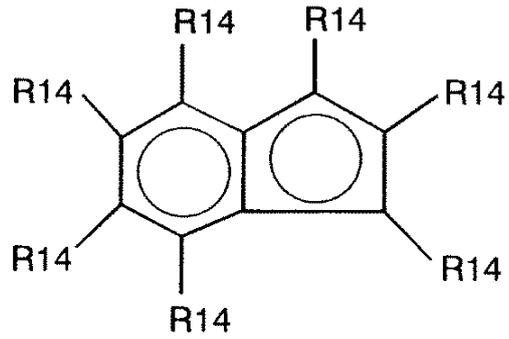
(式中、M 3 はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Y は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、R 9 , R 1 0 は各々独立して下記一般式 (8)、(9)、(1 0) または (1 1)

40

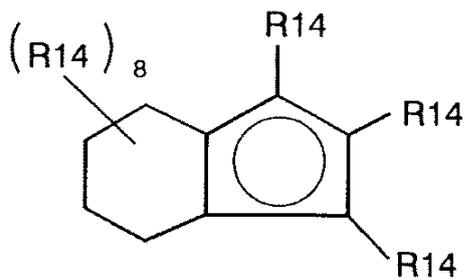
【化 2 2】



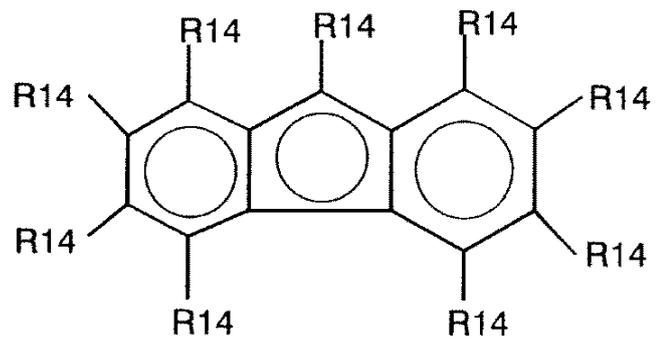
(8)



(9)



(10)



(11)

(式中、R 1 4 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)

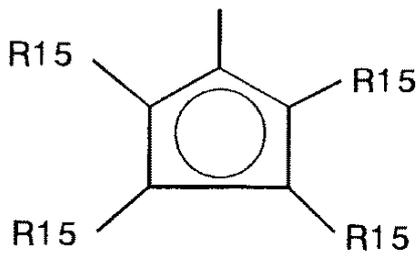
で表される配位子であり、該配位子は M 3 と一緒にサンドイッチ構造を形成し、R 1 2 , R 1 3 は各々独立して下記一般式 (1 2)、(1 3)、(1 4) または (1 5)

10

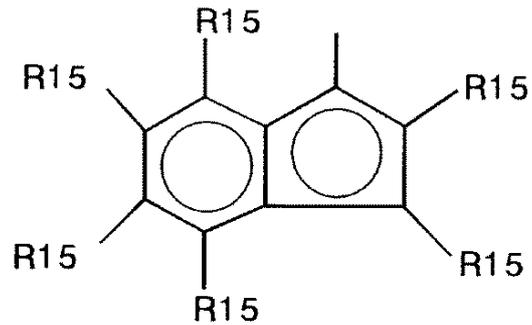
20

30

【化 2 3】

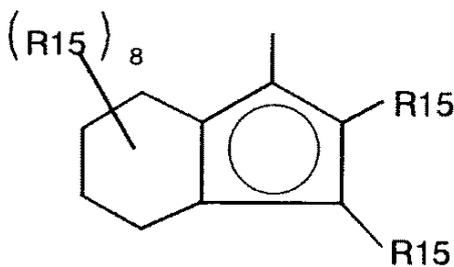


(12)

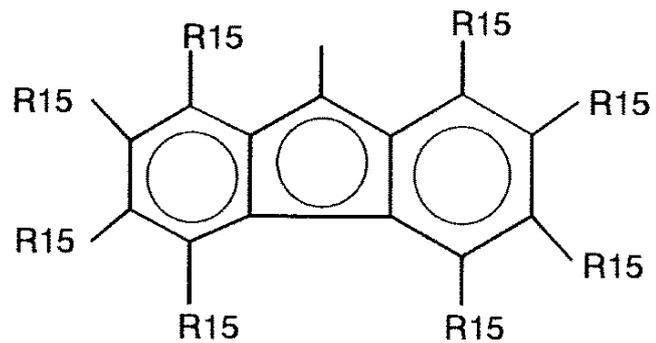


(13)

10



(14)



(15)

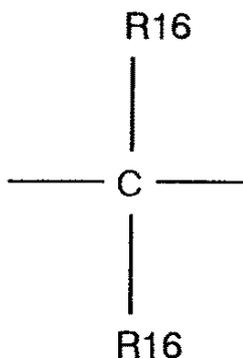
20

(式中、R 1 5 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)

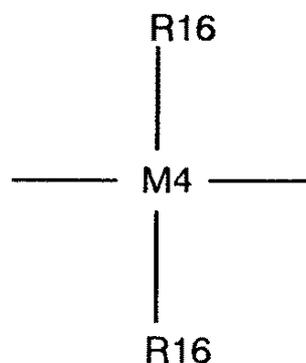
で表される配位子であり、該配位子は M 3 と一緒にサンドイッチ構造を形成し、R 1 1 は

30

【化 2 4】



(16)



(17)

40

(式中、R 1 6 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、M 4 は珪素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)

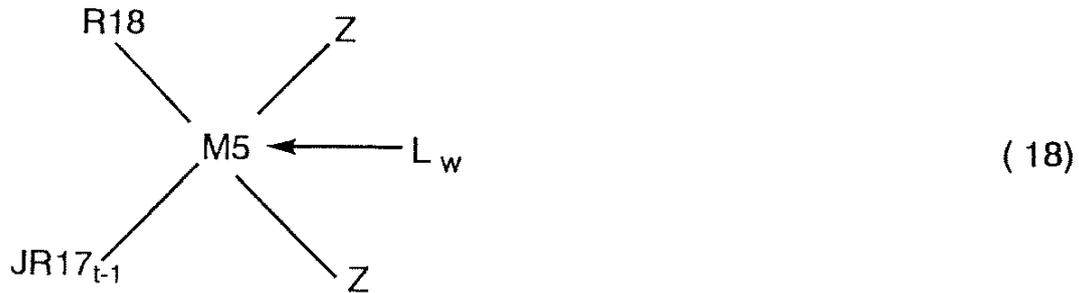
で表され、R 1 2 および R 1 3 を架橋するように作用しており、s は 1 ~ 5 の整数である

50

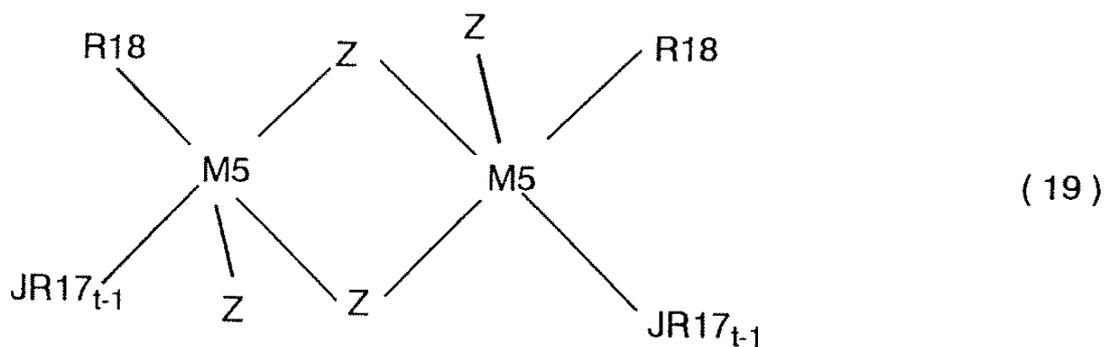
。)

で表される I V b 族の遷移金属化合物、または下記一般式 (1 8)、(1 9)、(2 0)
または (2 1)

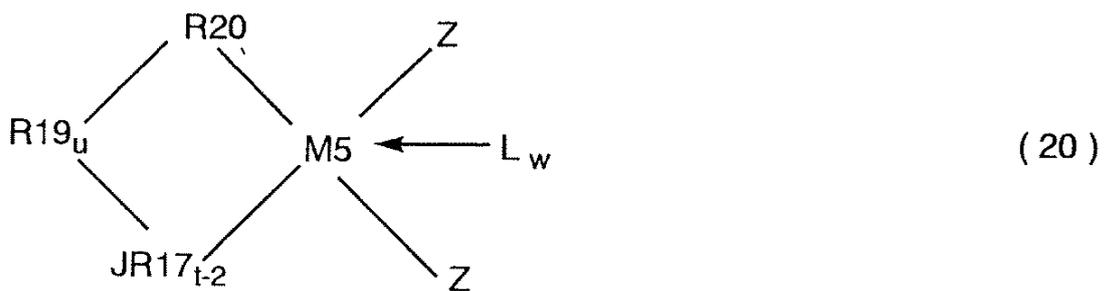
【化 2 5】



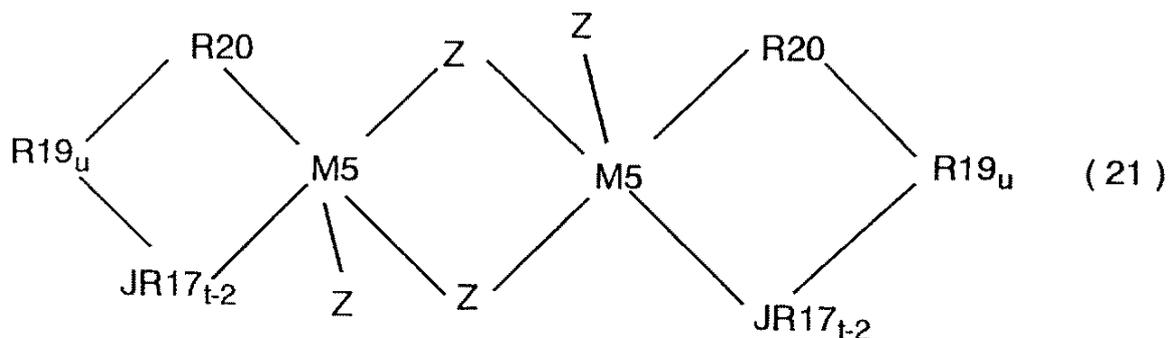
10



20



30



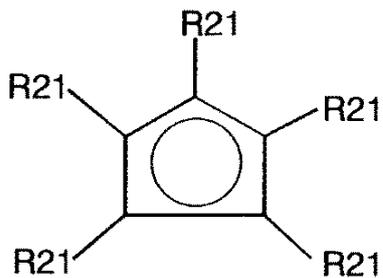
40

(式中、M 5 は各々独立してチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Z は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリアル基、アリアルアルキル基、アルキルアリアル基であり、L はルイス塩基であり、w は 0 ~ 3 であり、J R 1 7 はヘテロ原子配位子であり、J は配位数が 3 である V a 族元素または配位数が 2 である I V a 族の元素であり、R 1 7 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリー

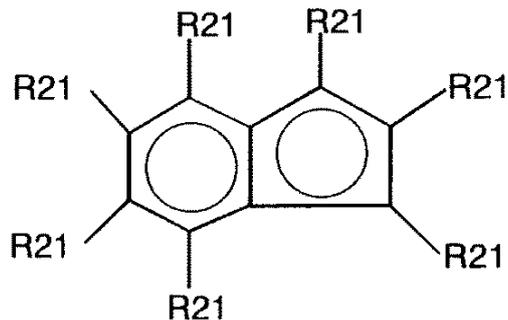
50

ル基，アリーールオキシ基，アリーールアルキル基，アリーールアルコキシ基，アルキルアリーール基，アルキルアリーールオキシ基であり、 t は元素Jの配位数であり、R 1 8は下記一般式(22)、(23)、(24)または(25)

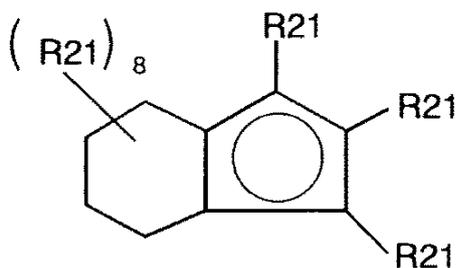
【化26】



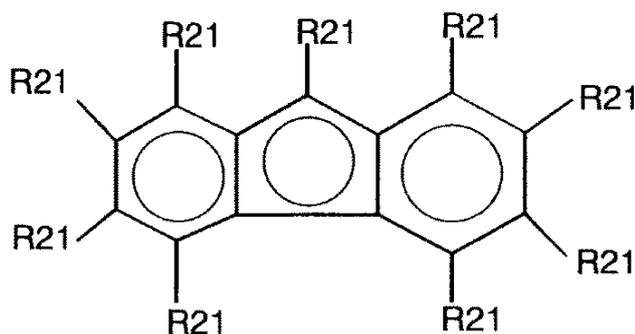
(22)



(23)



(24)



(25)

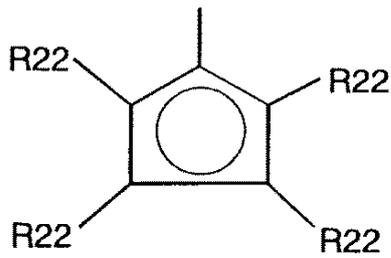
(式中、R 2 1は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリーール基，アリーールアルキル基，アルキルアリーール基である。)で表される配位子であり、R 2 0は下記一般式(26)、(27)、(28)または(29)

10

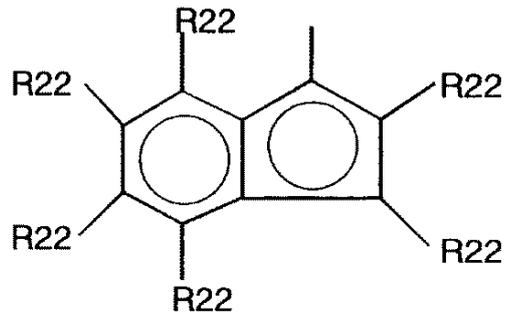
20

30

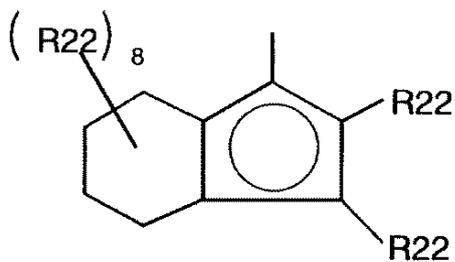
【化 2 7】



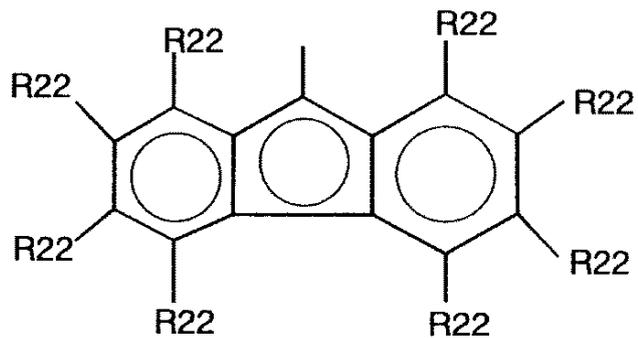
(26)



(27)



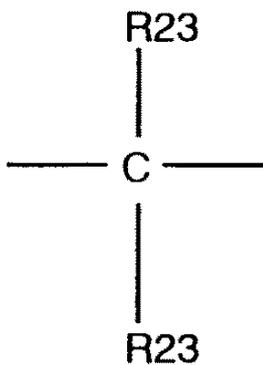
(28)



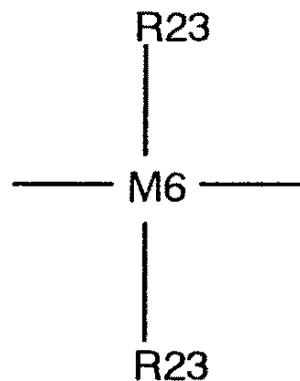
(29)

(式中、R 2 2 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)
で表される配位子であり、R 1 9 は下記一般式 (3 0) または (3 1)

【化 2 8】



(30)



(31)

(式中、R 2 3 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、M 6 は珪素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)
で表され、R 2 0 および J R 1 7 を架橋するように作用しており、u は 1 ~ 5 の整数である。)

10

20

30

40

50

で表される I V b 族の遷移金属化合物、

(d) オレフィン、

(e) 下記一般式 (3 2)

【化 2 9】



(式中、M 7 は周期表 I a、I I a、I I I a 族、S n または Z n の元素であり、R 2 4 は各々独立して水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アルキルアリール基、アルキルアリールオキシ基であり、少なくとも 1 つの R 2 4 は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基または炭素数 6 ~ 2 0 のアリールアルキル基である。x は M 7 の酸化数に等しい。)

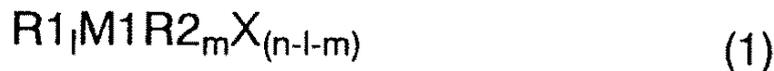
で表される有機金属化合物

を接触させることにより得られるオレフィン重合体製造用触媒。

【請求項 3】

(a) 一般式 (1)

【化 3 0】



(式中、M 1 は周期表 I a、I I a、I I I a、I V a 族、S n または Z n の元素であり、R 1 は各々独立してハロゲン、N、O、P、S、Si を含んでいても良い炭素数 8 以上のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基であり、R 2 は水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、X は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アルキルアリールオキシ基、化学式 (2)

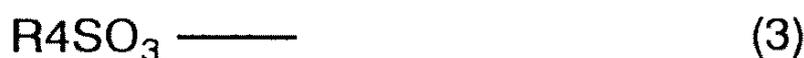
【化 3 1】



(R 3 は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、水素原子の一部もしくは全部がハロゲンで置換されていても良い。)

で表されるカルボキシル基、または、化学式 (3)

【化 3 2】



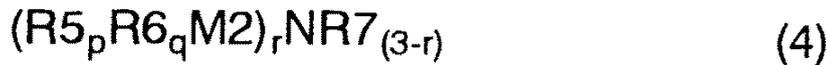
(R 4 は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、水素原子の一部もしくは全部がハロゲンで置換されていても良い。)

で表されるスルホニル基である。n は M 1 の酸化数に等しく、l は 1 ~ n の整数、m は 0

~ n の整数である。)

で表される有機金属化合物、一般式 (4)

【化 3 3】



(式中、M2 は周期表 I a、II a、III a、IV a 族、Sn または Zn の元素であり、R5 は各々独立してハロゲン、N、O、P、S、Si を含んでも良い炭素数 8 以上のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基であり、R6、R7 は各々独立して水

10

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、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。p は 1 以上の整数、q は 0 以上の整数であり、(p + q + 1) は M2 の酸化数に等しい。r は 1 ~ 3 の整数である。)

で表されるアミン、または、一般式 (5)

【化 3 4】



(R8 は各々独立して、ハロゲン、N、O、P、S、Si を含んでも良い炭素数 8 以上のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基である。)

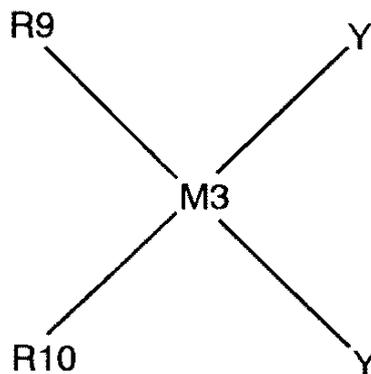
20

で表されるアルコールが化学結合により担持されていることを特徴とする無機酸化物、

(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(c) 下記一般式 (6)

【化 3 5】

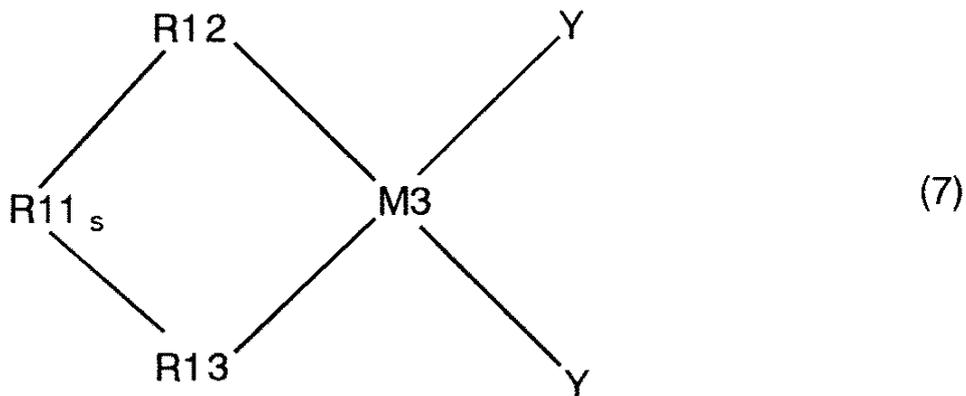


(6)

30

または下記一般式 (7)

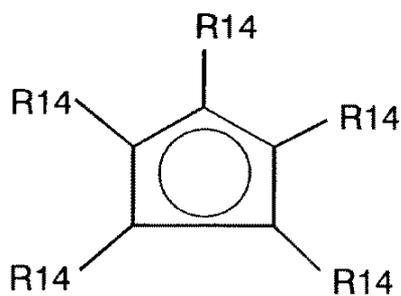
【化 3 6】



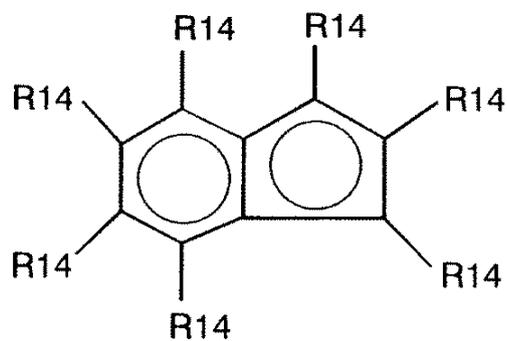
10

(式中、M3はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Yは各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、R9、R10は各々独立して下記一般式(8)、(9)、(10)または(11)

【化 3 7】

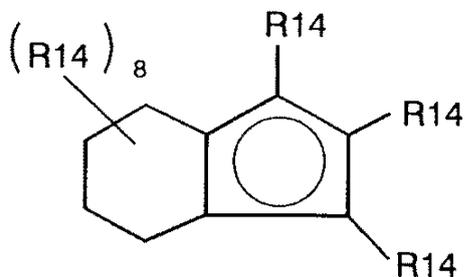


(8)

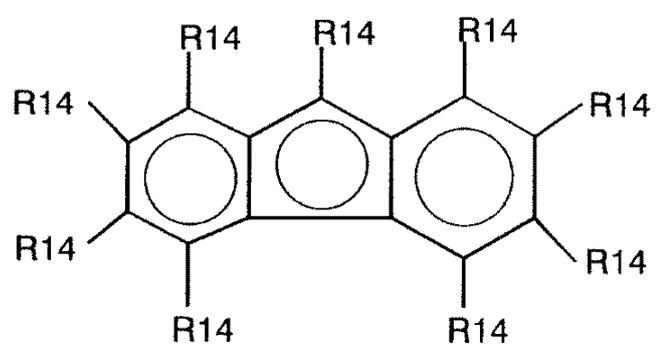


(9)

20



(10)



(11)

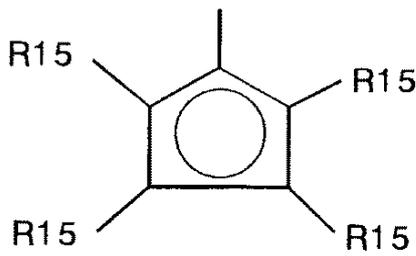
30

40

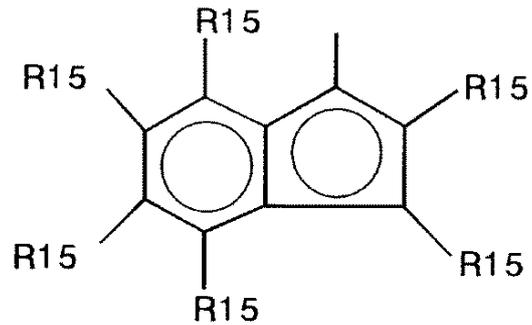
(式中、R14は各々独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)

で表される配位子であり、該配位子はM3と一緒にサンドイッチ構造を形成し、R12、R13は各々独立して下記一般式(12)、(13)、(14)または(15)

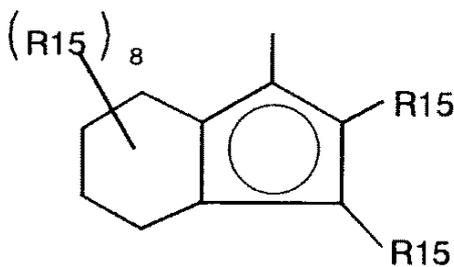
【化38】



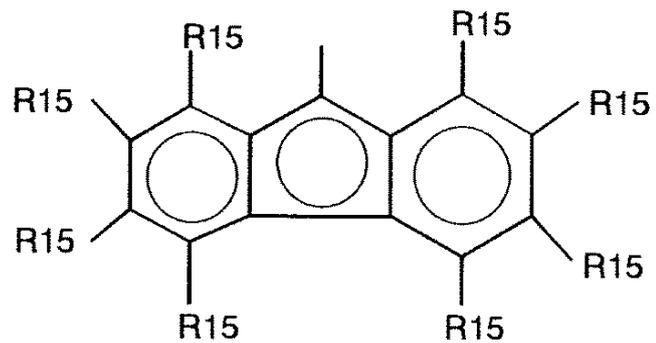
(12)



(13)



(14)



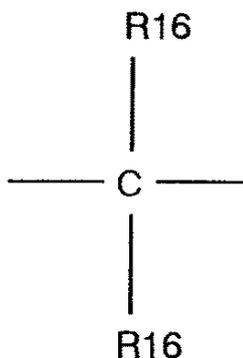
(15)

(式中、R15は各々独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)

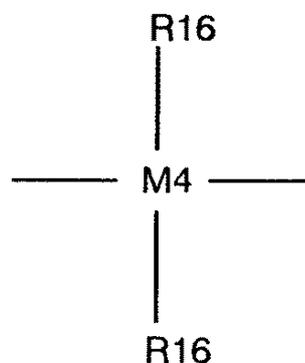
で表される配位子であり、該配位子はM3と一緒にサンドイッチ構造を形成し、R11は

下記一般式(16)または(17)

【化39】



(16)



(17)

(式中、R16は各々独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、M4は珪素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)

で表され、R12およびR13を架橋するように作用しており、sは1~5の整数である

10

20

30

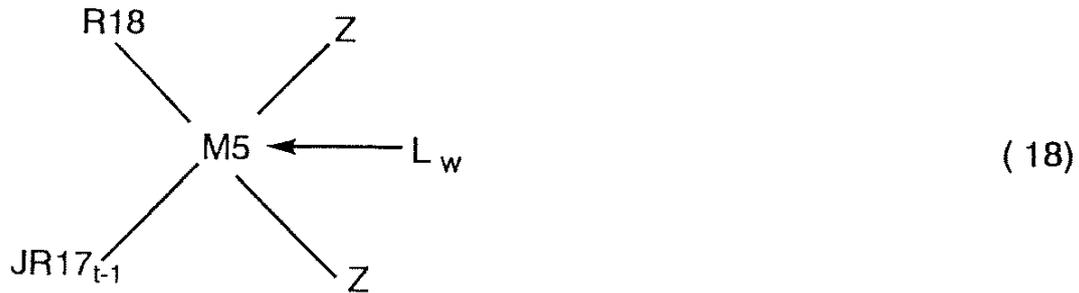
40

50

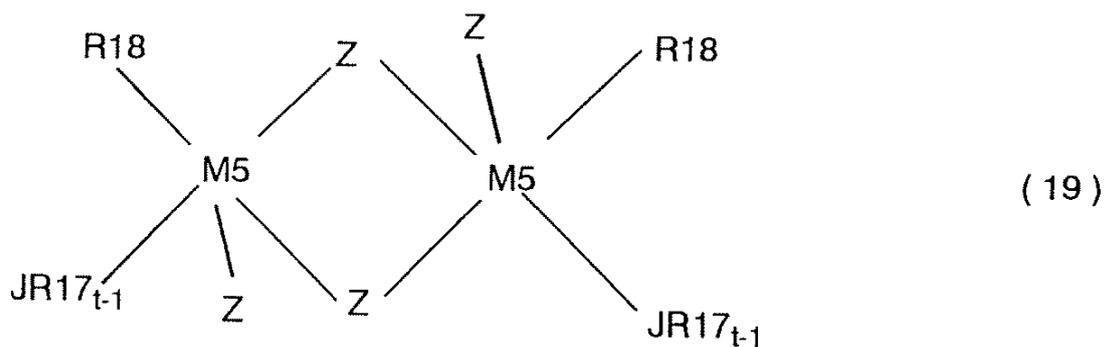
。)

で表される I V b 族の遷移金属化合物、または下記一般式 (1 8)、(1 9)、(2 0)
または (2 1)

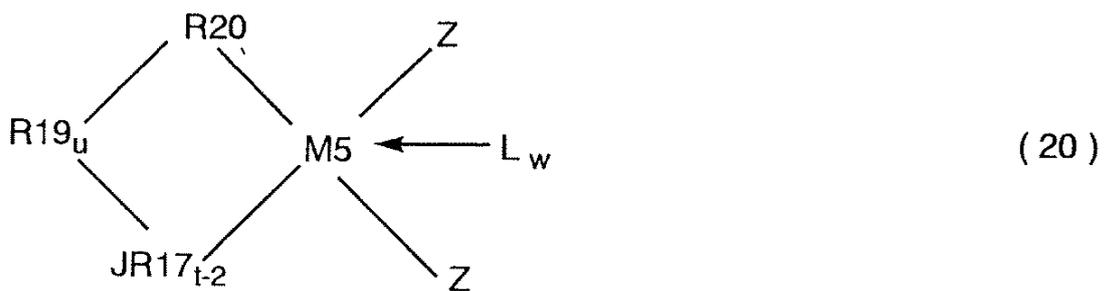
【化 4 0】



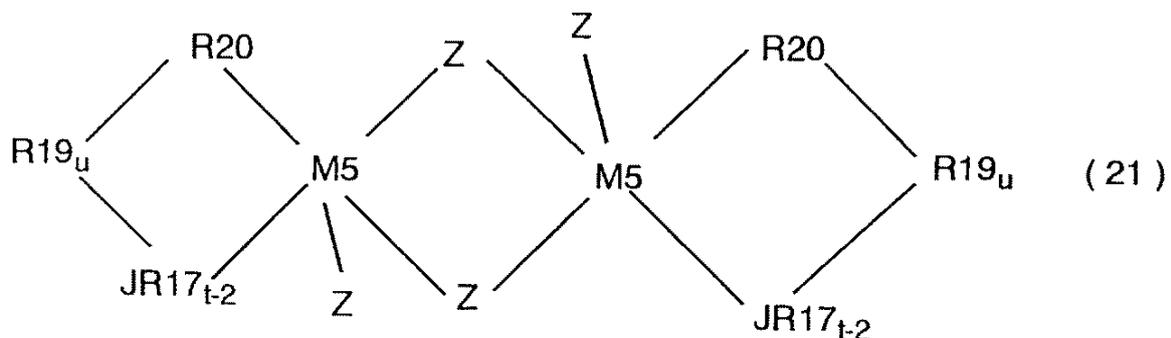
10



20



30



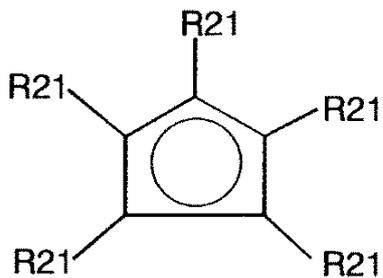
40

(式中、M 5 は各々独立してチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Z は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、L はルイス塩基であり、w は 0 ~ 3 であり、J R 1 7 はヘテロ原子配位子であり、J は配位数が 3 である V a 族元素または配位数が 2 である I V a 族の元素であり、R 1 7 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリー

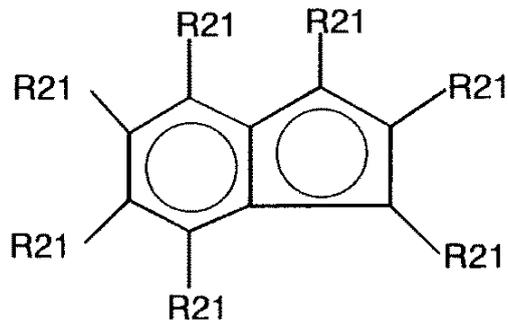
50

ル基，アリーールオキシ基，アリーールアルキル基，アリーールアルコキシ基，アルキルアリー
 ル基，アルキルアリーールオキシ基であり、 t は元素Jの配位数であり、R 1 8は下記一般
 式(22)、(23)、(24)または(25)

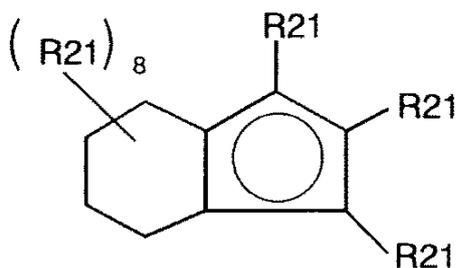
【化41】



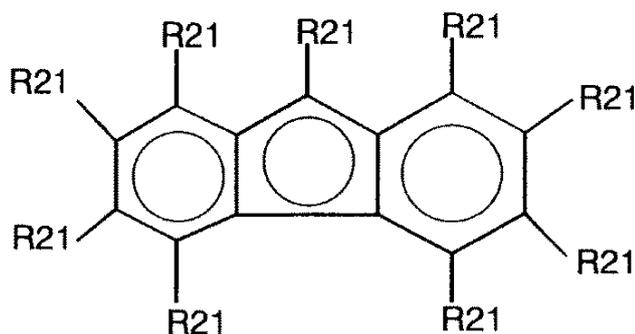
(22)



(23)



(24)



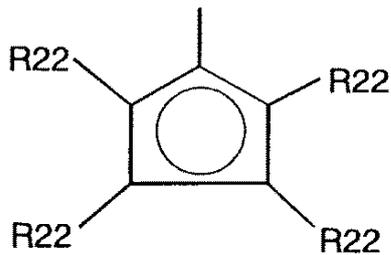
(25)

(式中、R 2 1は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20
 のアリーール基，アリーールアルキル基，アルキルアリーール基である。) 30
 で表される配位子であり、R 2 0は下記一般式(26)、(27)、(28)または(2
 9)

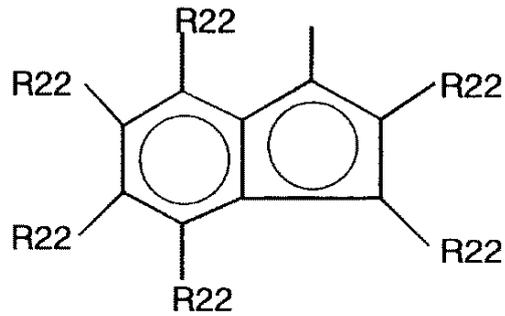
10

20

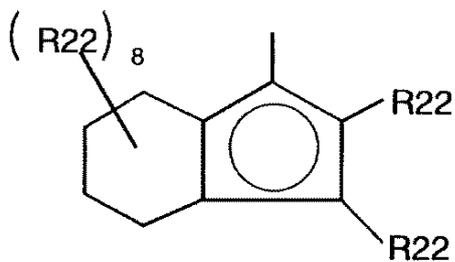
【化42】



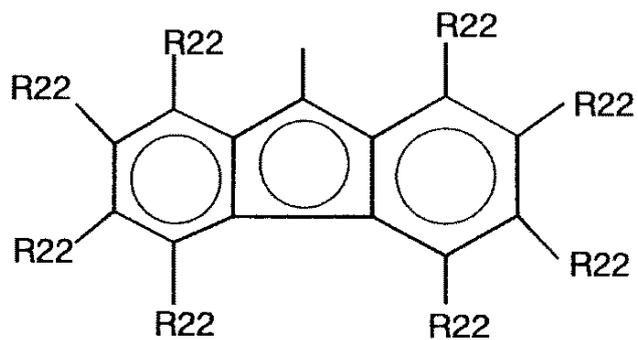
(26)



(27)



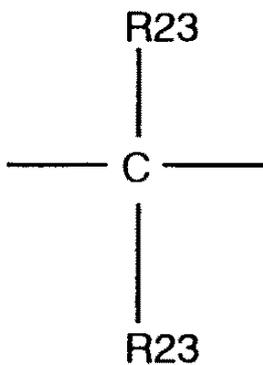
(28)



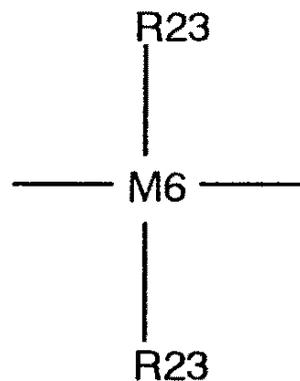
(29)

(式中、R22は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)
で表される配位子であり、R19は下記一般式(30)または(31)

【化43】



(30)



(31)

(式中、R23は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、M6は珪素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)
で表され、R20およびJR17を架橋するように作用しており、uは1～5の整数である。)

10

20

30

40

50

で表される I V b 族の遷移金属化合物

からなる触媒成分にオレフィン (d) を予備重合させることにより形成されたオレフィン予備重合触媒と

(e) 下記一般式 (3 2)

【化 4 4】



(3 2)

(式中、M 7 は周期表 I a、I I a、I I I a 族、S n または Z n の元素であり、R 2 4 は各々独立して水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリアル基、アリアルオキシ基、アリアルアルキル基、アリアルアルコキシ基、アルキルアリアル基、アルキルアリアルオキシ基であり、少なくとも 1 つの R 2 4 は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基または炭素数 6 ~ 2 0 のアリアルアルキル基である。x は M 7 の酸化数に等しい。)

で表される有機金属化合物

を接触させることにより得られるオレフィン重合体製造用触媒。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 に記載のオレフィン重合体製造用触媒の存在下、 - オレフィンまたは環状オレフィンを溶液状態、懸濁状態または気相状態で、 - 6 0 ~ 2 8 0 の温度、0 . 5 ~ 2 0 0 0 b a r の圧力の下で、重合または共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、炭素数 8 以上の炭化水素基を有する化合物を化学結合した無機酸化物、有機アルミニウムオキシ化合物、遷移金属化合物、オレフィン、有機金属化合物からなるオレフィン重合体製造用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィンを製造する方法として、遷移金属化合物および有機金属化合物の組み合わせからなる触媒系を用いることはすでに知られている。また、カミンスキーらによりメタロセンとメチルアルミノオキサンを用いた触媒が、プロピレンを含むオレフィン重合体を製造する際に、高い活性を示すことが特開昭 5 8 - 1 9 3 0 9 号公報などにより公知である。

【0003】

しかし、上記公報で開示されている触媒系においては、重合活性には優れるが、触媒系が反応系に可溶性であるために、溶液重合系を採用することが多く、製造プロセスが限定されるばかりか、工業的に有用な物性を示すポリマーを製造するためには、比較的高価なメチルアルミノオキサンを大量に用いる必要がある。このため、コスト的な問題やポリマー中に大量のアルミニウムが残存する問題等があった。

【0004】

一方、前述の可溶性触媒系をシリカなどの無機酸化物担体に担持させた触媒系が特開昭 6 0 - 3 5 0 0 6 号公報などにより開示されており、さらに、特開昭 6 3 - 1 5 2 6 0 8 号公報にはオレフィンで予備重合した触媒成分を用いることにより気相重合で生成するポリマーの粒子性状を改善できることを開示されている。しかしながら、これらに記載された方法に従ってオレフィンを重合してもメチルアルミノオキサンあたりの重合活性は十分でなかった。

【0005】

10

20

30

40

50

これらを改善する方法として、例えば特開平4-8704号公報、特開平4-11604号公報、特開平4-213305号公報には、少量のメチルアルミノキサンで予備重合せしめた触媒系を用いて気相重合を行うと優れた重合活性で粒子性状が良好な重合体が得られることが開示されている。しかしながら、メチルアルミノキサンの使用量は少ないものの重合活性はいまだに満足すべきものとはいえず、また、予備重合時に反応器壁にスケールが付着するという問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこの課題を解決するためになされたものであり、触媒調製において反応器壁のスケール付着を抑制し、さらに気相重合あるいは懸濁重合において有機アルミニウムオキシ化合物の使用量を低減しつつ、なお優れた重合活性で粒子形状の良好なオレフィン重合体を製造する触媒を提供することにある。

10

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、無機酸化物、有機アルミニウムオキシ化合物、遷移金属化合物、オレフィン、有機金属化合物を接触して得られる触媒において、無機酸化物として炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物を化学結合した無機酸化物を用いることにより、触媒調製において錯体を効率よく担持でき、なおかつ、調製時に問題となる反応器壁のスケールの付着を抑制できることを見出した。さらに、この触媒を用いて、物性、加工性に優れたポリオレフィンを効率よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0008】

すなわち本発明は、(a)ハロゲン、N、O、P、S、Siを含んでも良い炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物が化学結合により担持されていることを特徴とする無機酸化物、(b)有機アルミニウムオキシ化合物、(c)遷移金属化合物を接触させることにより得られるオレフィン重合体製造用触媒、(a)ハロゲン、N、O、P、S、Siを含んでも良い炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物が化学結合により担持されていることを特徴とする無機酸化物、(b)有機アルミニウムオキシ化合物、(c)遷移金属化合物、(d)オレフィン、(e)有機金属化合物を接触させることにより得られるオレフィン重合体製造用触媒、および、(a)ハロゲン、N、O、P、S、Siを含んでも良い炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物が化学結合により担持されていることを特徴とする無機酸化物、(b)有機アルミニウムオキシ化合物、(c)遷移金属化合物からなる触媒成分にオレフィン(d)を予備重合させることにより形成されたオレフィン予備重合触媒と(e)有機金属化合物を接触させることにより得られるオレフィン重合体製造用触媒、さらに、これらのオレフィン重合用触媒の存在下でオレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法である。

30

【0009】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0010】

まず、本発明のオレフィン重合体製造用触媒について説明する。本発明で用いられる無機酸化物(a)は平均粒径が1~300 μm であり、特に10~200 μm の範囲にある微粒子状の多孔質の粒子は触媒調製や重合プロセス時の取扱いが容易であるので好適である。具体的には、シリカ、アルミナ、マグネシア等の典型元素の無機酸化物、チタニア、ジルコニア等の遷移金属元素の無機酸化物およびシリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア等の混合物が用いられる。これらの無機酸化物には通常不純物として、 Na_2O 、 K_2CO_3 、 BaSO_4 等のアルカリ金属やアルカリ土金属の塩類が含まれている。上記の微粒子状の無機酸化物は、これらの不純物を含んだ状態で使用しても良いが、予めこれらの不純物を除去する操作を施した無機酸化物を使用するのが好ましい。このような多孔質の微粒子状の無機酸化物は、その種類および製造方法により性質を異にするが、本発明においては、比表面積が10~1000 m^2/g 、特に50~800 m^2/g 、細孔容積が0.1~3

40

50

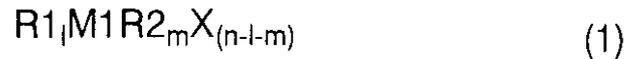
c c / g のものが、遷移金属化合物 (c) 等の触媒成分を多く担持することができ、また、触媒調製や重合時の取扱いの点でも好適である。

【 0 0 1 1 】

これらの無機酸化物と化学結合させる炭素数 8 以上の炭化水素基を有する化合物は、一般式 (1)

【 0 0 1 2 】

【 化 1 6 】



10

【 0 0 1 3 】

(式中、M 1 は周期表 I a、I I a、I I I a、I V a 族、S n または Z n の元素であり、R 1 は各々独立してハロゲン、N、O、P、S、S i を含んでいても良い炭素数 8 以上のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基であり、R 2 は水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、X は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アルキルアリールオキシ基、化学式 (2)

【 0 0 1 4 】

【 化 1 7 】

20



【 0 0 1 5 】

(R 3 は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、水素原子の一部もしくは全部がハロゲンで置換されていても良い。)

で表されるカルボキシル基、または、化学式 (3)

【 0 0 1 6 】

【 化 1 8 】

30



【 0 0 1 7 】

(R 4 は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、水素原子の一部もしくは全部がハロゲンで置換されていても良い。)

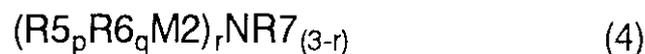
で表されるスルホニル基である。n は M 1 の酸化数に等しく、l は 1 ~ n の整数、m は 0 ~ n の整数である。)

で表される有機金属化合物、一般式 (4)

【 0 0 1 8 】

【 化 1 9 】

40



50

【 0 0 1 9 】

(式中、M₂は周期表I a、II a、III a、IV a族、S_nまたはZ_nの元素であり、R₅は各々独立してハロゲン、N、O、P、S、Siを含んでも良い炭素数8以上のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基であり、R₆、R₇は各々独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。pは1以上の整数、qは0以上の整数であり、(p+q+1)はM₂の酸化数に等しい。rは1~3の整数である。)

で表されるアミン、または、一般式(5)

【 0 0 2 0 】

【化20】

10

R₈OH

(5)

【 0 0 2 1 】

(R₈は各々独立して、ハロゲン、N、O、P、S、Siを含んでも良い炭素数8以上のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基である。)

で表されるアルコールである。

【 0 0 2 2 】

20

これらの具体的な有機金属化合物としては、オクチルリチウム、オクタデシルリチウム、ドコシルリチウム、トリアコンチルリチウム、2-エチルオクチルリチウム、トリオクチルアルミニウム、トリオクタデシルアルミニウム、トリドコシルアルミニウム、トリトリアコンチルアルミニウム、トリ(2-エチルオクチル)アルミニウム、トリオクチルボラン、トリオクタデシルボラン、トリドコシルボラン、トリトリアコンチルボラン、トリ(2-エチルオクチル)ボラン、ジメチルオクチルクロロシラン、ジメチルオクタデシルクロロシラン、ジメチルドコシルクロロシラン、ジメチルトリアコンチルクロロシラン、ジメチル(2-エチルオクチル)クロロシラン、ジメチルオクチルシラン、ジメチルオクタデシルシラン、ジメチルノナコサニルシラン、ジメチルドコシルシラン、ジメチルトリアコンチルシラン、ジメチル(2-エチルオクチル)シラン、ジメチルオクチルメトキシシラン、ジメチルオクタデシルメトキシシラン、ジメチルドコシルメトキシシラン、ジメチルトリアコンチルメトキシシラン、ジメチル(2-エチルオクチル)メトキシシラン、ジメチルオクチルエトキシシラン、ジメチルオクタデシルエトキシシラン、ジメチルドコシルエトキシシラン、ジメチルトリアコンチルエトキシシラン、ジメチル(2-エチルオクチル)エトキシシラン、ジメチルオクチルトリフルオロアセトキシシラン、ジメチルオクタデシルトリフルオロアセトキシシラン、ジメチルドコシルトリフルオロアセトキシシラン、ジメチルトリアコンチルトリフルオロアセトキシシラン、ジメチル(2-エチルオクチル)トリフルオロアセトキシシラン、ジメチルオクチルシリルトリフルオロメタンスルホン酸、ジメチルオクタデシルシリルトリフルオロメタンスルホン酸、ジメチルドコシルシリルトリフルオロメタンスルホン酸、ジメチルトリアコンチルシリルトリフルオロメタンスルホン酸、ジメチル(2-エチルオクチル)シリルトリフルオロメタンスルホン酸、ジフェニルオクチルクロロシラン、ジフェニルオクタデシルクロロシラン、ジフェニルノナコサニルクロロシラン、ジフェニルドコシルクロロシラン、ジフェニルトリアコンチルクロロシラン、ジフェニル(2-エチルオクチル)クロロシラン、オクチルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、ドコシルトリクロロシラン、トリアコンチルトリクロロシラン、(2-エチルオクチル)トリクロロシランが例示され、アミンとしては、1,3-ジオクチル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ジオクタデシル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ジノナコサニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ジドコシル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ジトリアコンチル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3

30

40

50

-ビス(2-エチルオクチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシラザンが例示され、さらに、アルコールとしては、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドコシラノール、1-トリアコンタノールなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

これらの炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物を無機酸化物と化学結合させる方法は特に限定されないが、無機酸化物が不溶で、これらの炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物が可溶性有機溶媒中で懸濁状態にて接触する方法、これらの炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物を気化し、これと無機酸化物を接触させる方法、または実質的に溶媒の無い状況下にてボールミル等で接触させる方法等が例示される。

【0024】

これらの無機酸化物は、炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物との反応の前後で脱水およびOH基量の制御を目的とした加熱温度100~1000、減圧下または気体流通下で加熱処理を施してもよい。

【0025】

また、これらの炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物を化学結合した無機酸化物は、必要に応じて他の触媒成分との接触に先立って、加熱処理と同様の目的で金属化合物を接触させてもよい。ここで用いる金属化合物は特に限定はないが、好ましくは有機金属化合物が用いられる。該無機酸化物を上記の金属化合物と接触させる方法は特に限定されないが、無機酸化物が不溶で、金属化合物が可溶性有機溶媒中で懸濁状態にて接触する方法、または実質的に溶媒の無い状況下にてボールミル等で接触させる方法等が例示される。

【0026】

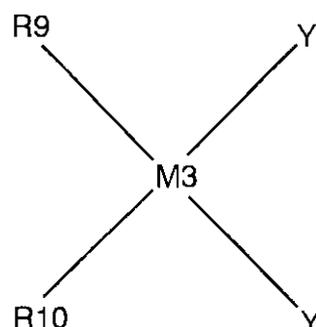
本発明で用いられる上記(b)の有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンまたはアルミノキサンをさらに水で反応させたものであり、2種以上の混合物として使用してもよい。アルミノキサンのアルミニウムの置換基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~6のアルキル基であり、好ましくはメチル基である。また、オリゴマー度は4~60である。この種の化合物の製法は公知であり、例えば、結晶水を含む塩類(硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物等)の炭化水素媒体懸濁液にアルミニウム化合物を添加して反応させる方法を例示することができる。

【0027】

また、本発明において用いられる遷移金属化合物(c)としては、下記一般式(6)、(7)

【0028】

【化21】



【0029】

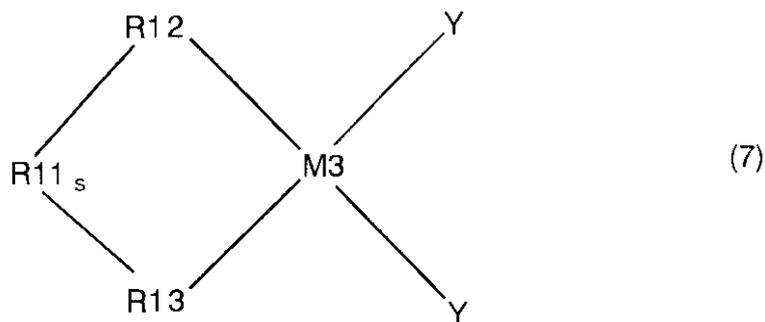
【化22】

10

20

30

40



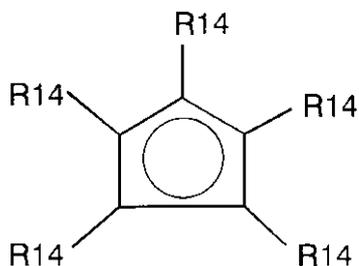
10

【 0 0 3 0 】

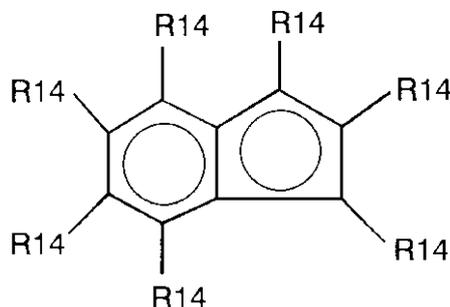
(式中、M3はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Yは各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、R9、R10は各々独立して下記一般式(8)、(9)、(10)または(11)

【 0 0 3 1 】

【化23】

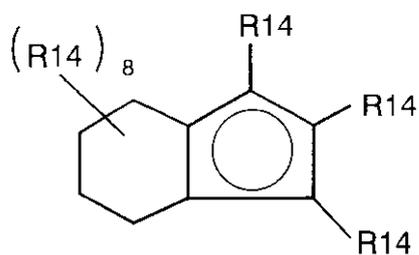


(8)

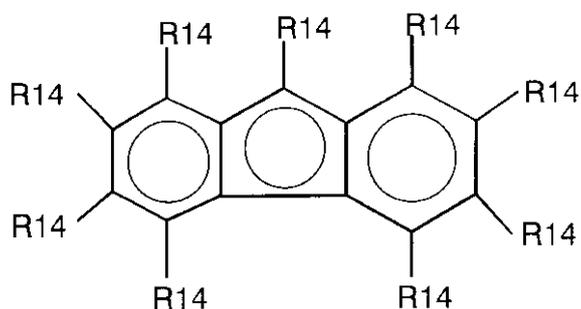


(9)

20



(10)



(11)

30

40

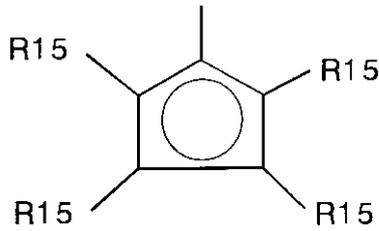
【 0 0 3 2 】

(式中、R14は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)

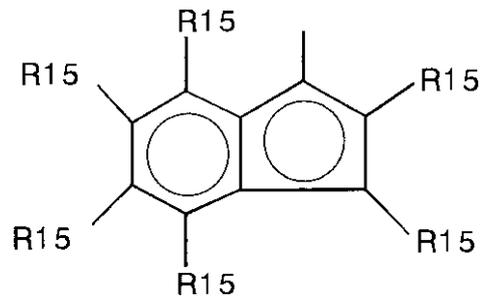
で表される配位子であり、該配位子はM3と一緒にサンドイッチ構造を形成し、R12、R13は各々独立して下記一般式(12)、(13)、(14)または(15)

【 0 0 3 3 】

【化24】

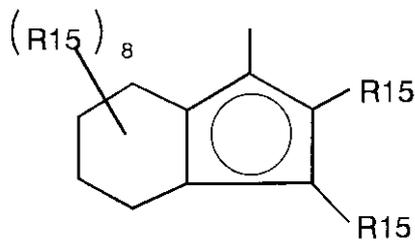


(12)

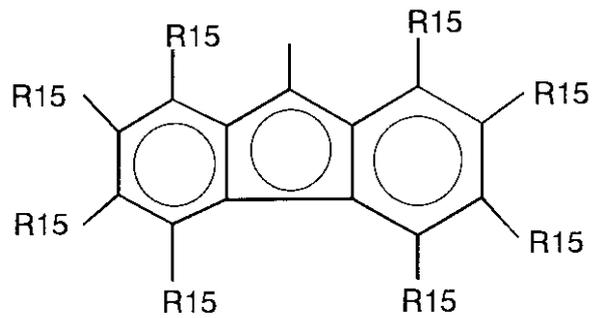


(13)

10



(14)



(15)

20

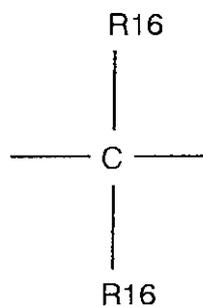
【0034】

(式中、R15は各々独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)

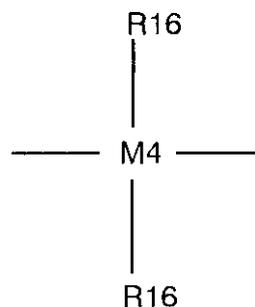
で表される配位子であり、該配位子はM3と一緒にサンドイッチ構造を形成し、R11は下記一般式(16)または(17)

【0035】

【化25】



(16)



(17)

30

40

【0036】

(式中、R16は各々独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、M4は珪素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)

で表され、R12およびR13を架橋するように作用しており、sは1~5の整数である。)

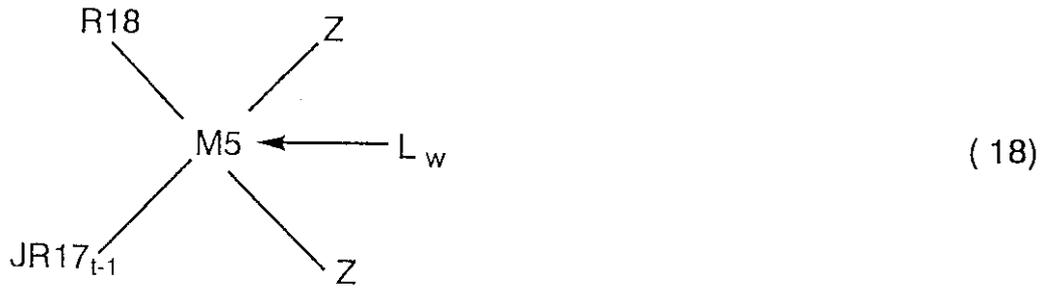
で表されるIVb族の遷移金属化合物、または、下記一般式(18)、(19)、(20)

50

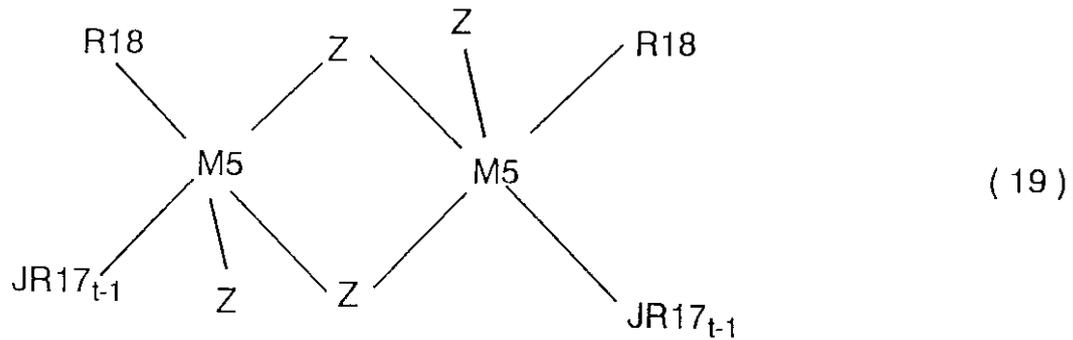
) または (2 1)

【 0 0 3 7 】

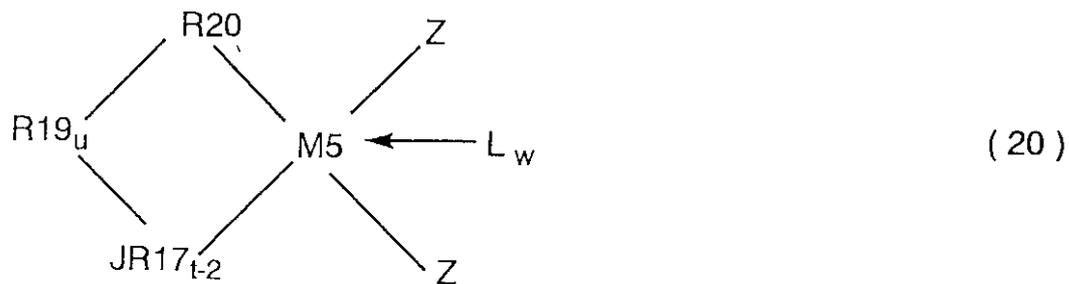
【 化 2 6 】



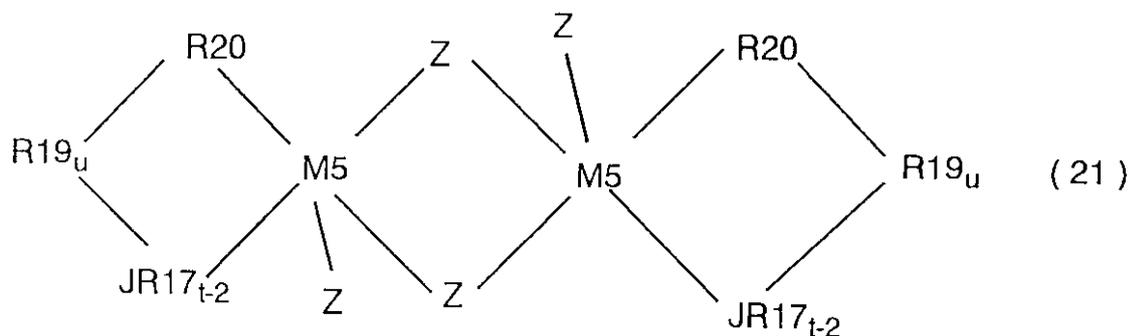
10



20



30



40

【 0 0 3 8 】

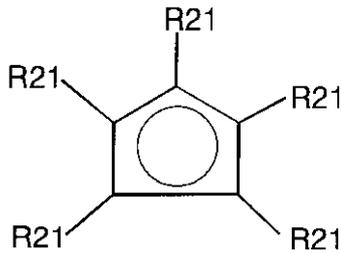
(式中、M 5 は各々独立してチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Z は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、L はルイス塩基であり、w は 0 ~ 3 であり、J R 1 7 はヘテロ原子配位子であり、J は配位数が 3 である V

50

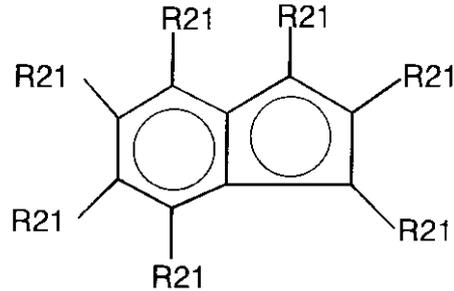
a 族元素または配位数が 2 である I V a 族の元素であり、R 1 7 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アルキルアリール基、アルキルアリールオキシ基であり、t は元素 J の配位数であり、R 1 8 は下記一般式 (2 2)、(2 3)、(2 4) または (2 5)

【 0 0 3 9 】

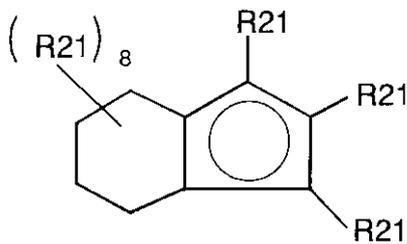
【 化 2 7 】



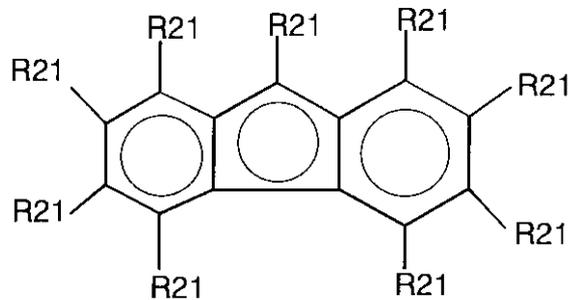
(2 2)



(2 3)



(2 4)



(2 5)

【 0 0 4 0 】

(式中、R 2 1 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)

で表される配位子であり、R 2 0 は下記一般式 (2 6)、(2 7)、(2 8) または (2 9)

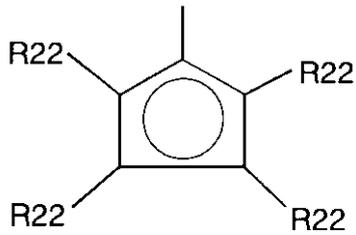
【 0 0 4 1 】

【 化 2 8 】

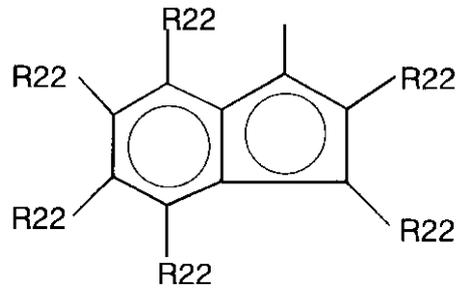
10

20

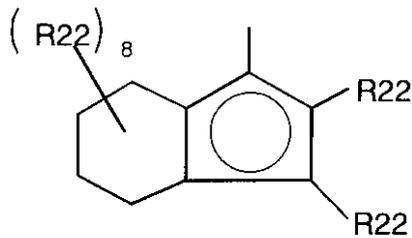
30



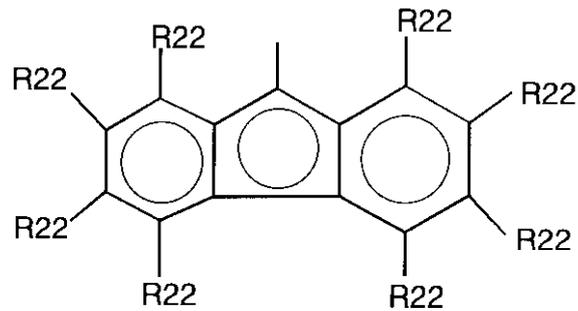
(26)



(27)



(28)



(29)

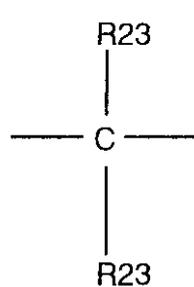
【0042】

(式中、R22は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基である。)

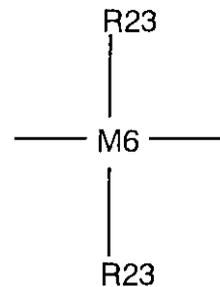
で表される配位子であり、R19は下記一般式(30)または(31)

【0043】

【化29】



(30)



(31)

【0044】

(式中、R23は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、M6は珪素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)

で表され、R20およびJR17を架橋するように作用しており、uは1～5の整数である。)

で表されるIVb族の遷移金属化合物であることが好適である。

【0045】

10

20

30

40

50

前記一般式(6)または(7)で表される化合物としては、例えば、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(インデニル)チタニウムジクロライド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、メチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、メチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロライド、エチレンビス(2-メチル-1-インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジメチル-9-フルオレニル)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル-2,7-ジメチル-9-フルオレニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル-2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロライド、ジメチル

10

20

30

40

50

ウムジクロライド、ジエチルシランジイルピス(インデニル)チタニウムジクロライド、
 ジエチルシランジイルピス(2-メチル-インデニル)チタニウムジクロライド、ジエチ
 ルシランジイルピス(テトラヒドロインデニル)チタニウムジクロライド、ジエチルシラ
 ンジイル(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)チタニウムジクロライド、ジエチ
 ルシランジイル(シクロペンタジエニル-2,7-ジメチル-9-フルオレニル)チタニ
 ウムジクロライド、ジエチルシランジイル(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-t-ブ
 チル-9-フルオレニル)チタニウムジクロライド、ジエチルシランジイルピス(2,4
 ,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジエチルシランジ
 イルピス(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジエチ
 ルシランジイルピス(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジ
 エチルシランジイルピス(4-t-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニ
 ウムジクロライド、ジエチルシランジイルピス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジ
 ルコニウムジクロライド、ジエチルシランジイルピス(インデニル)ジルコニウムジクロ
 ライド、ジエチルシランジイルピス(2-メチル-インデニル)ジルコニウムジクロラ
 イド、ジエチルシランジイルピス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロラ
 イド、ジエチルシランジイル(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)ジルコニウムジク
 ロライド、ジエチルシランジイル(シクロペンタジエニル-2,7-ジメチル-9-フル
 オレニル)ジルコニウムジクロライド、ジエチルシランジイル(シクロペンタジエニル-
 2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジエチルシラ
 ンジイルピス(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド
 、ジエチルシランジイルピス(3-メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロラ
 イド、ジエチルシランジイルピス(4-t-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)ハ
 フニウムジクロライド、ジエチルシランジイルピス(テトラメチルシクロペンタジエニル
)ハフニウムジクロライド、ジエチルシランジイルピス(インデニル)ハフニウムジクロ
 ライド、ジエチルシランジイルピス(2-メチル-インデニル)ハフニウムジクロライド
 、ジエチルシランジイルピス(テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロライド、ジエ
 チルシランジイル(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロライド
 、ジエチルシランジイル(シクロペンタジエニル-2,7-ジメチル-9-フルオレニル
)ハフニウムジクロライド、ジエチルシランジイル(シクロペンタジエニル-2,7-ジ
 -t-ブチル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルピ
 ス(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ジフェニ
 ルシランジイルピス(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド
 、ジフェニルシランジイルピス(3-メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロラ
 イド、ジフェニルシランジイルピス(4-t-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル
)チタニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルピス(テトラメチルシクロペンタジ
 エニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルピス(インデニル)チタニウ
 ムジクロライド、ジフェニルシランジイルピス(2-メチル-インデニル)チタニウムジ
 クロライド、ジフェニルシランジイルピス(テトラヒドロインデニル)チタニウムジク
 ロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)チタニウ
 ムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-2,7-ジメチル-
 9-フルオレニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジ
 エニル-2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)チタニウムジクロライド、ジフェ
 ニルシランジイルピス(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジ
 クロライド、ジフェニルシランジイルピス(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジ
 ルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルピス(3-メチルシクロペンタジエニ
 ル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルピス(4-t-ブチル-2-メ
 チルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルピス(
 テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジ
 イルピス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルピス(2-メ
 チル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルピス(テトラヒ

10

20

30

40

50

ドロインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(4-t-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(インデニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-インデニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル) ハフニウムジクロライド等のジクロル体および上記IVb族遷移金属化合物のジメチル体、ジエチル体、ジヒドロ体、ジフェニル体、ジベンジル体等を例示することができる。

10

【0046】

前記一般式(18)、(19)、(20)または(21)で表される化合物としては、例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ジ-t-ブチルホスフィノチタニウムジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ジ-t-ブチルアミドチタニウムジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-n-ブトキシドチタニウムジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ジ-t-ブチルホスフィノジルコニウムジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ジ-t-ブチルアミドジルコニウムジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-n-ブトキシドジルコニウムジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ジ-t-ブチルホスフィノハフニウムジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ジ-t-ブチルアミドハフニウムジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-n-ブトキシドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル-t-ブチルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイル-t-ブチル-シクロペンタジエニル-t-ブチルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイルトリメチルシリルシクロペンタジエニル-t-ブチルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニルフェニルアミドチタニウムジクロライド、メチルフェニルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル-t-ブチルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル-p-n-ブチルフェニルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル-p-メトキシフェニルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイル-t-ブチルシクロペンタジエニル-2,5-ジ-t-ブチル-フェニルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイルインデニル-t-ブチルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニルシクロヘキシルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイルフルオレニルシクロヘキシルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニルシクロドデシルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル-t-ブチルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル-t-ブチル-シクロペンタジエニル-t-ブチルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルトリメチルシランジイルシクロペンタジエニル-t-ブチルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニルフェニルアミドジルコニウムジクロライド、メチルフェニルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル-t-ブチルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル-p-n

20

30

40

50

- ブチルフェニルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル - p - メトキシフェニルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - t - ブチルシクロペンタジエニル - 2, 5 - ジ - t - ブチル - フェニルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルインデニル - t - ブチルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニルシクロヘキシルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルフルオレニルシクロヘキシルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニルシクロドデシルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル - t - ブチルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - t - ブチル - シクロペンタジエニル - t - ブチルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルトリメチルシリルシクロペンタジエニル - t - ブチルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニルフェニルアミドハフニウムジクロライド、メチルフェニルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル - t - ブチルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル - p - n - ブチルフェニルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル - p - メトキシフェニルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - t - ブチルシクロペンタジエニル - 2, 5 - ジ - t - ブチル - フェニルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルインデニル - t - ブチルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニルシクロヘキシルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルフルオレニルシクロヘキシルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニルシクロドデシルアミドハフニウムジクロライド等のジクロル体および上記 I V b 族遷移金属化合物のジメチル体、ジエチル体、ジヒドロ体、ジフェニル体、ジベンジル体等を例示することができる。

10

20

【0047】

本発明の触媒の構成成分として用いられるオレフィン (d) としては、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、ペンテン - 1、4 - メチル - 1 - ペンテン、ヘキセン - 1、オクテン - 1 等の - オレフィン、ノルボルネン、ノルボルナジエン等の環状オレフィン等が挙げられるが、これら 2 種以上の混合成分を重合することもできる。

【0048】

さらに、本発明において用いられる有機金属化合物 (e) としては、下記一般式 (32)

30

【0049】

【化30】



(32)

【0050】

(式中、M7は周期表 I a、II a、III a 族、Sn または Zn の元素であり、R24 は各々独立して水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基、アリアルオキシ基、アリアルアルキル基、アリアルアルコキシ基、アルキルアリアル基、アルキルアリアルオキシ基であり、少なくとも 1 つの R24 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリアルアルキル基である。x は M7 の酸化数に等しい。)

40

で表される有機金属化合物である。

【0051】

前記一般式 (32) で表される化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ - n - プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリアミルアルミニウ

50

ム、ジメチルアルミニウムエトキサイド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジイソプロピルアルミニウムエトキサイド、ジ-n-プロピルアルミニウムエトキサイド、ジイソブチルアルミニウムエトキサイド、ジ-n-ブチルアルミニウムエトキサイド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-プロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ブチルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムクロライド等を例示することができる。

【0052】

本発明のオレフィン重合触媒において、炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物が化学結合により担持されている無機酸化物(a) 1gに対する遷移金属化合物(c)の量は特に制限はないが、遷移金属原子の量で0.005~1mmol、好ましくは0.05~0.5mmolであり、遷移金属化合物(c)に対する有機アルミニウムオキシ化合物(b)に含まれるAl原子の量は、遷移金属化合物中の遷移金属原子1molに対して10~200molの割合で用いると良好の重合活性が得られ好適である。炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物が化学結合により担持されている無機酸化物(a) 1gに対するオレフィン(d)の量は0.01~100gにおいて良好な重合活性が得られ好適である。また、ここで用いられる有機金属化合物(e)の量は特に限定はない。

【0053】

本発明において触媒成分の接触方法は特に限定はないが、予備重合を行う場合は、炭素数8以上の炭化水素基を有する化合物が化学結合により担持されている無機酸化物(a)、有機アルミニウムオキシ化合物(b)、遷移金属化合物(c)からなる触媒成分にオレフィン(d)を予備重合させることにより形成されたオレフィン予備重合触媒と有機金属化合物(e)を接触させる方法が好ましい。この予備重合でのオレフィン(d)の接触条件は特に限定されないが、無溶媒下または不活性化炭化水素溶媒下で行われる。一般的に、この接触処理は-50~100、好ましくは-20~60、より好ましくは0~50の温度範囲で、常圧下または加圧下にて実施することができ、気相中で処理する場合には流動状況下で、液相中で処理する場合には攪拌下で、十分接触させることが好ましい。予備重合に用いるオレフィンは、単独あるいは2種以上で用いることができ、2種以上予備重合する場合には、逐次あるいは同時に予備重合することができる。

【0054】

以上により本発明のオレフィン重合体製造用触媒が得られるが、これにルイス塩基化合物を添加してもよい。具体的なルイス塩基化合物としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ベンジル、3-メトキシブチルアセタート、2-エチルブチルアセタート、3-エチルヘキシルアセタート、3-メトキシブチルアセタート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソペンチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸イソペンチル、イソ酪酸イソブチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸イソブチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ペンチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル、ケイ皮酸エチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジペンチル、マロン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、トリアセチン等のエステル類、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ペンチルアミン、ジペンチルアミン、トリペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニ

10

20

30

40

50

リン、N,N-ジエチルアニリン、トルイジン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ピロール、ピペリジン、ピリジン、ピコリン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジン、2,6-ジ(t-ブチル)ピリジン、キノリン、イソキノリン等のアミン類、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ペラトロール、1,2-エポキシプロパン、ジオキサン、トリオキサン、フラン、2,5-ジメチルフラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、クラウンエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、ブチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルペンチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、チオフェン、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソペントキシシラン、テトラヘキソキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)シラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ノルボニルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、4-クロロトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、イソペンチルトリブトキシシラン、メチルトリヘキソキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、プロピルエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、イソプロピルメチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、プロピルイソプロピルジメトキシシラン、ブチルメチルジメトキシシラン、ブチルエチルジメトキシシラン、ブチルプロピルジメトキシシラン、ブチルイソプロピルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、イソブチルメチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、sec-ブチルエチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルプロピルジメトキシシラン、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、t-ブチルヘキシルジメトキシシラン、ジイソアミルジメトキシシラン、ヘキシルプロピルジメトキシシラン、デシルメチルジメトキシシラン、ノルボニルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、sec-ブチルメチルジエトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルイソプロポキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、トリメチル-t-ブトキシシラン、トリメチルイソブトキシシラン、トリメチルブトキシシラン、トリメチルペントキシシラン、トリメチルフェノキシシラン等のシリルエーテル類、メチルフォスフィン、エチルフォスフィン、フェニルフォスフィン、ベンジルフォスフィン、ジメチルフォスフィン、ジエチルフォスフィン、ジフェニルフォスフィン、メチルフェニルフォスフィン、トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、トリブチルフォスフィン、エチルベンジルフェニルフォスフィン、エチルベンジルブチルフォスフィン、トリメトキシフォスフィン、ジエチルエトキシフォスフィン等のフォスフィン類、トリフェニルフォスフィンオキシド、ジメチルエトキシフォスフィンオキシド、トリ

10

20

30

40

50

エトキシフォスフィンオキシド等のフォスフィンオキシド類、アクリロニトリル、シクロヘキサジニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ジニトロベンゼン等のニトロ化合物類、アセトンジメチルアセタール、アセトフェノンジメチルアセタール、ベンゾフェノンジメチルアセタール、シクロヘキサノンジメチルアセタール等のアセタール類、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸エチレン等の炭酸エステル類、1-エトキシ-1-(メチルチオ)シクロペンタン等のチオアセタール類、シクロヘキサチオン等のチオケトン類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0055】

ルイス塩基化合物を添加して触媒を得る場合、遷移金属化合物(c)とルイス塩基化合物のmol比は特に限定はないが、好ましくは遷移金属化合物(c)：ルイス塩基化合物のmol比は1：0.01～1：1000の範囲であり、特に好ましくは1：0.1～1：100の範囲である。

10

【0056】

また、触媒の調製に際して、ルイス塩基化合物の添加方法に制限はないが、(a)～(e)を接触させてから、ルイス塩基化合物を加えることが好ましい。本発明においては、さらに前記方法で調製したオレフィン重合体製造用触媒の存在下、 α -オレフィンまたは環状オレフィンを熔融状態、懸濁状態または気相状態で、 $-60 \sim 280$ の温度、 $0.5 \sim 2000$ barの圧力の下で、重合または共重合してポリオレフィンを製造することができる。

20

【0057】

これらのオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン-1、オクテン-1等の α -オレフィン、ノルボルネン、ノルボルナジエン等の環状オレフィン等が挙げられるが、これら2種以上の混合成分を重合することもできる。

【0058】

重合を溶液状態または懸濁状態で実施する場合は、前記方法で得られたオレフィン重合体製造用触媒をそのまま用いるかまたは重合溶媒に希釈して用いられる。重合溶媒としては、一般に用いられる有機溶剤であればいずれでもよく、具体的にはクロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられ、またはオレフィンそれ自身を溶剤として用いることもできる。

30

【0059】

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0060】

重合操作、反応および溶媒精製は、全て不活性ガス雰囲気下で行った。また、反応に用いた溶媒等は、全て予め公知の方法で精製、乾燥、脱酸素を行ったものを用いた。反応に用いた化合物は、公知の方法により合成、同定したものを用いた。なお、実施例に記載の溶解指数(MI)は、ASTM D1238条件Eに準ずる方法にて測定を行った。

40

【0061】

実施例1

[$(C_8H_{17})Me_2SiCl$ によるシリカの処理]

300mlのガラス製容器に、シリカ(200、5時間焼成)3.3gと $(C_8H_{17})Me_2SiCl$ のテトラヒドロフラン溶液(0.24mol/l)70mlを加え、懸濁状にした。この懸濁液を還流下10時間攪拌した。反応終了後、溶媒を除去し、35mlのテトラヒドロフラン溶液で4回洗浄した。

【0062】

[重合]

50

1 lのガラス製電磁攪拌式オートクレーブに、上記の $(C_8H_{17})Me_2SiCl$ で処理したシリカ1.0gとヘキサン30mlを加え、懸濁状にした。そこへメチルアルミノキサンのトルエン溶液 $(2.39mol/l)$ 3.5mlを加え、室温で1時間攪拌した。その後、ピス(インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 $(0.0024mol/l)$ 70mlを加え、室温で1時間攪拌した。次いで、ヘキサン40mlを加え、エチレンを導入し、オートクレーブ内圧が $0.5kg/cm^2G$ となるように連続的にエチレンガスを加えながら30で3時間重合を行った。乾燥後、14gのポリマーが得られた。この際、反応器の器壁および攪拌翼にポリマーの付着は全く見られなかった。

【0063】

実施例2

[重合]

内容積2lのステンレススチール製電磁攪拌式オートクレーブ内を十分窒素で置換し、食塩150gを触媒の分散媒として入れ、内温を75に調節した。次いで、実施例1で重合したポリマー $(2.5\mu mol)$ に相当するジルコニウムを含んでいる)とトリ(i-ブチル)アルミニウム1.5mmolを混合したものをオートクレーブへ挿入した。直ちにエチレンガスを導入し、オートクレーブ内圧が $8kg/cm^2G$ となるように連続的にエチレンガスを加えながら80で30分間重合を行った。重合終了後冷却し、未反応ガスを追い出して生成ポリマーと食塩の混合物を取り出した。この混合物を純水で洗浄し、食塩を溶解した後に乾燥した。その結果、MIが $0.4g/10分$ 、嵩密度 $0.32g/cm^3$ のポリマーが44g得られた。

【0064】

実施例3

[$(C_{18}H_{37})Me_2SiCl$ によるシリカの処理]

実施例1の[$(C_8H_{17})Me_2SiCl$ によるシリカの処理]において、 $(C_8H_{17})Me_2SiCl$ の代わりに $(C_{18}H_{37})Me_2SiCl$ を用いたこと以外、実施例1と同様の方法でシリカを処理した。

【0065】

[予備重合触媒の調製]

実施例1の[重合]において、 $(C_8H_{17})Me_2SiCl$ で処理したシリカの代わりに上記の $(C_{18}H_{37})Me_2SiCl$ で処理したシリカを用いたこと以外、実施例1と同様の方法で重合し、予備重合触媒を調製した。この結果、予備重合触媒のシリカ1gあたり、ジルコニウム $0.165mmol$ 、ポリエチレン16gを含有する予備重合触媒が得られた。この際、反応器の器壁および攪拌翼に予備重合触媒やポリマーの付着は全く見られなかった。

【0066】

[重合]

内容積2lのステンレススチール製電磁攪拌式オートクレーブ内を十分窒素で置換し、食塩150gを触媒の分散媒として入れ、内温を75に調節した。次いで、上記で調製した予備重合触媒(ジルコニウム $2.5\mu mol$ に相当)とトリ(i-ブチル)アルミニウム1.5mmolを混合したものをオートクレーブへ挿入した。直ちにエチレンガスを導入し、オートクレーブ内圧が $8kg/cm^2G$ となるように連続的にエチレンガスを加えながら80で30分間重合を行った。重合終了後冷却し、未反応ガスを追い出して生成ポリマーと食塩の混合物を取り出した。この混合物を純水で洗浄し、食塩を溶解した後に乾燥した。その結果、MIが $0.7g/10分$ 、嵩密度 $0.34g/cm^3$ のポリマーが31g得られた。

【0067】

比較例1

[$(Me_3Si)_2NH$ によるシリカの処理]

実施例1の[$(C_8H_{17})Me_2SiCl$ によるシリカの処理]において、 $(C_8H_{17})Me_2SiCl$ の代わりに $(Me_3Si)_2NH$ を用いたこと以外、実施例1と同様の方法で

10

20

30

40

50

シリカを処理した。

【0068】

[重合]

実施例1の[重合]において、 $(C_8H_{17})Me_2SiCl$ で処理したシリカの代わりに上記の $(Me_3Si)_2NH$ で処理したシリカを用いたこと以外、実施例1と同様の方法で重合を行った。この際、反応器の器壁および攪拌翼にポリマーの付着が見られた。

【0069】

実施例4

[予備重合触媒の調製]

実施例3の[予備重合触媒の調製]において、メチルアルミノキサンのトルエン溶液の使用量を3.5mlから7.0mlに変更した以外、実施例3と同様の方法で触媒を調製した。この結果、予備重合触媒のシリカ1gあたり、ジルコニウム0.094mmol、ポリエチレン12gを含有する予備重合触媒が得られた。この際、反応器の器壁の液面部に若干のポリマーの被膜が見られるだけだった。

【0070】

[重合]

内容積2lのステンレススチール製電磁攪拌式オートクレーブ内を十分窒素で置換し、食塩150gを触媒の分散媒として入れ、内温を75℃に調節した。次いで、上記で調製した予備重合触媒(ジルコニウム2.5μmolに相当)とトリ(i-ブチル)アルミニウム1.5mmolを混合したものをオートクレーブへ挿入した。直ちにエチレンガスを導入し、オートクレーブ内圧が8kg/cm²Gとなるように連続的にエチレンガスを加えながら80℃で30分間重合を行った。重合終了後冷却し、未反応ガスを追い出して生成ポリマーと食塩の混合物を取り出した。この混合物を純水で洗浄し、食塩を溶解した後に乾燥した。その結果、MIが1.1g/10分、嵩密度0.36g/cm³のポリマーが95g得られた。

【0071】

比較例2

[予備重合触媒の調製]

実施例4の[予備重合触媒の調製]において、 $(C_{18}H_{37})Me_2SiCl$ で処理したシリカの代わりに200℃で焼成したのみのシリカを用いたこと以外、実施例4と同様の方法で触媒を調製した。この結果、予備重合触媒のシリカ1gあたり、ジルコニウム0.087mmol、ポリエチレン10gを含有する予備重合触媒が得られた。この際、反応器の器壁、攪拌翼に多量のポリマーの付着が見られた。

【0072】

実施例5

[重合]

内容積2lのステンレススチール製電磁攪拌式オートクレーブ内を十分窒素で置換し、食塩150gを触媒の分散媒として入れ、内温を75℃に調節した。次いで、実施例4で得られた予備重合触媒(ジルコニウム2.5μmolに相当)とトリ(i-ブチル)アルミニウム1.5mmolを混合したものをオートクレーブへ挿入した。直ちにエチレン/ブテン-1の混合ガス(ブテン-1含量13mol%)を導入し、オートクレーブ内圧が8kg/cm²Gとなるように連続的に混合ガスを加えながら80℃で40分間重合を行った。重合終了後冷却し、未反応ガスを追い出して生成ポリマーと食塩の混合物を取り出した。この混合物を純水で洗浄し、食塩を溶解した後に乾燥した。その結果、MIが3.2g/10分、融点125℃、嵩密度0.29g/cm³のポリマーが36g得られた。

【0073】

【発明の効果】

本発明のオレフィン重合体製造用触媒は、触媒調製において、錯体を効率よく担持でき、なおかつ、反応器壁のスケールの付着を抑制できる。さらに、気相重合または懸濁重合において、少量の有機アルミニウムオキシ化合物を用いるのみで、優れた重合活性で粒子形

10

20

30

40

50

状の良好なオレフィン重合体を製造することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭62-124105(JP,A)
特開平08-073532(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08F 4/00- 4/82