

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6598283号
(P6598283)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 4/654 (2006.01) CO8F 4/654
CO8F 2/01 (2006.01) CO8F 2/01
CO8F 10/00 (2006.01) CO8F 10/00 510

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-227767 (P2014-227767)	(73) 特許権者	597021842
(22) 出願日	平成26年11月10日 (2014.11.10)		サンアロマー株式会社
(65) 公開番号	特開2016-89107 (P2016-89107A)		東京都品川区東品川二丁目2番24号
(43) 公開日	平成28年5月23日 (2016.5.23)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成29年11月1日 (2017.11.1)		弁理士 小野 新次郎
前置審査		(74) 代理人	100118902
			弁理士 山本 修
		(74) 代理人	100106208
			弁理士 宮前 徹
		(74) 代理人	100120112
			弁理士 中西 基晴
		(74) 代理人	100112634
			弁理士 松山 美奈子
		(74) 代理人	100129311
			弁理士 新井 規之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α-オレフィン類の重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) マグネシウムと、チタンと、ハロゲンと、内部電子供与体化合物としてのスクシネート系化合物を含む固体触媒、および

(B) トリアルキルアルミニウム

を含み外部電子供与体化合物を含まない触媒を用いたプロピレンの重合体の製造方法であって、

成分(A)と(B)を接触させて前記触媒を調製する工程、ならびに

前記触媒をプロピレンと接触させる工程を備え、

成分(A)と(B)を接触して触媒を調製してから当該触媒をプロピレンと接触させるまでの時間を とするとき、当該 が 3 ~ 180 秒 である、

前記製造方法。

【請求項2】

前記触媒調製工程における各成分を接触させる温度が、3 ~ 30 である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記触媒調製工程における各成分を接触させる温度が、3 ~ 20 である、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

請求項1に記載の製造方法のための反応装置であって、

重合反応器と、当該反応器に前記触媒を導入するための導入装置とを備え、前記導入装置が成分(A)と(B)とを接触させて前記触媒を調製する接触部を備える反応装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 α -オレフィン類の重合方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プロピレン、1-ブテンなどの α -オレフィンを立体規則性触媒の存在下に重合し、結晶性ポリオレフィンを製造する方法は多くの先行技術に開示されている。これらの方法のうち、(a)マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体化合物を必須成分とする固体触媒、(b)有機アルミニウム化合物および(c)電子供与体化合物から形成される触媒の存在下に α -オレフィンを重合することにより高立体規則性の重合体を高い触媒活性で得る方法は先行技術文献(例えば特許文献1~4)に開示されており、かつ工業的規模において採用されている。しかしながら、当該技術分野においてはさらなる高触媒活性の重合技術が求められている。

10

【0003】

特許文献5(特開2013-14725号)は、高触媒活性を達成することを目的として、(a)固体触媒成分、(b)有機アルミニウム化合物、および(c)電子供与体化合物を特定の順番で接触する重合方法が開示されている。具体的に特許文献5には、少量の(b)有機アルミニウム化合物の存在下に(a)固体触媒成分を用いて α -オレフィンを予備重合して予備重合触媒を得、次いで当該予備重合触媒と、(b)有機アルミニウム化合物と(c)電子供与体化合物とを予め接触させて得た接触物とを、 α -オレフィンを重合させる前に接触させてから、 α -オレフィンを重合することを開示する。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第2637076号

【特許文献2】特許第2740503号

【特許文献3】特許第3984304号

【特許文献4】特公平6-23406号

【特許文献5】特開2013-14725号

【特許文献6】国際公開2009/069483号

【特許文献7】国際公開2009/057747号

【特許文献8】特開2005-306910号

【特許文献9】特開2004-131537号

【特許文献10】特表2002-542347号

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

当該分野においてはさらに高い触媒活性で α -オレフィン重合体を製造する方法が望まれている。よって、本発明は、高い触媒活性で α -オレフィン類の重合体を製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

発明者らは、(A)マグネシウム、チタン、ハロゲン、および内部電子供与体化合物としてのスクシネート化合物を含む固体触媒と、(B)有機アルミニウム化合物とを接触させて触媒を調製した時点から、当該触媒を α -オレフィン類と接触させるまでの時間に着目し、当該時間が特定の時間以下である場合に前記課題が解決できることを見出した。

50

すなわち、前記課題は以下の本発明により解決される。

[1] (A) マグネシウムと、チタンと、ハロゲンと、内部電子供与体化合物としてのスクシネート系化合物を含む固体触媒、および

(B) 有機アルミニウム化合物

を含み外部電子供与体化合物を含まない触媒を用いた - オレフィン類の重合体の製造方法であって、

成分 (A) と (B) を接触させて前記触媒を調製する工程、ならびに

前記触媒を - オレフィン類と接触させる工程を備え、

成分 (A) と (B) を接触して触媒を調製してから当該触媒を - オレフィン類と接触させるまでの時間を とするとき、当該 が 1 8 0 秒以下である、

10

前記製造方法。

[2] 前記 が 3 ~ 1 8 0 秒である、[1] に記載の製造方法。

[3] 前記触媒調製工程における各成分を接触させる温度が、3 ~ 3 0 である、[1] または [2] に記載の製造方法。

[4] 前記触媒調製工程における各成分を接触させる温度が、3 ~ 2 0 である、[1] または [2] に記載の製造方法。

[5] 前記 [1] に記載の製造方法のための反応装置であって、

重合反応器と、当該反応器に前記触媒を導入するための導入装置とを備え、

前記導入装置が成分 (A) と (B) とを接触させて前記触媒を調製する接触部を備える反応装置。

20

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明により、高い触媒活性で - オレフィン類の重合体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図 1】本発明の製造方法を示す概要図

【図 2】実施例と参考例の結果を示す図

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明において「X ~ Y」は、XおよびY、すなわち両端の値を含む。本発明において「XまたはY」は、XかYの一方、あるいはXとYの双方を意味する。

30

【 0 0 1 0 】

1. 製造方法

(1)

本発明の製造方法においては、(A) マグネシウム、チタン、ハロゲン、および内部電子供与体化合物としてのスクシネート化合物を含む固体触媒と、(B) 有機アルミニウム化合物とを接触させて前記触媒を調製してから - オレフィン類と接触させるまでの時間を とするとき、当該 が 1 8 0 秒以下である。本発明の製造方法の概要を図 1 に示す。

【 0 0 1 1 】

40

成分 (A) および (B) を接触させる工程は、公知のとおり実施できる。例えば、配管、金属容器、攪拌機付き金属容器等を使用して両者を接触させることができる。成分 (A) と成分 (B) の配合比は、成分 (A) 中に含まれる Ti 原子 1 mol に対し、成分 (B) が 3 0 ~ 3 0 0 0 mol であることが好ましいが、用いる成分 (B) の種類によっても変わり得る。通常、両者を接触する温度の上限は 5 0 以下が好ましく、4 0 以下がより好ましく、3 0 以下がさらに好ましく、2 8 以下がよりさらに好ましい。下限は 3 以上が好ましく、1 0 以上がより好ましく、1 3 以上がさらに好ましい。温度が高すぎると触媒が劣化しやすくなり、温度が低すぎると冷却のためのコストが嵩む。接触は不活性溶媒中で行うこともできる。不活性溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンエチルベンゼンなどの炭化水素化

50

合物が挙げられる。

【0012】

この接触により本発明で使用する触媒を速やかに調製できる。スケールが大きい場合などは、すべての原料が触媒に転化されない場合もあるが、一部でも触媒が生成した時点が触媒が調製された時点という。よって、触媒が調製された時点は、成分(A)と(B)とが接触を開始した時点でもある。この時点を便宜上 0 とする。

【0013】

次いで、この触媒を - オレフィン類と接触させる。接触させる工程は公知のとおり実施できる。例えば、反応器内に仕込まれた - オレフィン類中に当該触媒を滴下することで両者を接触できる。この - オレフィン類との接触開始時点とを便宜上 1 とする。この時点から - オレフィン類の重合が可能となる。

10

【0014】

前記 は触媒が調製されてから使用されるまでの時間であり、 1 - 0 で定義される。すなわち は「触媒の未使用時間」である。触媒を容器内で調製する場合、 はその滞留時間で調整できる。触媒を配管内で調整する場合、 は管の長さや太さを変えることにより調整できる。

【0015】

本発明においては当該 を 180 秒以下とする。このように を短くすることで触媒の活性を高く維持することができる。この観点から、 の上限は 100 秒以下が好ましく、50 秒以下がより好ましい。また、 の下限は 0 秒以上でもよい。 が 0 秒であるとは、触媒の調製と、触媒と - オレフィン類との接触が同時に起こることである。例えば、反応器内に - オレフィン類と、成分(B)を仕込んでおき、これに成分(A)を滴下すること等により = 0 秒を達成できる。しかしながら、 の下限は 3 秒以上が好ましく、5 秒以上がより好ましい。

20

【0016】

従来の技術においては という概念自体が存在しなかった。さらに、従来は内部電子供与体化合物としてスクシネート系化合物を用いる場合には外部電子供与体化合物を併用することが一般的であった。本発明では外部電子供与体化合物を用いない触媒系においてという概念を見出し、 を特定の時間内にすることで高活性を達成することに成功した。この機構は明らかではなく限定されないが、 が長くなると成分(A)中のチタンが成分(B)有機アルミニウム化合物等によって過還元されやすくなり活性が低下するためではないかと推察される。また、本発明では外部電子供与体化合物を用いないため低コストで製造でき、外部電子供与体を使用する場合に比較して活性も上がるのでコスト的により優位となるという利点がある。さらに、外部電子供与体化合物を用いた場合に比較して立体規則性は低いが、フィルム、シートの分野では透明性、成形加工性、耐衝撃性等を改善するために低立体規則性の重合体が好ましい場合があるので、本発明は当該分野に有効に使用される。

30

【0017】

(2) 各成分

1) 成分(A)

40

固体触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体化合物を必須成分として含有する。この固体触媒成分については、多くの先行技術文献が、その製造方法を提示している。具体的には、この固体触媒成分は、マグネシウム化合物とチタン化合物ならびに電子供与体化合物を相互接触させることにより得られる。例えば、次の方法が知られている。

(1) マグネシウム化合物もしくはマグネシウム化合物と電子供与体化合物との錯化合物を電子供与体化合物または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理するかまたは予備処理せずに得た固体と、反応条件下に液相をなすチタン化合物とを、反応させる方法(前記錯化合物は、電子供与体化合物、粉碎助剤等の存在下または不存在下で粉碎して用いてもよいし粉碎せずに用いてもよい)、

50

(2) マグネシウム化合物の液状物と、液状のチタン化合物を電子供与体化合物の存在下または不存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる方法、

(3) 固体状のマグネシウム化合物と液状のチタン化合物および電子供与体化合物と反応させる方法、

(4) 上記(2)や(3)で得られるものに、さらにチタン化合物を反応させる方法、

(5) 上記(1)や(2)や(3)で得られるものにさらに電子供与体化合物およびチタン化合物を反応させる方法、

(6) マグネシウム化合物またはマグネシウム化合物と電子供与体化合物との錯化合物を、電子供与体化合物、およびチタン化合物の存在下に粉碎し、電子供与体化合物または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理するかまたは予備処理せずに得た固体を、ハロゲンもしくはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法(前記粉碎は、粉碎助剤等の存在下で行ってもよい)、

(7) 前記(1)~(5)で得られる化合物を、ハロゲンもしくはハロゲン化合物、または芳香族炭化水素で処理する方法。

【0018】

成分(A)の調製に用いられるチタン化合物として、一般式： $Ti(OR)_g X_{4-g}$ で表される4価のチタン化合物が好適である。式中、Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 < g < 4$ である。チタン化合物として、より具体的には $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O_n-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(Oisoc_4H_9)Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O_n-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O_n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O_n-C_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。これらの中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、特にテトラハロゲン化チタンであり、より特に好ましいものは、四塩化チタンである。

【0019】

成分(A)の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、マグネシウム-炭素結合やマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムヒドライドなどが挙げられる。これらのマグネシウム化合物は、例えば有機アルミニウム等との錯化合物の形で用いることもでき、また、液状であっても固体状であってもよい。さらに好適なマグネシウム化合物として、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。

【0020】

成分(A)の調製に用いられる電子供与体化合物は、一般には「内部電子供与体」と称される。本発明では内部電子供与体としてスクシネート系化合物を用いる。スクシネート

10

20

30

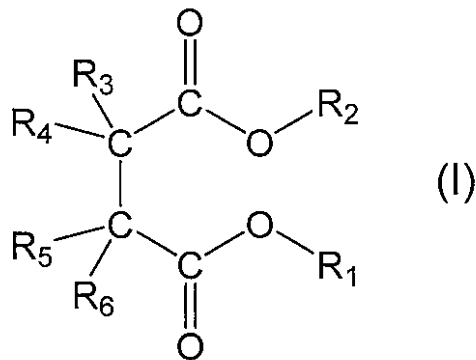
40

50

系化合物とはコハク酸のジエステルまたはコハク酸誘導体のジエステルである。以下、スクシネート系化合物について詳しく説明する。本発明で好ましく使用されるスクシネート系化合物は、以下の式(I)で表される。

【0021】

【化1】



10

【0022】

式中、基 R_1 及び R_2 は、互いに同一か又は異なり、場合によってはヘテロ原子を含む、 $C1 \sim C20$ の線状又は分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリール基であり；基 $R_3 \sim R_6$ は、互いに同一か又は異なり、水素、或いは場合によってはヘテロ原子を含む、 $C1 \sim C20$ の線状又は分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリール基であり、同じ炭素原子または異なる炭素原子に結合している基 $R_3 \sim R_6$ は一緒に結合して環を形成してもよい。

20

R_1 及び R_2 は、好ましくは、 $C1 \sim C8$ のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、及びアルキルアリール基である。 R_1 及び R_2 が第1級アルキル、特に分岐第1級アルキルから選択される化合物が特に好ましい。好適な R_1 及び R_2 基の例は、 $C2 \sim C8$ のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、イソブチル、ネオペンチル、2-エチルヘキシルである。エチル、イソブチル、及びネオペンチルが特に好ましい。

30

【0023】

式(I)によって示される化合物の好ましい群の1つは、 $R_3 \sim R_5$ が水素であり、 R_6 が、3~10個の炭素原子を有する、分岐アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、及びアルキルアリール基であるものである。このような単置換スクシネート化合物の好ましい具体例は、ジエチル-*sec*-ブチルスクシネート、ジエチルテキシルスクシネート、ジエチルシクロプロピルスクシネート、ジエチルノルボニルスクシネート、ジエチルペリヒドロスクシネート、ジエチルトリメチルシリルスクシネート、ジエチルメトキシスクシネート、ジエチル-*p*-メトキシフェニルスクシネート、ジエチル-*p*-クロロフェニルスクシネート、ジエチルフェニルスクシネート、ジエチルシクロヘキシルスクシネート、ジエチルベンジルスクシネート、ジエチルシクロヘキシルメチルスクシネート、ジエチル-*t*-ブチルスクシネート、ジエチルイソブチルスクシネート、ジエチルイソプロピルスクシネート、ジエチルネオペンチルスクシネート、ジエチルイソペンチルスクシネート、ジエチル(1-トリフルオロメチルエチル)スクシネート、ジエチルフルオレニルスクシネート、1-(エトキシカルボジイソブチルフェニルスクシネート、ジイソブチル-*sec*-ブチルスクシネート、ジイソブチルテキシルスクシネート、ジイソブチルシクロプロピルスクシネート、ジイソブチルノルボニルスクシネート、ジイソブチルペリヒドロスクシネート、ジイソブチルトリメチルシリルスクシネート、ジイソブチルメトキシスクシネート、ジイソブチル-*p*-メトキシフェニルスクシネート、ジイソブチル-*p*-クロロフェニルスクシネート、ジイソブチルシクロヘキシルスクシネート、ジイソブチルベンジルスクシネート、ジイソブチルシクロヘキシルメチルスクシネート、ジイ

40

50

ソブチル - t - ブチルスクシネート、ジイソブチルイソブチルスクシネート、ジイソブチルイソプロピルスクシネート、ジイソブチルネオペンチルスクシネート、ジイソブチルイソペンチルスクシネート、ジイソブチル(1 - トリフルオロメチルエチル)スクシネート、ジイソブチルフルオレニルスクシネート、ジネオペンチル - s e c - ブチルスクシネート、ジネオペンチルテキシルスクシネート、ジネオペンチルシクロプロピルスクシネート、ジネオペンチルノルボニルスクシネート、ジネオペンチルペリヒドロスクシネート、ジネオペンチルトリメチルシリルスクシネート、ジネオペンチルメトキシスクシネート、ジネオペンチル - p - メトキシフェニルスクシネート、ジネオペンチル - p - クロロフェニルスクシネート、ジネオペンチルフェニルスクシネート、ジネオペンチルシクロヘキシルスクシネート、ジネオペンチルベンジルスクシネート、ジネオペンチルシクロヘキシルメチルスクシネート、ジネオペンチル - t - ブチルスクシネート、ジネオペンチルイソブチルスクシネート、ジネオペンチルイソプロピルスクシネート、ジネオペンチルネオペンチルスクシネート、ジネオペンチルイソペンチルスクシネート、ジネオペンチル(1 - トリフルオロメチルエチル)スクシネート、ジネオペンチルフルオレニルスクシネートである。

10

【0024】

式(I)の範囲内の化合物の他の好ましい群は、 $R_3 \sim R_6$ からの少なくとも2つの基が、水素とは異なり、場合によってはヘテロ原子を含む、C1 ~ C20の線状又は分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリール基から選択されるものである。水素とは異なる2つの基が同じ炭素原子に結合している化合物が特に好ましい。具体的には、 R_3 及び R_4 が水素とは異なる基であり、 R_5 及び R_6 が水素原子である化合物である。このような二置換スクシネートの好ましい具体例は、ジエチル - 2, 2 - ジメチルスクシネート、ジエチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 - ベンジル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロヘキシルメチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジエチル - 2, 2 - ジイソブチルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロヘキシル - 2 - エチルスクシネート、ジエチル - 2 - イソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 - テトラデシル - 2 - エチルスクシネート、ジエチル - 2 - イソブチル - 2 - エチルスクシネート、ジエチル - 2 - (1 - トリフルオロメチルエチル) - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 - イソペンチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジエチル - 2 - フェニル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジイソブチル - 2, 2 - ジメチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - ベンジル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロヘキシルメチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジイソブチル - 2, 2 - ジイソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロヘキシル - 2 - エチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - テトラデシル - 2 - エチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソブチル - 2 - エチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - (1 - トリフルオロメチルエチル) - 2 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソペンチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - フェニル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 2 - ジメチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - ベンジル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - シクロヘキシルメチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 2 - ジイソブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - シクロヘキシル - 2 - エチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - イソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - テトラデシル - 2 - エチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - イソブチル - 2 - エチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - (1 - トリフルオロメチルエチル) - 2 - メチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - イソペンチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - フェニル - 2 - n - ブチルスクシネートである。

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

更に、水素とは異なる少なくとも2つの基が異なる炭素原子に結合している化合物も特に好ましい。具体的にはR₃及びR₅が水素と異なる基である化合物である。この場合、R₄及びR₆は水素原子であってもよいし水素とは異なる基であってもよいが、いずれか一方が水素原子であること(3置換スクシネート)が好ましい。このような化合物の好ましい具体例は、ジエチル-2,3-ビス(トリメチルシリル)スクシネート、ジエチル-2,2-sec-ブチル-3-メチルスクシネート、ジエチル-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)-3-メチルスクシネート、ジエチル-2,3-ビス(2-エチルブチル)スクシネート、ジエチル-2,3-ジエチル-2-イソプロピルスクシネート、ジエチル-2,3-ジイソプロピル-2-メチルスクシネート、ジエチル-2,3-ジシクロヘキシル-2-メチルジエチル-2,3-ジベンジルスクシネート、ジエチル-2,3-ジイソプロピルスクシネート、ジエチル-2,3-ビス(シクロヘキシルメチル)スクシネート、ジエチル-2,3-ジ-t-ブチルスクシネート、ジエチル-2,3-ジイソブチルスクシネート、ジエチル-2,3-ジネオペンチルスクシネート、ジエチル-2,3-ジイソペンチルスクシネート、ジエチル-2,3-(1-トリフルオロメチルエチル)スクシネート、ジエチル-2,3-テトラデシルスクシネート、ジエチル-2,3-フルオレニルスクシネート、ジエチル-2-イソプロピル-3-イソブチルスクシネート、ジエチル-2-tert-ブチル-3-イソプロピルスクシネート、ジエチル-2-イソプロピル-3-シクロヘキシルスクシネート、ジエチル-2-イソペンチル-3-シクロヘキシルスクシネート、ジエチル-2-テトラデシル-3-シクロヘキシルメチルスクシネート、ジエチル-2-シクロヘキシル-3-シクロペンチルスクシネート、ジイソブチル-2,3-ジエチル-2-イソプロピルスクシネート、ジイソブチル-2,3-ジイソプロピル-2-メチルスクシネート、ジイソブチル-2,3-ジシクロヘキシル-2-メチルスクシネート、ジイソブチル-2,3-ジベンジルスクシネート、ジイソブチル-2,3-ジイソプロピルスクシネート、ジイソブチル-2,3-ビス(シクロヘキシルメチル)スクシネート、ジイソブチル-2,3-ジ-t-ブチルスクシネート、ジイソブチル-2,3-ジイソブチルスクシネート、ジイソブチル-2,3-ジネオペンチルスクシネート、ジイソブチル-2,3-(1-トリフルオロメチルエチル)スクシネート、ジイソブチル-2,3-テトラデシルスクシネート、ジイソブチル-2,3-フルオレニルスクシネート、ジイソブチル-2-イソプロピル-3-イソブチルスクシネート、ジイソブチル-2-tert-ブチル-3-イソプロピルスクシネート、ジイソブチル-2-イソプロピル-3-シクロヘキシルスクシネート、ジイソブチル-2-イソペン

10

20

30

40

50

チル - 3 - シクロヘキシルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - テトラデシル - 3 - シクロヘキシルメチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - シクロヘキシル - 3 シクロペンチルスクシネートである。

【 0 0 2 6 】

式 (I) の化合物のうち、基 $R_3 \sim R_6$ のうちのいくつかと一緒に結合して環を形成している化合物も好ましく用いることができる。このような化合物として特許文献 10 に挙げられている化合物、例えば、1 - (エトキシカルボニル) - 1 - (エトキシアセチル) - 2 , 6 - ジメチルシクロヘキサン、1 - (エトキシカルボニル) - 1 - (エトキシアセチル) - 2 , 5 - ジメチルシクロペンタン、1 - (エトキシカルボニル) - 1 - (エトキシアセチルメチル) - 2 - メチルシクロヘキサン、1 - (エトキシカルボニル) - 1 - (エトキシ (シクロヘキシル) アセチル) シクロヘキサンを挙げることができる。他には、例えば特許文献 6 に開示されているような環状スクシネート化合物も好適に用いることができる。他の環状スクシネート化合物の例としては、特許文献 7 に開示されている化合物も好ましい。

10

【 0 0 2 7 】

式 (I) の化合物のうち、基 $R_3 \sim R_6$ がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子は窒素およびリン原子を含む第 15 族原子あるいは酸素およびイオウ原子を含む第 16 族原子であることが好ましい。基 $R_3 \sim R_6$ が第 15 族原子を含む化合物としては、特許文献 8 に開示される化合物が挙げられる。一方、基 $R_3 \sim R_6$ が第 16 族原子を含む化合物としては、特許文献 9 に開示される化合物が挙げられる。

20

【 0 0 2 8 】

固体触媒成分を構成するハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物を挙げることができ、中でも特に塩素が好ましい。

【 0 0 2 9 】

2) 成分 (B)

成分 (B) の有機アルミニウム化合物としては以下が挙げられる。

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

トリスオペルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

30

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

【 0 0 3 0 】

$R_{1,2,5}Al(OR_2)_{0,5}$ などによって表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミドのようなジアルキルアルミニウムハロゲン化物；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハロゲン化物；

【 0 0 3 1 】

40

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハロゲン化物などの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム。

50

【0032】

3) -オレフィン類

-オレフィン類とは、-オレフィンまたはその誘導体をいう。-オレフィン類としては、プロピレンの他、例えば、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン等の-オレフィン；スチレン、-メチルスチレン等のスチレン誘導体；ブタジエン、1,9-デカジエン等のジエン類；アリルトリアルキルシラン類を挙げることができる。これらは組み合わせて使用してもよい。特に本発明はプロピレンの重合において有意な効果を発揮する。

【0033】

4) 重合

上記のとおり調製した触媒に前記の-オレフィン類を接触させて重合する。この際、まず前記触媒を用いて予備重合を行うことが好ましい。予備重合とは、その後の-オレフィン類の本重合の足がかりとなる-オレフィン類の鎖を固体触媒成分に形成させる工程である。予備重合は回分式、連続式等の公知の方法で行うことができる。予備重合では、モノマーとして前記の-オレフィン類を用いる。また、これらのモノマーは、1種類だけでなく2種類以上を段階的あるいは混合して使用することもできる。予備重合時に分子量調節剤として水素を用いることもできる。予備重合は、不活性炭化水素溶媒中に行なうことができるが、液体モノマー中、気相モノマー中に行なうこともできる。

予備重合は、通常は40以下、好ましくは30以下、より好ましくは20以下で行われる。予備重合させる-オレフィン類の量は、固体触媒1gに対して0.5~800gが好ましく、5~500gがより好ましく、10~400gがさらに好ましい。

【0034】

次いで、予備重合した触媒を-オレフィン類を仕込んだ重合反応系内に添加して、-オレフィン類の本重合を行う。本重合は、スラリー重合法、気相重合法、バルク重合法およびこれらを組み合わせた公知の重合法で実施できる。本重合は回分式、半連続式、あるいは連続式のいずれでもよいが、工業的に使用する場合は連続式が好ましい。重合温度は常温~150が好ましく、40~100がより好ましい。圧力は常圧~10MPaで行うのが一般的であり、0.5~6MPaが好ましい。重合時間は、通常は10時間以下であり、10分~5時間が好ましい。本重合時には、分子量調節剤として水素を使用することができる。

【0035】

(4) 触媒活性

本発明の製造方法によれば、高い触媒活性で-オレフィン類の重合体を得ることができる。具体的に1200~秒と長い場合の触媒活性を1とすると、本発明では2倍程度の触媒活性を達成できる。この際に得られる-オレフィン類の重合体の立体規則性は、ポリプロピレンを例にするとキシレン不溶成分量(XI)にして93重量%以上である。

【0036】

2. 製造装置

本発明の製造方法は、発明の効果を損なわない限り任意の装置を用いて実施できる。しかしながら、重合反応器と、当該反応器に前記触媒を導入するための導入装置とを備え、前記導入装置が成分(A)と(B)とを接触させて前記触媒を調製する接触部を備える装置を用いることが好ましい。

【0037】

重合反応器として公知のものを用いることができる。接触部は、配管、金属容器、あるいは攪拌機付き金属容器等であってよい。特に、連続的に成分を配管に流して配管内で成分同士を接触させる場合は、配管の太さおよび長さを調節することで、接触時間を調整できる。

【実施例】

【0038】

以下に実施例を掲げ本発明についてさらに説明する。各分析は以下の方法で行った。

[MFR (メルトフローレート)]

JIS K 7210に準じ、温度230、荷重21.18Nの条件下で測定した。

【0039】

[XI (キシレン不溶分量)]

300mLフラスコに重合体試料2.5gおよび250mLのオルトキシレンを入れ、
 攪拌しながら沸騰温度で30分間溶解した。続いて、溶液を100に放冷した後、フラスコを25の恒温水槽に入れ、25になってから1時間経過後、ろ過を行った。回収したろ液のオルトキシレンを蒸発させ、残った残渣の重量を仕込みの重合体試料の重量で
 10
 除した値を100倍し、25におけるキシレンに可溶性のポリマーの重量%を計算した。
 XIすなわちキシレン不溶分量(25におけるキシレンに不溶性のポリマーの重量%)は、(100 - 可溶性のポリマーの重量%)で求められ、ポリマーの立体規則性の指標として用いられる。

【0040】

[重合活性]

アジレント・テクノロジー株式会社製240AAを用い、原子吸光法により、生成した
 ポリマーサンプル中のマグネシウム含有量を測定し、元の触媒に含まれるマグネシウム含
 有量から触媒1gあたりのポリマー重合量として、重合活性を求めた。

【0041】

[実施例1-1]

(1) 固体触媒成分の調製

特開2011-500907号の実施例に記載に従い、成分(A)の固体触媒成分を調製した。具体的には以下のとおりに調製した。

窒素でパージした500mLの四つ口丸底フラスコに、TiCl₄ 250mLを0
 において入れた。攪拌しながら、10.0gの微細球状MgCl₂・2.8C₂H₅OH
 および9.1mmolのジエチル-2,3-(ジイソプロピル)スクシネートを加えた。
 MgCl₂・2.8C₂H₅OHは、米国特許4,399,054号の実施例2に記載された方法にしたがって10000rpmに代えて3000rpmで操作して製造した。温度を100に上昇させ、120分間保持した。次に、攪拌を停止し、固体生成物を沈降
 30
 させ、上澄み液を吸い出した。

次に、以下の操作を2回繰り返した。

固体生成物に250mLの新しいTiCl₄を加え、混合物を120において60分
 間反応させ、上澄み液を吸い出した。60において無水ヘキサンを用いて固体を6回洗
 浄した。1回の洗浄に用いた無水ヘキサンは100mLであった。

【0042】

(2) 触媒の調製および重合

攪拌機を備えた内容積3Lのオートクレーブを準備した。オートクレーブへ触媒を圧入
 することができる内容積20cm³のステンレス製容器(追添器)をオートクレーブに取り
 付け、追添器内を窒素置換した。オートクレーブ内を窒素置換し、さらにオートクレー
 40
 ブに少量の窒素をフィードしながら、成分(B)であるトリエチルアルミニウム4.9mmol
 を入れた。オートクレーブ内をプロピレンガスで置換した後、25で水素0.24mol%とプロピレン16.0molとを加え攪拌し、30に昇温した。(1)で調製した成分(A)の固体触媒成分へキサンスラリー15mL(固体触媒として5mg)を少量の窒素をフィードした状態の追添器に入れた。

【0043】

追添器内を窒素で4MPaに加圧して、触媒をオートクレーブ内に圧入した。オートクレーブを80に昇温し、60分間プロピレンを重合した。追添器から成分(A)を加えることにより、成分(A)とオートクレーブ内に仕込まれた成分(B)とを接触させて重合触媒を生成するとともに、プロピレンとも接触させた。すなわち、本例におけるは0
 50

秒とした。重合終了後、未反応プロピレンをパージし、ポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンを60 で16時間真空乾燥し、上記の方法に従い、MFR、XI、重合活性の分析を行った。

【0044】

本例では、室温(25)にある成分(A)と、30 のオートクレーブ内に存在する成分(B)を接触させたため、触媒調製時の接触温度を測定することはできない。しかしながら接触温度は25 ~ 30 の範囲にあることは明らかである。

【0045】

[実施例1-2]

(1) 固体触媒成分の調製

実施例1-1と同様にして成分(A)を調製した。

【0046】

(2) 触媒の調製および重合

攪拌機を備えた内容積3Lのオートクレーブを準備した。オートクレーブ内を窒素置換し、さらにオートクレーブに少量の窒素をフィードしながら、追添器を取り付けた。オートクレーブ内をプロピレンガスで置換した後、25 で水素0.24mol%とプロピレン16.0molとを加え攪拌し、30 に昇温した。少量の窒素をフィードした状態の追添器に、成分(B)であるトリエチルアルミニウム4.9mmolを入れた。(1)で調製した成分(A)の固体触媒成分として5mgを追添器に入れ、25 の成分(B)と25 の成分(A)とを接触させた。

【0047】

成分(A)を追添器に入れてから10秒経過後、追添器内を窒素で4MPaに加圧して、触媒をオートクレーブ内に圧入した。すなわち本例における は10秒とした。オートクレーブを80 に昇温し、60分間プロピレンを重合した。重合終了後、未反応プロピレンをパージし、ポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンを60 で16時間真空乾燥し、上記の方法に従い、MFR、XI、重合活性の分析を行った。

【0048】

[実施例1-3]

を180秒とした以外は実施例1-2と同様にしてポリプロピレンを製造し評価した。

【0049】

[参考例1-1、1-2]

をそれぞれ600秒および1800秒とした以外は実施例1-2と同様にしてポリプロピレンを製造し評価した。

[参考例1-3、1-4]

をそれぞれ10800秒および2592000秒とした以外は実施例1-2と同様にしてポリプロピレンを製造し評価した。

【0050】

[実施例2-1、2-2]

成分(A)と成分(B)とを15 で接触させた以外は実施例1-2および1-3と同様にしてポリプロピレンを製造し評価した。

【0051】

[参考例2-1、2-2]

をそれぞれ600秒および1800秒とした以外は実施例2と同様にしてポリプロピレンを製造し評価した。

【0052】

[実施例3-1、3-2]

成分(A)と成分(B)とを5 で接触させた以外は実施例2と同様にしてポリプロピレンを製造し評価した。

【0053】

10

20

30

40

50

[参考例 3 - 1、3 - 2]

をそれぞれ 600 秒および 1800 秒とした以外は実施例 3 と同様にしてポリプロピレンを製造し評価した。

これらの結果を表 1 および図 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

【 表 1 】

表 1

	τ [sec.]	MFR [g/10min]	活性 [g-PP/g-cat]	XI [wt%]	接触温度 (°C)
実施例 1-1	0	2.2	43600	94.3	*
実施例 1-2	10	2.7	46400	94.1	25
実施例 1-3	180	1.9	38400	94.1	
参考例 1-1	600	1.3	29400	95.0	
参考例 1-2	1800	2.2	23900	93.2	
参考例 1-3	10800	1.6	15400	94.0	
参考例 1-4	2592000	*	8940	88.4	
実施例 2-1	10	1.5	44400	94.2	15
実施例 2-2	180	1.4	43100	94.0	
参考例 2-1	600	2.5	40200	93.9	
参考例 2-2	1800	2.4	35200	94.0	
実施例 3-1	10	1.5	46100	94.4	5
実施例 3-2	180	1.6	43400	94.1	
参考例 3-1	600	1.3	42700	94.2	
参考例 3-2	1800	1.5	38400	94.1	

* : 測定できず。

【 0 0 5 5 】

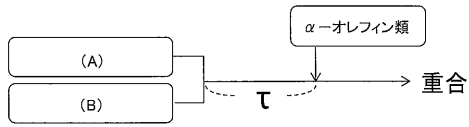
が 180 秒以下であると高活性が達成できることが明らかである。この効果は成分 (A) および (B) の接触温度が 3 ~ 30 のときに顕著である。また接触温度が 3 ~ 20 の場合は、 が 600 秒以下でも比較的高い活性を有している。

10

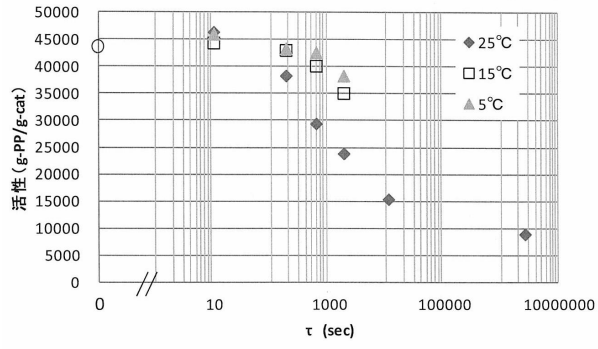
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 神村 堯洋
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
- (72)発明者 大坪 彰博
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
- (72)発明者 横山 裕
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内

審査官 今井 督

- (56)参考文献 特開2011-057721(JP,A)
特開2006-316159(JP,A)
特表2002-542347(JP,A)
特開2013-014725(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 4/82
C08F 10/00 - 10/14