

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4794246号
(P4794246)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月5日(2011.8.5)

(51) Int.Cl. F I
CO8F 4/02 (2006.01) CO8F 4/02
CO8F 4/60 (2006.01) CO8F 4/60

請求項の数 5 (全 23 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-264899 (P2005-264899) (22) 出願日 平成17年9月13日 (2005.9.13) (65) 公開番号 特開2007-77227 (P2007-77227A) (43) 公開日 平成19年3月29日 (2007.3.29) 審査請求日 平成20年6月30日 (2008.6.30)</p> <p>(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成16年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、製造工程省略による省エネ型プラスチック製品製造技術開発委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願)</p>	<p>(73) 特許権者 596133485 日本ポリプロ株式会社 東京都港区芝四丁目14番1号 (74) 代理人 100106596 弁理士 河備 健二 (72) 発明者 寒河江 竹弘 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内 審査官 牧野 晃久</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒担体の製造方法、それを用いたオレフィン重合用触媒成分

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2段階に分けて造粒する工程を含むオレフィン重合用触媒担体の製造方法であって、

第1段目の造粒工程として平均粒径が0.01~5μmの原料粒子を造粒して得られた平均粒径が1~15μmの造粒粒子に、平均粒径が0.1~10μmで、かつ第1段目造粒工程で得られる粒子の平均粒径の1/2よりも小さい無機系バインダーを0.1~30wt%添加した後に、第2段目の造粒工程を行うことにより、得られ、下記の特性(i)~(iii)を同時に充足することを特徴とするオレフィン重合用触媒担体の製造方法。

(i) : 平均粒径が68.2~200μmであること

(ii) : $M/L \geq 0.80$ (ただし、Lは投影図の粒子の最大径の値、MはLと直交する径の値を示す。)を満たす粒子数が全粒子数の50%以上をしめること

(iii) : 微小圧縮試験機で測定した粒子の圧壊強度が5.0~40MPaであること

【請求項2】

造粒を、噴霧造粒法で行うことを特徴とする請求項1に記載のオレフィン重合用触媒担体の製造方法。

【請求項3】

オレフィン重合用触媒担体がイオン交換性層状珪酸塩からなる担体であることを特徴とする請求項1又は2に記載のオレフィン重合用触媒担体の製造方法。

【請求項4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合用触媒担体と、遷移金属化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒成分。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のオレフィン重合用触媒成分の存在下にオレフィンを重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン重合用触媒担体の製造方法及びそれを用いたオレフィン重合用触媒成分に関する。更に詳しくは、流動性が良好で、微粉の発生が少なく、パウダー性状のすぐれた重合パウダーをえることができる、球状で、高強度のオレフィン重合用触媒担体の製造方法および得られたオレフィン重合用触媒担体を用いることにより、微粉の発生が少なく形状が良好で、取り扱いが容易なポリオレフィン重合パウダーの製造を可能にする触媒成分に関する。

10

【背景技術】

【0002】

アルミナ、マグネシア及びシリカ等は、一般に触媒担体として使用されるが、これらを含む触媒担体を製造するにあたり、アルミナ原料とマグネシア原料を予め混合し、これにシリカ原料を添加し、噴霧乾燥を行うことを特徴とする触媒担体の製造方法は公知である（例えば、特許文献 1 参照。）。また、流動床で使用される触媒担体、流動調節剤、希釈剤などに好適な、耐摩耗性、流動性に優れた比表面積および細孔容積の小さいリンおよび/またはホウ素を含有するシリカ微小球状粒子の製造方法として、噴霧造粒方法を用い、さらにシリカヒドロゲルとシリカヒドロゾルの混合比（ゲル/ゾル）を制御して製造する方法等が知られている（例えば、特許文献 2 参照）。しかしながら、これらは特に流動床触媒用に使われるため担体強度が強すぎ、オレフィン重合触媒としては適当ではない。

20

一方、活性組成分として、チタン化合物、マグネシウム化合物、ハロゲン、担体としてのシリカゲル、電子供与体化合物としてのカルボン酸エステルを包含する、チタン含有固体組成分と、共触媒として、アルミニウム化合物と、必要に応じて、さらに他の電子供与体化合物とを含有し、使用される上記シリカゲルが、5 ~ 200 μm の平均粒径、1 ~ 10 μm の一次粒子平均粒径および全粒子中の巨視的量割合が 5 ~ 20 % を占め、かつ平均粒径が 1 ~ 10 μm であるポイド、チャンネルを有することを特徴とするチーグラ-ノッタ型触媒組成物が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。しかしながら、これらの技術では、微粉が存在するため、得られる重合体の取り扱いがしにくい上、一般には造粒工程が必須である。

30

【0003】

粘土または粘土鉱物をオレフィン重合用触媒成分として利用した触媒の存在下に、オレフィンを重合してオレフィン重合体を製造することは公知である（例えば、特許文献 4 参照。）。また酸処理、塩類処理または酸と塩の共存処理を行ったイオン交換性層状化合物を成分として含むオレフィン重合用触媒も知られている（例えば、特許文献 5 ~ 7 参照。）。

40

さらに、製造するポリマーの粒子性状の改良やファウリング予防のために、あらかじめ予備的な重合を行う方法（例えば、特許文献 8 ~ 9 参照。）や、粘土または粘土鉱物を造粒することにより性状の良い重合パウダーを得る方法も知られている（例えば、特許文献 10 参照。）。さらに、特定の方法によって層状珪酸塩を造粒することで粒子性状に優れた重合パウダーを得る方法も知られている（例えば、特許文献 11 参照。）。

【0004】

しかしながら、これまでの技術では、触媒活性と、安定したポリマーの製造に不可欠なポリマーの粒子性状の点で、両方を共に満たすレベルには到達していないのが現状である。さらに、得られたポリマーはその後の工程において、一度溶融して形状の揃ったペレットに加工することを前提に設計されており、微粉や粗粉が多く不定形であるため重合パウ

50

ダー自体をペレットのように取り扱うことは困難である。

- 【特許文献 1】特開平 7 - 3 1 8 7 8 号公報
- 【特許文献 2】特開平 7 - 1 3 8 0 1 5 号公報
- 【特許文献 3】特開平 9 - 1 1 0 9 1 6 号公報
- 【特許文献 4】特開平 5 - 3 0 1 9 1 7 号公報
- 【特許文献 5】特開平 7 - 3 0 9 9 0 7 号公報
- 【特許文献 6】特開平 8 - 1 2 7 6 1 3 号公報
- 【特許文献 7】特開平 1 0 - 1 6 8 1 0 9 号公報
- 【特許文献 8】特開平 5 - 2 9 5 0 2 2 号公報
- 【特許文献 9】特開平 1 0 - 1 6 8 1 3 0 号公報
- 【特許文献 1 0】特開平 7 - 2 2 8 6 2 1 号公報
- 【特許文献 1 1】特開平 1 1 - 5 8 1 0 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記問題点に鑑み、流動性が良好で、微粉の発生が少なく、ペレットと同じように取り扱うことのできる粉体性状の優れた重合粒子を得ることができる、球状で、強度の高いオレフィン重合用触媒担体の製造方法を提供し、さらに、該オレフィン重合用触媒担体を用い、微粉の発生がなく大粒径で形状が揃っており、流動性が良好で、ペレットと同じように取り扱うことのできる粉体性状の優れた重合粒子を高活性で、低コストで得

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、少なくとも 2 段階に分けて造粒する工程を経てオレフィン重合用触媒担体を製造し、その 2 段階で造粒する際の第 2 段階目の造粒工程で特定量のバインダーを添加すると粒子強度が高く、粒子形状と粒径の制御が可能であり、この粒子強度が高く、粒子形状と粒径を制御したオレフィン重合用触媒担体を触媒成分として使用することにより、経済的に要求されるオレフィン重合用触媒の重合活性を維持したまま、形状が良好で微粉発生が少なく、取り扱いやすいポリオレフィン重合粒子の製造を可能にし、工業的・経済的に優れるものが得られるとの知見を得、本発明を完成させるに至った。

30

【0007】

なお、一般に造粒においてバインダーを用いることは公知であり、その結果粒子強度も向上することは良く知られている。また、例えば、医薬品分野においては、異なる成分の材料を組み合わせることで造粒する際に、異なる造粒方法を組み合わせることで粒子中の成分の分布を制御したり、溶けやすさを制御したりする方法などが用いられるが（「造粒プロセスの最新動向と応用技術」技術情報協会）、これを重合用担体の製造に応用した事例は少ない。これに対してオレフィン重合用触媒担体の製造において、担体粒子の形態や大きさを制御するために 2 段階以上の造粒を行ない、大粒径の担体を製造する際、その 2 段階目にバインダーを添加すると、効果的に強度を向上させることができることを見出したところに特徴がある。

40

【0008】

すなわち、本発明の第 1 の発明によれば、少なくとも 2 段階に分けて造粒する工程を含むオレフィン重合用触媒担体の製造方法であって、第 1 段階目の造粒工程として平均粒径が 0.01 ~ 5 μm の原料粒子を造粒して得られた平均粒径が 1 ~ 15 μm の造粒粒子に、平均粒径が 0.1 ~ 10 μm で、かつ第 1 段階目造粒工程で得られる粒子の平均粒径の 1 / 2 よりも小さい無機系バインダーを 0.1 ~ 30 wt % 添加した後に、第 2 段階目の造粒工程を行うことにより、得られ、下記の特性 (i) ~ (iii) を同時に充足することを特徴とするオレフィン重合用触媒担体の製造方法が提供される。

(i) : 平均粒径が 68.2 ~ 200 μm であること

50

(i i) : $M / L = 0.80$ (ただし、 L は投影図の粒子の最大径の値、 M は L と直交する径の値を示す。)を満たす粒子数が全粒子数の50%以上をしめること

(i i i) : 微小圧縮試験機で測定した粒子の圧壊強度が $5.0 \sim 40 \text{ MPa}$ であること
【0012】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、造粒を、噴霧造粒法で行うことを特徴とするオレフィン重合用触媒担体の製造方法が提供される。

【0013】

また、本発明の第3の発明によれば、第1又は2の発明において、オレフィン重合用触媒担体がイオン交換性層状珪酸塩からなる担体であることを特徴とするオレフィン重合用触媒担体の製造方法が提供される。

【0014】

また、本発明の第4の発明によれば、第1～3のいずれかの発明のオレフィン重合用触媒担体と遷移金属化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒成分が提供される。

【0015】

また、本発明の第5の発明によれば、第4の発明のオレフィン重合用触媒成分の存在下にオレフィンを重合することを特徴とするオレフィンの重合方法が提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明のオレフィン重合用触媒担体は、少なくとも2段階の造粒工程で造粒されており、第2段階目の造粒工程において、 $0.1 \sim 30 \text{ wt}\%$ のバインダーを添加されているので、平均粒径が $25 \sim 200 \mu\text{m}$ で、 $M / L = 0.8$ を満たす粒子数が全粒子数の50%以上の球状であり、圧壊強度が 5.0 MPa 以上である。したがって、このオレフィン重合用触媒担体をオレフィン重合用触媒成分に用いると、高い触媒活性で、大粒径で、形状が揃っており、破砕による微粉発生が少なく、流動性が良好なペレットと同等に扱うことのできる粒子性状に優れた重合パウダーを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

I. オレフィン重合用触媒担体

1. 触媒担体の特性

本発明のオレフィン重合用触媒担体は、原料の触媒担体成分を造粒して一次造粒粒子を得る第1段階目造粒工程と得られた一次造粒粒子を構成粒子として再び造粒する第2段階目造粒工程において、 $0.1 \sim 30 \text{ wt}\%$ のバインダーを添加して造粒する工程から製造される。ここで $0.1 \sim 30 \text{ wt}\%$ とは原料の触媒担体成分に対してであり、これら触媒担体成分以外の合目的的もしくは不可避免的に存在することになる成分を少量、例えば、触媒担体成分の $0.1 \sim 20 \text{ wt}\%$ 程度、含むものをも意味する。そして、本発明によるオレフィン重合用触媒担体は、上記に加えて、下記の特性(i)～(iii)を同時に充足することを特徴とするものである。

【0018】

(i) 平均粒径

本発明によるオレフィン重合用触媒担体の平均粒径は、 $25 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $25 \sim 150 \mu\text{m}$ である。平均粒径が、 $25 \mu\text{m}$ 未満であると、得られる重合体粒子の粒径が小さくなりパウダーの飛散や付着といった問題を生じ、 $200 \mu\text{m}$ を超えると触媒導入ライン中で閉塞をしやすい重合反応機への触媒の導入が困難になったり、得られる重合パウダーの粒径が大きくなりすぎ安定剤等の添加剤を均一に混合することが困難となったりする。尚、平均粒径が満たしても、たとえば $10 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が一定以上存在すると、付着の問題は解決できない場合があり、 $10 \mu\text{m}$ 以下が5%以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下が3%以下であるという要件も必要に応じて、付与される。

ここで、粒径の測定は、具体的にはレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置(堀場製作所社製「LA-920」)を使用して測定する値である。造粒前のスラリーの触媒担体

10

20

30

40

50

成分およびバインダーの測定は、水を分散媒として用い、屈折率 1.32、形状係数 1.0 として粒径分布および平均粒径（メジアン径）を算出し、造粒後のオレフィン重合用触媒担体の測定は、エタノールを分散媒として使用して、同様に測定する。

【0019】

(ii) $M/L = 0.80$

本発明によるオレフィン重合用触媒担体は、 $M/L = 0.80$ を満たす粒子数が全粒子数の 50% 以上をしめる（ただし、 L は投影図の粒子の最大径の値、 M は L と直交する径の値を示す。）。 M/L は触媒担体の形状に関するものであって、 M/L が 0.8 以上を満たす粒子数が全粒子数の 50% 以上をしめることは、実質的に形状が球形であるということを示す。 $M/L = 0.80$ を満たす粒子数が全粒子数の 50% 未満であると粒子形状が球形でなくなり、取り扱いが難しくなる。

10

ここで、 $M/L = 0.80$ を満たす粒子の割合の測定は、具体的には任意の粒子 100 個以上を光学顕微鏡で観察し、（株）ニレコ社製リアルタイム画像処理解析装置「LUZEX FS」を用いて、画像処理して求める値である。ただし、 L は投影図の粒子の最大径の値を、 M は L と直交する径の値をそれぞれ示す。

【0020】

(iii) 圧壊強度

本発明によるオレフィン重合用触媒担体の微小圧縮試験機で測定した粒子の圧壊強度は、5.0 ~ 40 MPa であり、好ましくは 7 ~ 20 MPa であり、さらに好ましくは 7 ~ 15 MPa である。オレフィン重合用触媒担体粒子の圧壊強度が 5.0 MPa 未満であると、触媒粉体やポリマー粒子が崩壊しやすいため、微粉が発生し、流れ性や付着性が悪化して嵩密度が低下してしまう。一方、粒子圧壊強度が 40 MPa を超えると、予備重合あるいは重合の際に、均一な触媒活性化が阻害されたり、粒子成長が不均一となって微粉が発生する場合もある。

20

ここで、圧壊強度は、具体的には島津製作所（株）製の微小圧縮試験器「MCTM-500」を用いて、任意に選んだ 10 個以上の粒子の圧壊強度を測定し、その平均値を圧壊強度として求めるものである。

【0021】

2. 担体の原料

オレフィン重合用触媒担体の原料となる触媒担体成分としては、その元素組成、化合物組成については特に限定されない。例えば、無機または有機の化合物からなる粒子状担体が例示できる。

30

無機担体としては、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、活性炭、無機珪酸塩、イオン交換性層状珪酸塩等が挙げられる。あるいは、これらの混合物であってもよい。有機担体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数 2 ~ 14 の α -オレフィンの重合体、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和炭化水素の重合体などからなる多孔質ポリマーの粒子担体が挙げられる。あるいはこれらの混合物であってもよい。

これらのうち、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、活性炭、無機珪酸塩、イオン交換性層状珪酸塩の無機担体が好適に用いられ、さらに、シリカ、アルミナ、塩化マグネシウム、イオン交換性層状珪酸塩が特に好適に用いられる。

40

【0022】

本発明で用いることのできるシリカは、二酸化ケイ素であり、その構造は SiO_4 の四面体が O を全部共有して三次元に無限に連なった分子であり、一般的にはコロイドゾルからゲル化、凝集物の回収および乾燥させて得られる。

本発明で用いることのできるアルミナは、酸化アルミニウムのことであり Al_2O_3 であり、六方最密格子に近い O の隙間に Al が入り込み、2 種の $6O$ に囲まれる。一般的には水酸化アルミニウムを強熱してえられる。

本発明で用いることのできる塩化マグネシウムは、 $CdCl_2$ タイプの層状構造を示し

50

、格子間Mgイオンが6配位した立方最密充填の重なりを示す型、六方最密充填の型があるが、好ましくはCl-Mg-Cl構造の層が転移および回転により層の重なり方向において不秩序となっている型の塩化マグネシウムである。その製造方法は、塩化マグネシウムをボールミル等を用いて物理的に粉碎する方法や固体Mg(OH)₂あるいはMg(OH)Clをハロゲン化溶媒中でTiCl₄で処理する方法、あるいはマグネシウム化合物をハロゲン化剤で処理させてMgCl₂を沈降させて製造する方法等により得られる。

【0023】

本発明で用いることのできるイオン交換性層状珪酸塩は、イオン結合などによって構成される面が互いに結合力で平行に積み重なった結晶構造を有し、かつ、含有されるイオンが交換可能である珪酸塩化合物をいう。大部分の珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出されるため、イオン交換性層状珪酸塩以外の夾雑物(石英、クリストパライト等)が含まれることが多いが、それらを含んでもよい。珪酸塩の具体例としては、例えば、白水春雄著「粘土鉱物学」朝倉書店(1995年)に記載されている次のような層状珪酸塩が挙げられる。

すなわち、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチープンサイト等のスメクタイト族、パーミキュライト等のパーミキュライト族、雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、パイロフィライト、タルク、緑泥石群等である。

【0024】

上記イオン交換性層状珪酸塩の原料として使用する珪酸塩は、主成分の珪酸塩が2:1型構造を有する珪酸塩であることが好ましく、スメクタイト族であることが更に好ましく、モンモリロナイトが特に好ましい。層間カチオンの種類は、特に限定されないが、工業原料として比較的容易に且つ安価に入手し得る観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を層間カチオンの主成分とする珪酸塩が好ましい。

上記珪酸塩は、特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、化学処理を施すことが好ましい。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。

【0025】

造粒に供される担体原料の粒子径は、平均粒径が0.01~5μmで、かつ、1μm未満の粒子分率を10%以上含有するものを用いるのが好ましく、より好ましくは、平均粒子径が0.1~3μmで、1μm未満の粒子分率を40%以上である。これは、1段目の造粒粒子を所望の大きさに造粒するために必要である。

このような粒径の触媒担体を得る方法としては、乾式の微粒子化方法、例えば、ジェットミル、ボールミル、振動ミル等による微粒子化、あるいは、湿式状態下での粉碎方法、ポリトロン等を使用した強制攪拌による粉碎やダイノミル、パールミル等による方法がある。イオン交換性層状珪酸塩の場合は、好ましくは、イオン交換性層状珪酸塩の膨潤性を活用した、水を媒体に使用する湿式の方法である。

【0026】

3. 造粒方法

本発明のオレフィン重合用触媒担体は、少なくとも2段階に分けて造粒する工程で造粒して得られる。本発明で用いられる造粒法としては、例えば、攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、ブリケットティング、流動層造粒法、液中造粒法が挙げられる。好ましい造粒法は、攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法または流動造粒法であり、更に好ましくは噴霧造粒法である。粒子強度については後述するが、本造粒工程においてもその制御が可能である。

少なくとも2段階に分けて造粒する場合の造粒方法の組み合わせに制限はないが、好ましくは、噴霧造粒法と噴霧造粒法、噴霧造粒法と転動造粒法、噴霧造粒法と流動造粒法と

10

20

30

40

50

の組み合わせである。

【0027】

本発明の造粒法で得られる造粒粒子の形状は、球状である。具体的には、 M/L の値が0.8以上1.0以下である粒子の数が、全粒子の50%以上100%以下であること(ここで、 L は投影図の粒子の最大径の値を、 M は L と直交する径の値を、それぞれ示す。)を満たす形状である。好ましくは、 M/L の値が0.8以上1.0以下である粒子の数が、全粒子の85%以上100%以下である。

なお、 M/L は任意の粒子の100個以上を光学顕微鏡で観察し、それを画像処理して求めたときのものである。

【0028】

球形の重合用触媒担体が得られる噴霧造粒における原料スラリー液の珪酸塩の濃度は、スラリー粘度にもよるが、0.1~50重量%、好ましくは0.5~30重量%、特に好ましくは5.0~20重量%である。球状粒子が得られる噴霧造粒の熱風の入り口の温度は、分散媒により異なるが、水を例にとると80~260℃、好ましくは100~220℃で行なわれる。分散媒は、合目的な任意のものを使用することができる。水あるいは有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレンの単独または混合溶媒を用いる。これらの中で、特に好ましいのは水である。

ところが、原料のイオン交換性層状珪酸塩は、水膨潤性をもつものが多く、水に分散させた場合には微分散し、かつ粒子径も小さいので、スラリー粘度が高く、そのためスラリー濃度を上げることが困難であることが多い。スラリー粘度が高すぎると噴霧造粒時に噴霧経路の詰まりや供給不安定となり、良好な形状の粒子を得ることは難しい。逆に、スラリー粘度を下げるためにスラリー濃度を下げると、乾燥温度を上げなくてはならず急激な水分の蒸発によって形状を制御することが困難となるし、液滴中に含有するイオン交換性層状珪酸塩の量が少ないので、その液滴を乾燥させても小さい粒径の粒子しか製造することができず、粒径を制御することは難しい。

【0029】

形状が整った粒子を所望の粒径で得るためには、原料の粒子径を少なくとも2段階の造粒工程で調製することが必要となる。すなわち、第1段目の造粒工程で、ある程度造粒可能な粒子径に造粒して、それを用いて再度造粒処理することで、粒形と粒径を制御することができる。第1段目の造粒工程では、平均粒径が0.01~5 μm の原料のイオン交換性層状珪酸塩微粒子を造粒して一次造粒粒子を製造する。一次造粒粒子の粒径は、1~25 μm であることが好ましく、さらに好ましくは、1~15 μm である。

このようにして造粒された一次造粒粒子をさらにスラリー化して次の造粒を行う。その際には、比較的スラリー粘度が低くなっており、スラリー濃度を上げることが出来るのである。適当な噴霧造粒条件をとることによって、オレフィン重合触媒成分に適した粒径および粒形を得ることができる。製造できる粒径は、原料のイオン交換性層状珪酸塩の種類によるが、25~200 μm 、好ましくは25~150 μm である。

【0030】

造粒条件は、造粒方法により適宜良好な性状の粒子が得られるよう選択することができる。例えば、噴霧造粒方法においては、噴霧時の熱風の入り口温度は90~300℃程度の広い温度範囲で設定できる。また、出口温度はノズルやディスクからの噴霧流量や熱風流量などによって規定され、80~150℃となる。噴霧形式はディスクタイプや加圧ノズル式、2流体ノズル式などの一般的な噴霧乾燥方法が適用できる。粒径を制御するためには噴霧液の流量、ディスクの回転数またはディスクサイズ、加圧ノズルの圧力、キャリアガスの流量などを設定することで可能である。本発明においては一次造粒粒子を再度造粒して2次粒子を製造することから、2次造粒粒子の方が大きいサイズとなる。原料粒子に対する1次粒子の粒径アップ率は、3~500%が好ましく、5~300%がさらに好ましい。また、1次粒子に対する2次粒子の粒径アップ率は3~200%が好ましく、3~100%がさらに好ましい。そのため1次造粒条件と2次造粒条件は異なる条件を

10

20

30

40

50

とった方が良好な粉体性状の粒子を得ることができる。例えば、1次造粒より2次造粒の方がディスクの回転数を下げる方が好ましい粒子を得ることができる。2次造粒のディスク回転数は、1次造粒のディスク回転数より1000～3000rpm低い方が好ましく、5000～20000rpm低い方がさらに好ましい。また乾燥温度は、1次造粒より2次造粒の方が低い方が好ましい。2次造粒の熱風入り口温度は、1次造粒の熱風入り口温度より10～80低いほうが好ましく、20～50低い方がさらに好ましい。具体的には、ディスクサイズによるが、一次造粒においては、熱風入り口温度は130～250が好ましく、150～200がさらに好ましい。ディスク回転数は10000～30000rpmの条件が好ましい。2次造粒においては熱風入り口温度は90～180が好ましく、100～150がさらに好ましい。ディスク回転数は5000～20000rpmの条件が好ましい。

10

【0031】

4. バインダー

本発明においては、2段目の造粒工程の際に、バインダーを添加して造粒する必要がある。本発明におけるバインダーとは、造粒物の強度を増すためのものであり、粉体同士の結合力を増加させるものである。その結合力は、バインダーの表面張力や毛細管力を利用したものや、バインダーの粘着力、分子間力、静電引力などを利用したものの他に、バインダーの化学反応による硬化や粉体の焼結、バインダーの凝固等を利用するものもある。

バインダーの種類としては、無機系バインダー、有機系バインダーのいずれを用いてもよい。無機系のバインダーとしては、シリカ、アルミナ、フライアッシュ、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、粘土、粘土鉱物、珪酸塩、水ガラス、アルミナゾル、シリカゲル、コロイダルシリカが挙げられる。有機系バインダーとしては、例えば砂糖、デキストロース、コーンシロップ、ゼラチン、グルー、カルボキシメチルセルロース類、ポリビニルアルコール、アルコール類、グリコール、澱粉、カゼイン、ラテックス、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、タール、ピッチ、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等が挙げられる。

20

【0032】

バインダーは造粒する担体の種類により、その好ましいものも異なるが、触媒担体の原料として用いられるものが無機化合物である場合は、無機系バインダーを用いる方が粒子強度を高める上で好ましい。さらに好ましくは、シリカ、アルミナ、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、粘土、粘土鉱物、珪酸塩、アルミナゾル、シリカゲル、コロイダルシリカが用いられる。

30

これらは、どのような形状でも良いが、第一段目工程で得られる粒子より小さい粒子である必要がある。第一段目造粒工程で得られる粒子の粒子間に入り込んで、空隙を充填し接触点数を増加させることで第2段目の造粒粒子の強度を高めるためである。そのため、バインダーのサイズが大きすぎると空隙を埋めることはできず、粒子の強度向上に寄与しないばかりか、第2段目造粒粒子の形状までも悪化させる。好ましい大きさは、第一段目の造粒粒子の直径の1/2以下の大きさであり、更に好ましくは、1/3以下の大きさである。具体的には、0.1～10μmの大きさのバインダーが好ましい。

【0033】

バインダーの添加量は、0.1～30wt%であり、好ましくは1～30wt%である。バインダーの添加量が、0.1wt%未満であると、強度は向上せず、バインダーとしての効果が乏しい。また、30wt%を超えると、強度が増加しすぎる以外に造粒品の形態が悪化したり、オレフィン重合用触媒担体としての性能を低下させることになる。

40

【0034】

5. 担体の処理

本発明の方法で処理されたオレフィン重合用触媒担体は、構造破壊されなくとも乾燥温度により特性が変化するために、用途に応じて乾燥温度を変えることが好ましく、可能である。乾燥時間は、通常1分～24時間、好ましくは5分～4時間であり、雰囲気は乾燥空気、乾燥窒素、乾燥アルゴン、または減圧下であることが好ましい。乾燥方法に関して

50

は特に限定されず各種方法で実施可能である。

【0035】

本発明の処理後のオレフィン重合用触媒担体は、さらに以下の特性を有することが好ましい。

本発明の製造方法で得られるオレフィン重合用触媒担体の細孔は、触媒担体そのものもつ細孔や、酸処理によって構成成分が溶出する結果生成する細孔に加え、造粒されて得られる一次造粒粒子による細孔も生成する。粒子内細孔分布は、細孔半径 $10^3 \sim 10^5$ に極大細孔径を持ち、細孔半径 $10^3 \sim 10^5$ の細孔容積が $0.2 \sim 0.8 \text{ ml/g}$ である。細孔径分布、特に相対的に大きい細孔の制御は使用する一次造粒粒子の粒度分布で制御することが可能であり、効果的である。

10

【0036】

上述の圧壊強度および制御された細孔分布を有する触媒担体を、例えばメタロセン等の遷移金属錯体の活性化剤として機能するためのオレフィン重合用触媒成分（助触媒）として使用することで、以下に述べるような作用機構が働くものと考えられる。すなわち、本発明の珪酸塩は、ある特定範囲の細孔サイズを示すが、その大きさはメタロセン錯体、有機アルミニウム化合物、およびモノマーに対して十分に大きくなる。したがって、反応に関与するこれらの化合物が、触媒の形成、活性化、予備重合さらには重合の各段階において、容易に細孔内に入り込むことができ、担体中に錯体が高分散化し、メタロセン触媒活性点が均一に形成されると考えられる。

20

【0037】

さらに、触媒粒子の均一な成長には、ポリマー粒子の成長と共に、担体が微粒子状に分散することが重要であり、本発明のような細孔を有する担体では、これを助長するものと考えられる。このような触媒では、重合反応において、従来の触媒に比べ、触媒上での局部発熱等が抑制される。このため、特に、溶融あるいは溶解しやすいポリマーの製造時、例えば、プロピレン系の低融点ランダム重合やエチレン-プロピレンのブロックポリマーの重合において、従来なし得なかった、高活性で、かつ、粒子状を維持した状態で重合を進行させることが可能となったものと推定される。

【0038】

一般に、イオン交換性層状珪酸塩には吸着水および層間水が含まれる。本発明においては、これらの吸着水および層間水を除去して使用するのが好ましい。水の除去には通常加熱処理が用いられる。その方法は特に制限されないが、付着水、層間水が残存しないように、また構造破壊を生じないように条件を選ぶことが必要である。加熱時間は0.1時間以上、好ましくは0.2時間以上である。その際、除去した後の水分含有率が、温度200、圧力1mmHgの条件下で2時間脱水した場合の水分含有率を0重量%とした時、3重量%以下、好ましくは1重量%以下であることが好ましい。

30

【0039】

II. オレフィン重合用触媒

本発明のオレフィン重合用触媒は、上述したオレフィン重合用触媒担体を触媒成分として用いる触媒である。具体的には、(A) 遷移金属化合物、(B) 上述したオレフィン重合用触媒担体、任意成分として(C) 有機アルミニウム化合物を用いて調製した触媒である。成分(A)と成分(C)、及び調製方法、オレフィンの重合等について詳細を以下に説明する。

40

【0040】

1. 触媒成分

(A) 遷移金属化合物

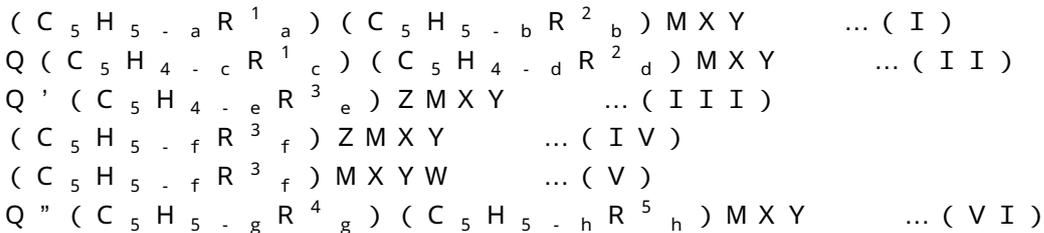
本発明のオレフィン重合触媒で用いる(A) 遷移金属化合物は、周期律表3~12族の遷移金属化合物である。具体的には、第3~10族の遷移金属八口ゲン化合物、第3~6族遷移金属のメタロセン化合物、第4族遷移金属のビスアミド又はビスアルコキシド化合物、第8~10族遷移金属のビスイミド化合物、第3~11族遷移金属のフェノキシミン化合物が挙げられる。

50

第3～10族の遷移金属ハロゲン化物としては、 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 VCl_3 、 $VOCl_3$ 、 $PdCl_3$ 、 $FeCl_3$ 等が挙げられる。

第3～6族遷移金属のメタロセン化合物としては、下記一般式(I)～(VI)で表される化合物が使用される。

【0041】



10

【0042】

ここで、Qは二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を、Q'は共役五員環配位子とZ基を架橋する結合性基を、Q''は R^4 と R^5 を架橋する結合性基を、Mは周期律表第3～12族遷移金属を、X、Y及びWはそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の酸素含有炭化水素基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基、炭素数1～20のリン含有炭化水素基又は炭素数1～20の珪素含有炭化水素基を、Zは酸素、イオウを含む配位子、炭素数1～40の珪素含有炭化水素基、炭素数1～40の窒素含有炭化水素基又は炭素数1～40のリン含有炭化水素基を示す。Mは3～6族の遷移金属化合物、特にTi、Zr、Hf等の第4族遷移金属が好ましい。

20

【0043】

$R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ素含有炭化水素基を示す。また、隣接する2個の R^1 、2個の R^2 、2個の R^3 、2個の R^4 、又は2個の R^5 が、それぞれ結合して炭素数4～10個の環を形成していてもよい。a、b、c、d、e、及びfは、それぞれ0 a 5、0 b 5、0 c 4、0 d 4、0 e 4、0 f 5、0 g 5、0 h 5、を満足する整数である。

【0044】

2個の共役五員環配位子の間を架橋する結合性基Q、共役五員環配位子とZ基とを架橋する結合性基Q'、及び、 R^4 と R^5 を架橋するQ''は、具体的には下記のようなものが挙げられる。メチレン基、エチレン基のようなアルキレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、フェニルメチリデン基、ジフェニルメチリデン基のようなアルキリデン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジプロピルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルエチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、メチル-t-ブチルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基のような珪素含有架橋基、ゲルマニウム含有架橋基、アルキルフォスフィン、アミン等である。これらのうち、アルキレン基、アルキリデン基、珪素含有架橋基、及びゲルマニウム含有架橋基が特に好ましく用いられる。

30

【0045】

上述の一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)及び(VI)で表される具体的なZr錯体を下記に例示するが、ZrをHf又はTiに置き換えた化合物も同様に使用可能である。また、一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)及び(VI)で示される成分(A)は、同一の一般式で示される化合物、又は異なる一般式で示される化合物の二種以上の混合物として用いることができる。

40

【0046】

一般式(I)で表される化合物

ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(2-メチル-4,5ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビスフルオレニルジルコニウムジクロリド、ビス(4H-アズレニル)ジルコニ

50

ウムジクロリド、ビス(2-メチル-4H-アズレニル)シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、ビス(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)ジルコニウムジクロリド。

【0047】

一般式(II)で表される化合物

ジメチルシリレンビス(1,1'-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス{1,1'-(2-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス{1,1'-(2-メチルインデニル)}エチレンビス{1,1'-(2-メチル-4,5ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス{1,1'-(2-メチル-4-ヒドロアズレニル)}ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス{1,1'-(2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)}ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス[1,1'-{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}]ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス{1,1'-(2-エチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)}ジルコニウムジクロリド、エチレンビス{1,1'-(2-メチル-4-ヒドロアズレニル)}ジルコニウムジクロリド。

10

【0048】

一般式(III)で表される化合物

(第3級ブチルアミド)(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロライド、(メチルアミド)-(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル-ジルコニウムジクロライド、(エチルアミド)(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)-メチレンジルコニウムジクロライド、(第3級ブチルアミド)ジメチル-(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジクロライド、(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジクロライド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル。

20

【0049】

一般式(IV)で表される化合物

(シクロペンタジエニル)(フェノキシ)ジルコニウムジクロリド、(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)(フェノキシ)ジルコニウムジクロリド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(フェノキシ)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシ)ジルコニウムジクロリド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(2,6-ジ-i-プロピルフェノキシ)ジルコニウムジクロリド。

30

【0050】

一般式(V)で表される化合物

(シクロペンタジエニル)ジルコニウムトリクロリド、(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムトリクロリド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムトリクロリド、(シクロペンタジエニル)ジルコニウムトリイソプロポキシド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムトリイソプロポキシド。

40

【0051】

一般式(VI)で表される化合物

エチレンビス(7,7'-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス{7,7'-(1-メチル-3-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス[7,7'-{1-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル}]ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス{7,7'-(1-エチル-3-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス{7,7'-(1-イソプロピル-3-(4-クロロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド。

50

【0052】

さらに、メタロセン化合物の特殊な例として、特開平7-188335号公報やJournal of American Chemical Society, 1996, Vol. 118, 2291に開示されている5員環あるいは6員環に炭素以外の元素を一つ以上含む配位子を有する遷移金属化合物も使用可能である。

また、周期律表第4族のビスアミド化合物の好適な例としては、Macromolecules, Vol. 29, 5241(1996)やJournal of American Chemical Society, Vol. 119, No. 16, 3830(1997)、Journal of American Chemical Society, Vol. 121, No. 24, 5798(1999)に開示されている窒素原子に嵩高い置換基を有した架橋型遷移金属化合物を挙げることができる。

10

また、周期律表第4族のビスアルコキシド化合物の好適な例としては、WO87/02370号パンフレットで開示されている周期律表第4族の遷移金属化合物で、好ましくは二つのアリーロキシ配位子が架橋基により結合し、さらに好ましくは、その架橋基が遷移金属に配位し得る架橋型遷移金属化合物を挙げることができる。

さらに、周期律表第8~10族遷移金属のビスイミド化合物は、Journal of American Chemical Society, Vol. 117, 6414、WO96/23010号パンフレットやChemical Communication 849頁、Journal of American Chemical Society, Vol. 120, 4049、WO98/27124号パンフレットで開示されている窒素原子に嵩高い置換基を有した架橋型遷移金属ビスイミド化合物を好適な例として挙げることができる。

20

その他、周期律表第3~10族遷移金属のフェノキシミン化合物の好適な例としては、特開平11-315109号公報で開示されている化合物を挙げることができる。

さらに、これらの成分は、二種以上の混合物として用いることができる。さらに、先述した周期律表第3~12族メタロセン化合物と組合せて複数種を併用することもできる。

これらの中でも第4族遷移金属のメタロセン化合物が好ましい。

【0053】

(C) 有機アルミニウム化合物成分

本発明のオレフィン重合触媒で用いる(C)有機アルミニウム化合物は、一般式 $AlR^3_p X_{3-p}$ で示される化合物が適当である。本発明ではこの一般式で表される化合物を単独で、複数種混合してあるいは併用して使用することができることは言うまでもない。また、この使用は触媒調製時だけでなく、予備重合あるいは重合時にも可能である。この一般式中、 R^3 は炭素数1~20の炭化水素基を示し、Xは、ハロゲン、水素、アルコキシ基、アミノ基を示す。pは1以上3以下までの範囲である。 R^3 としてはアルキル基が好ましく、またXは、それがハロゲンの場合には塩素が、アルコキシ基の場合には炭素数1~8のアルコキシ基が、アミノ基の場合には炭素数1~8のアミノ基が、好ましい。

30

従って、好ましい化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、トリノルマルデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムクロライド等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、 $p=3$ 、 $q=1$ のトリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムヒドリドである。さらに好ましくは、 R^3 が炭素数1~8であるトリアルキルアルミニウムである。

40

【0054】

本発明の触媒は、上記の成分(A)、(B)、(C)を重合槽外であるいは重合槽内で、同時にもしくは連続的に、あるいは一度にもしくは複数回にわたって、接触させることによって形成させることができる。各成分の接触は、脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化

50

水素溶媒中で行うのが普通である。接触温度は特に限定されないが、-20 から150の間で行うのが好ましい。接触順序としては合目的な任意の組み合わせが可能であるが、特に好ましいものを各成分について示せば次の通りである。

通常、まず成分(B)と成分(A)を接触させる。成分(C)の成分(B)への添加は、成分(A)よりも前に、同時に、あるいは後に添加することが可能である。触媒活性やポリマー粒子性状が改良される好ましい接触順としては、成分(B)へ成分(C)を添加し、続いて成分(A)を接触させる方法である。この時、成分(A)にあらかじめ成分(B)に使用したものと同種あるいは異種の成分(C)を使用することが可能である。

各成分を接触させた後は、脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素溶媒にて洗浄することが可能である。

10

【0055】

本発明で使用する成分(A)、(B)および(C)の使用量は任意である。例えば、成分(B)に対する成分(A)の使用量は、成分(B)1gに対し、好ましくは $0.1 \mu\text{mol} \sim 1000 \mu\text{mol}$ 、特に好ましくは $0.5 \mu\text{mol} \sim 500 \mu\text{mol}$ の範囲である。成分(B)に対する成分(C)の使用量は、成分(B)1gに対し、好ましくは遷移金属の量が $0.001 \sim 100 \mu\text{mol}$ 、特に好ましくは $0.005 \sim 50 \mu\text{mol}$ の範囲である。したがって、成分(A)に対する成分(C)の量は、遷移金属のモル比で、好ましくは $10^{-5} \sim 50$ 、特に好ましくは $10^{-4} \sim 5$ 、の範囲内が好ましい。

【0056】

2. 予備重合

本発明のオレフィン重合触媒は、これに重合性モノマーを接触させてこのモノマーを少量重合されることからなる予備重合処理に付すことも可能であり、かつ好ましい。予備重合を行う段階は、任意であり、本発明のすべての触媒成分を接触させた後、あるいは予備重合を行った後に成分(C)を接触させる等の方法も可能である。そのときの重合条件は、本重合のそれよりも温和であるのが普通である。予備重合モノマーとしては、-オレフィンが使用でき、好ましくはエチレンまたはプロピレンである。予備重合量は、通常 $0.01 \sim 100 \text{g-PP/g-触媒}$ 、好ましくは $0.1 \sim 50 \text{g-PP/g-触媒}$ である。また予備重合触媒を使用して重合を行う場合には、追加の成分(C)を使用することもあり、好ましい。

20

上記の各成分の接触の際もしくは接触の後に、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、チタニア等の無機酸化物の固体を共存させるか、または、接触させてもよい。

30

【0057】

3. オレフィンの重合

本発明のオレフィン重合用触媒を用いて -オレフィンを重合または共重合することができる。重合し得る -オレフィンとしては、炭素数2~20程度のものが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。共重合の場合、用いられるコモノマーの種類は、前記 -オレフィンとして挙げられるもののなかから、主成分となるもの以外の -オレフィンを選択して用いることができる。コモノマーの量は、所望する物性(融点、分子量、剛性等)のポリマーを製造するために任意の条件で実施可能であるが、本発明の触媒は通常粒子性状の悪化により製造が困難となる例えばランダム重合体の製造等に適しており、特に低融点のプロピレンランダム共重合体や高ゴム含量のいわゆるエチレン/プロピレンブロック共重合体の製造に適している。

40

本発明の触媒を使用することで形状が揃った比較的粒径の大きいポリマーが製造できる。得られるポリマーの粒径は $500 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ である。また、細孔容積が大きく、相対的に大きいサイズの細孔を持つポリマーを得ることができる。ポリマー同士の付着、重合反応層へのファウリングを著しく改善する効果がある。

【0058】

重合様式は、触媒成分と各モノマーが効率よく接触するならば、あらゆる様式を採用し

50

うる。具体的には、不活性溶媒を用いるスラリー法、溶液重合法、不活性溶媒を実質的に用いないプロピレンを溶媒として用いるバルク法、あるいは実質的に液体溶媒を用いずに各モノマーをガス状に保つ気相法などが採用できる。また、連続重合、回分式重合に適用される。スラリー重合の場合は、重合溶媒として、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族又は芳香族炭化水素の単独又は混合物が用いられる。重合温度は0 ~ 200 であり、また分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。重合圧力は0 ~ 200 MPaの範囲で実施可能である。

【実施例】

【0059】

本発明を以下に実施例を示して具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれら実施例によって制約を受けるものではない。なお、物性測定法は、以下の通りである。

(1) イオン交換性層状珪酸塩粒子、担体等の粒径測定

レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（堀場製作所製「LA-920」）を使用して測定した。造粒前のスラリーのイオン交換性層状珪酸塩の測定は、水を分散媒として用い、屈折率1.32、形状係数1.0として粒径分布および平均粒径（メジアン径）を算出した。造粒後のイオン交換性層状珪酸塩の測定は、エタノールを分散媒として使用して、同様に測定した。

(2) MFR測定

ポリプロピレン系重合体はJIS-K-6758により、またポリエチレン系重合体はJIS-K-6760により測定したメルトインデックス値を示す。

(3) ポリマーBD

ASTM D1895-69に準拠した、ポリマーの嵩密度を示す。

(4) 圧壊強度の測定

島津製作所（株）製 微小圧縮試験器「MCTM-500」を用いて、任意に選んだ10個以上の粒子の圧壊強度を測定し、その平均値を圧壊強度とした。

(5) M/L 0.80を満たす粒子の割合の測定

任意の粒子100個以上を光学顕微鏡で観察し、（株）ニレコ社製 リアルタイム画像処理解析装置「LUZEX FS」を用いて、画像処理して求めた。ここで、Lは投影図の粒子の最大径の値を、MはLと直交する径の値をそれぞれ示す。

(6) 重合パウダー粒径の測定

レッチェテクノロジー社製 粒度分布測定装置カムサイザーを使用して測定した。

(7) 微粉量の測定

粒度分布測定装置カムサイザーを使用した粒度分布測定結果から、500 μm以下の粒子の割合を求めた。

【0060】

(実施例1)

(1) 微粒子の造粒（第1段目造粒工程）

4.5リットルの金属製容器に蒸留水2850ミリリットル、市販のモンモリロナイト（水澤化学社製ベンクレイSL）150gを徐々に添加し、数時間攪拌させた後に、ポリトロンを10分間使用して均一化処理した。平均粒径を測定したところ、モンモリロナイト水スラリーでは0.63 μmであった。このスラリーを、大川原化工機社製噴霧造粒装置（LT-8）を用いて噴霧造粒を実施した。スラリー物性および運転条件は、以下の通りである。

スラリー物性：pH = 9.6、スラリー粘度 = 3500 CP；運転条件：アトマイザー回転数30000 rpm、給液量 = 0.7 L/h、入り口温度 = 200、出口温度 = 140、サイクロン差圧 = 80 mmH₂O

その結果、90gの造粒微粒子を回収した。平均粒径は、10.1 μmであった。形状は球形であった。

(2) 酸処理

1. 0リットルの攪拌翼の付いたガラス製フラスコに、蒸留水510ミリリットル、続いて濃硫酸(96%)150gをゆっくりと添加し、さらに前記造粒した微粒子を80g分散させ、90で2時間加熱処理した。冷却後、このスラリーを減圧ろ過し、ケーキを回収した。このケーキに蒸留水を0.5~0.6リットル加え再スラリー化後、ろ過した。この洗浄操作を4回繰り返した。

回収したケーキを110で終夜乾燥した。乾燥後の重量は67.5gであった。

(3) 再造粒(第2段目造粒工程)

このようにして得られた酸処理微粒子50gを、蒸留水150ミリリットル中に徐々に添加し、攪拌した。バインダーとしてモンモリロナイトの5wt%微粒子スラリー50gを添加し、さらに攪拌した。モンモリロナイト微粒子の平均粒径は、0.6 μ m、バインダー添加量は5.0wt%であった。このスラリーを、大川原化工機社製噴霧造粒装置(LT-8)を用いて噴霧造粒を実施した。スラリー物性および運転条件は、以下の通り。

スラリー物性: pH=5.7、スラリー粘度=180CP; 運転条件: アトマイザー回転数1000rpm、給液量=0.7L/h、入り口温度=130、出口温度=110、サイクロン差圧=80mmH₂O

その結果、48gの造粒粒子を回収した。平均粒径は、75.2 μ mであり、10 μ m以下は、検出されなかった。形状は表面がざらざらしているが、球形であった。形状を測定するとM/Lが0.8以上1.0以下の粒子は94%であった。圧壊強度は7.2MPaであった。結果を表1に示す。

【0061】

(実施例2)

第2段目造粒工程においてバインダー添加量を1wt%とする以外は、実施例1に記載の方法と同様にスラリー調製を行い、同様の方法で噴霧造粒を行った。その結果、45gの球状の造粒粒子を得た。平均粒径は、68.2 μ mであった。M/Lが0.8以上1.0以下の粒子は92%であった。圧壊強度は5.7MPaであった。結果を表1に示す。

【0062】

(実施例3)

第2段目造粒工程において、バインダーとして市販のシリカゾル(「Cataloid-S」、触媒化成工業社製、平均粒径0.3 μ m、SiO₂20~21wt%)をシリカ成分として12.5g(添加量25wt%)添加する以外は、実施例1に記載の方法と同様にスラリー調製を行い、同様の方法で噴霧造粒をおこなった。その結果、54gの球状造粒粒子を得た。平均粒径は、83.2 μ mであった。M/Lが0.8以上1.0以下の粒子の割合は73%であった。圧壊強度は12.1MPaであった。結果を表1に示す。

【0063】

(実施例4)

第2段目造粒工程において、バインダーとして市販のアルミナ粉末(平均粒径4.5 μ m)を13g(添加量26wt%)添加する以外は、実施例1に記載の方法と同様にスラリー調製を行い、同様の方法で噴霧造粒をおこなった。その結果、58gの球状造粒粒子を得た。平均粒径は、78.3 μ mであり、10 μ m以下は検出されなかった。M/Lが0.8以上1.0以下の粒子の割合は82%であった。圧壊強度は8.2MPaであった。結果を表1に示す。

【0064】

(実施例5)

第2段目造粒工程において、バインダーとして市販のZnO微粉末(平均粒径0.5 μ m)を10g(添加量20wt%)添加する以外は、実施例1に記載の方法と同様にスラリー調製を行い、同様の方法で噴霧造粒をおこなった。その結果、55gの球状造粒粒子を得た。平均粒径は、75.3 μ mであった。M/Lが0.8以上1.0以下の粒子の割合は95%であった。圧壊強度は6.5MPaであった。結果を表1に示す。

【0065】

(比較例1)

(1) 微粒子の造粒(第1段目造粒工程)

4.5リットルの金属製容器に蒸留水2850ミリリットル、市販のモンモリロナイト(水澤化学社製ベクレイSL)150gを徐々に添加し、数時間攪拌させた後に、ポルトロンを10分間使用して均一化处理した。平均粒径を測定したところ、モンモリロナイト水スラリーでは0.63 μm であった。このスラリーを、大川原化工機社製噴霧造粒装置(LT-8)を用いて噴霧造粒を実施した。スラリー物性および運転条件は、以下の通りである。

スラリー物性：pH = 9.6、スラリー粘度 = 3500CP；運転条件：アトマイザー回転数3000rpm、給液量 = 0.7L/h、入り口温度 = 200、出口温度 = 140、サイクロン差圧 = 80mmH₂O

10

その結果、90gの造粒微粒子を回収した。平均粒径は、10.1 μm であった。形状は球形であった。

(2) 酸処理

1.0リットルの攪拌翼の付いたガラス製フラスコに、蒸留水510ミリリットル、続いて濃硫酸(96%)150gをゆっくりと添加し、さらに前記造粒した微粒子を80g分散させ、90で2時間加熱処理した。冷却後、このスラリーを減圧ろ過し、ケーキを回収した。このケーキに蒸留水を0.5~0.6リットル加え再スラリー化後、ろ過した。この洗浄操作を4回繰り返した。

回収したケーキを110で終夜乾燥した。乾燥後の重量は67.5gであった。

20

(3) 再造粒(第2段目造粒工程)

このようにして得られた酸処理微粒子50gを、蒸留水150ミリリットル中に徐々に添加し、攪拌した。このスラリーを、大川原化工機社製噴霧造粒装置(LT-8)を用いて噴霧造粒を実施した。このときバインダー成分は添加しなかった。スラリー物性および運転条件は、以下の通り。

スラリー物性：pH = 5.7、スラリー粘度 = 150CP；運転条件：アトマイザー回転数1000rpm、給液量 = 0.7L/h、入り口温度 = 130、出口温度 = 110、サイクロン差圧 = 80mmH₂O

その結果、45gの造粒粒子を回収した。平均粒径は、69.3 μm であった。形状は表面がざらざらしているが、球形であった。形状を測定するとM/Lが0.8以上1.0以下の粒子は92%であった。圧壊強度は3.6MPaであった。結果を表1に示す。

30

【0066】

(比較例2)

微粒子の造粒(第1段目造粒工程)で得られた粒子の平均粒径が4.6 μm の粒子を用いる以外は比較例1と同様にして酸処理および再造粒(第2段目造粒工程)を実施した。

その結果、平均粒径は、57.2 μm 、10 μm 以下は3.5%であった。形状は表面がざらざらしているが、球形であった。形状を測定するとM/Lが0.8以上1.0以下の粒子は95%であった。圧壊強度は4.5MPaであった。結果を表1に示す。

【0067】

【表 1】

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	1	2	
第1段目造粒	原料	—	モンロロナイト						
	粒径	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	4.6
第2段目造粒	種類	—	モンロロナイト	シリカ	アルミナ	ZnO	—	—	
	添加量	5	1	25	26	20	—	—	
	粒径	0.6	0.6	0.3	4.5	0.5	—	—	
	造粒方法	—	噴霧造粒	噴霧造粒	噴霧造粒	噴霧造粒	噴霧造粒	噴霧造粒	
触媒担体の特性	粒径	75.2	68.2	83.2	78.3	75.3	69.3	57.2	
	形状 (M/L \geq 0.8の粒子数)	94	92	73	82	95	92	95	
	圧壊強度	7.2	5.7	12.1	8.2	6.5	3.6	4.5	

【0068】
(実施例6)

10

20

30

40

50

(1) 触媒の調製

以下の操作は、不活性ガス下、脱酸素、脱水処理された溶媒、モノマーを使用して実施した。イオン交換性層状珪酸塩の造粒品は減圧下、200℃で、2時間乾燥を実施した。

内容積1リットルの攪拌翼のついたガラス製反応器に実施例1で得た造粒粒子10gを導入し、ノルマルヘプタン、さらにトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(25mmol)を加え、室温で攪拌した。1時間後、ヘプタンにて十分に洗浄し、スラリーを100mlに調製した。

次に、あらかじめ(r)-ジメチルシリレンビス{1-[2-エチル-4-(2-フルオロ-4-ピフェニル)-4H-アズレニル]}ハフニウムジクロリド0.30mmolに混合トルエン43mlを加え1時間以上攪拌した後に、トリイソブチルアルミニウムを1.5mmol(ヘプタン溶液, 2.13ml)を室温にて1時間反応させておいた混合液を、造粒粒子スラリーに加え、1時間攪拌した。

10

(2) 予備重合

続いて、窒素で十分置換を行った内容積1.0リットルの攪拌式オートクレーブに混合ヘプタン105mlを導入し、40℃に保持した。そこに先に調製した造粒粒子/錯体スラリーを導入した。温度が40℃に安定したところでプロピレンを10g/時間の速度で供給し、温度を維持した。2時間後、プロピレンの供給を停止し、さらに2時間維持した。サイホンにて予備重合触媒スラリーを回収し、上澄みを約100ml除き、40℃にて減圧下乾燥した。この操作により触媒1g当たりポリプロピレンが2.0gを含む予備重合触媒が得られた。

20

(3) 気相重合

内容積3リットルの攪拌式オートクレーブ内に塩化ナトリウム200gを導入し、十分に過熱乾燥させ窒素で十分置換した後に、トリイソブチルアルミニウム・n-ヘプタン溶液2.76ml(2.02mmol)を加え、水素100mlを導入し、70℃に昇温しその温度を維持した。プロピレンを圧力が2.0MPaとなるように導入し、そこに先に実施した予備重合触媒をノルマルヘプタンにスラリー化し、触媒として(予備重合ポリマーの重量は除く)40mgを圧入し重合を開始した。槽内温度を70℃に保ち、圧力は2.0MPaとなるようにプロピレンをフィードした。60分後、エタノール5mlを加え、残ガスをバージして得られたポリマーを回収した。その結果、210gのポリマーが得られた。触媒活性は、5250g-PP/g-触媒・時であった。ポリマーBD=0.41(g/cc)、MFR=23.4(dg/分)、融点は156.1℃であった。重合パウダーの粒径は、1.2mmで、球形であり、500μm以下の微粉0.2wt%であった。結果を表2に示す。

30

【0069】

(実施例7~10)

実施例2から実施例5で製造した造粒粒子を用いて、実施例6と同様にオレフィン重合用触媒として調製して、重合評価を実施した。その結果を表2に示した。いずれも得られた重合パウダーの性状は良好であった。

【0070】

(比較例3)

比較例1で調製した造粒粒子を用い、実施例6と同様の方法で触媒の調製、予備重合、重合評価を実施した。その結果、190gのポリマーが得られた。触媒活性は、4750g-PP/g-触媒・時であった。ポリマーBD=0.34(g/cc)、MFR=57.5(dg/分)、融点は156.5℃であった。重合パウダーの粒径は、0.9mmであり、破碎した粒子が多く、500μm以下の微粉が24%も発生した。結果を表2に示す。

40

【0071】

(比較例4)

比較例2で調製した造粒粒子を用い、実施例6と同様の方法で触媒の調製、予備重合、重合評価を実施した。その結果、195gのポリマーが得られた。触媒活性は、4800

50

g - P P / g - 触媒・時であった。ポリマーBD = 0.34 (g / cc)、MFR = 45.7 (dg / 分)、融点は156.7 であった。重合パウダーの粒径は、0.6 mm であり、破碎した粒子が多く、500 μm以下の微粉が18%も発生した。結果を表2に示す。

【0072】

(実施例11)

(1) 触媒の調製

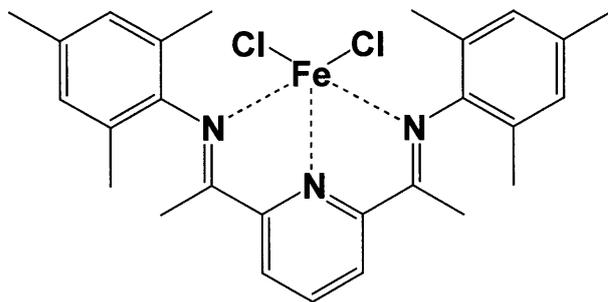
窒素雰囲気下、2 Lのフラスコに200 で2時間減圧乾燥処理した実施例1で得た造粒粒子を100 g入れ、n - ヘプタン0.34 Lに分散させてスラリーとした。ここへ、室温で攪拌しながら、トリエチルアルミニウムのn - ヘプタン溶液(濃度0.61 mol / L)0.49 Lを添加して1時間反応させた後、n - ヘプタンを0.85 L添加して10分間攪拌した。沈降分離して上澄み液0.85 Lを抜き出した。次いでn - ヘプタン0.85 Lを加えて10分間攪拌後、沈降分離して、上澄み液0.85 L抜き出す洗浄工程を3回繰り返した。n - ヘプタンを1.0 L加えて濃度を調製した。

窒素雰囲気下、容量10 Lの誘導攪拌装置付き反応器にn - ヘプタン3.0 Lを導入し、調製した有機A1処理した触媒担体スラリーを全量添加した。次いでトリエチルアルミニウムのn - ヘプタン溶液(濃度0.61 mol / L)を0.13 L添加し、10分間攪拌した。次いで、下記構造式のFe錯体40.0 mmol (2.1 g)をトルエン0.40 Lに分散して添加し、10分間攪拌した。温度を80 に昇温し、エチレンガスを3.0 NL / 分の速度で200分間導入して予備重合を行った。エチレンの供給を停止し、反応器内のエチレンガスを窒素で置換した。

得られた予備重合触媒スラリーを冷却して40 とし、沈降分離して上澄みを3.0 L抜き出した。n - ヘプタン6.0 Lを追加して、40 で5分間攪拌した後、攪拌を止めて30分間静置沈降を行い、上澄み液6.0 Lを抜き出した。次いで、n - ヘプタンを6.0 L追加して、40 で5分間攪拌した後、攪拌を止めて30分静置沈降し、上澄みを6.0 L抜き出す工程を3回繰り返した。

【0073】

【化1】



【0074】

洗浄を行った予備重合触媒スラリー全量を窒素雰囲気下において、伝導受熱のためのスチームジャケットを装備した15 L槽型振動式減圧乾燥機に抜き出した。ヘプタン4 Lを反応器に追加して反応器内に残存した内容物を全て乾燥機に抜き出した。乾燥機に移送した予備重合触媒スラリーを静置して上澄み液約5 Lを除去した後、70 に加熱しながら減圧乾燥を行って溶媒を留去した。温度を保持したまま、目視にて溶媒がほぼ留去されたことを確認してから2時間減圧乾燥を行い、この結果、予備重合触媒粉末785 gを回収した。この予備重合触媒にはエチレンが685 g / g - 触媒の割合で予備重合されていた。

(2) エチレン - 1 - ヘキセン共重合

上記(1)で得た予備重合触媒を用いて連続式気相流動床気相重合設備を使用してエチレンと1 - ヘキセンの気相共重合を行った。即ちエチレンとヘキセンと水素の混合ガス(

ヘキセン/エチレン = 2.7%、水素/エチレン = 0.036%) が循環する連続式気相重合反応器に(5)で得られた予備重合触媒粉末を6.53 g/hr、トリイソブチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドを各々1.60 g/hr、0.11 g/hrを、間欠的に供給した。重合反応の条件は90℃、エチレン分圧18 kg/cm²、重合槽内でのガス線速度は0.50 m/秒、平均滞留時間7.8時間であった。トータル生産量が240 Kgに達した時の生成ポリエチレンの重合レート(単位時間当たりの生産量)は7.3 Kg/hであった。重合結果を表2に示す。得られた重合体の粒子性状は良好であり、ガス循環系の差圧の上昇や重合壁への付着はみられなかった。

【0075】

【表 2】

		実施例						比較例	
		6	7	8	9	10	11	3	4
触媒成分	触媒担体	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例1	比較例1	比較例2
	遷移金属化合物	メタロセン	メタロセン	メタロセン	メタロセン	メタロセン	Fe錯体	メタロセン	メタロセン
重合活性		5250	5100	3690	2800	4200	8780	4750	4800
ポリマーの性状	g/g	0.41	0.41	0.43	0.45	0.45	0.41	0.34	0.34
	g/cm ³	23.4	30	35.2	24.3	25.7	0.7	57	45.7
	g/10min	1.2	1.2	1.1	0.8	1	1.5	0.9	0.6
パウダー粒径		0.2	0.1	0	0	0.3	0.1	24	18
微粉									

【 0 0 7 6 】

本発明によって、粒子性状に優れたオレフィン重合用触媒成分を製造することができる。本発明のオレフィン重合用触媒成分を用いれば、特に気相重合においても粒子の破碎がなく微粉の発生が少なく、大粒径で、形状が揃っており、流動性が良好なペレットと同等に扱うことのできる重合パウダーを高活性で、低コストで工業的・経済的に優れた方法で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2000-001310(JP,A)
特開平07-228621(JP,A)
特開2003-252923(JP,A)
特表2003-513164(JP,A)
特開平11-300208(JP,A)
特開平09-328311(JP,A)
特開2003-026717(JP,A)
特表2000-513402(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/00 - 4/82