

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4051156号
(P4051156)

(45) 発行日 平成20年2月20日(2008.2.20)

(24) 登録日 平成19年12月7日(2007.12.7)

(51) Int.Cl. F 1
CO8F 4/6592 (2006.01) CO8F 4/6592
CO8F 10/00 (2006.01) CO8F 10/00 510

請求項の数 3 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平11-125735	(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
(22) 出願日	平成11年5月6日(1999.5.6)	(74) 代理人	100106817 弁理士 鷹野 みふね
(65) 公開番号	特開2000-319314(P2000-319314A)	(72) 発明者	菅野 利彦 神奈川県横浜市青葉区鴨志田1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(43) 公開日	平成12年11月21日(2000.11.21)	(72) 発明者	山本 和弘 神奈川県横浜市青葉区鴨志田1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
審査請求日	平成17年12月26日(2005.12.26)	(72) 発明者	丸山 康夫 神奈川県横浜市青葉区鴨志田1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分(A)、(B)、及び(C)からなるオレフィン重合用触媒を、該成分(A)、(B)、及び(C)を接触させることにより製造する方法において、前記成分(C)が、(i) マグネシウム及びカルシウムからなる群から選択されるアルカリ土類金属の水酸化物、ケイ酸塩、アルキル塩、又はアルコール化合物の塩と、(ii) 粉末X線回折測定における回折ピークの半値幅($\gamma_{1/2}$: °)が2.0以上の微粒子担体とを、水中にて接触させることにより得られるものであることを特徴とする、オレフィン重合用触媒の製造方法。

成分(A)：共役五員環配位子を少なくとも1個有する周期律表IV族遷移金属化合物。 10

成分(B)：一般式[A₁R₃]で表される有機アルミニウム化合物。

(ここで、3個のRは、それぞれ独立に水素、ハロゲン、シロキシ基、炭素数1~6のアルキレン架橋シロキシ基、又は炭素数1~10の炭化水素基を表し、相互に同一でも異なってもよい。ただし、3個のRのうち少なくとも1個は炭素数1~10の炭化水素基である。)

成分(C)：微粒子組成物。

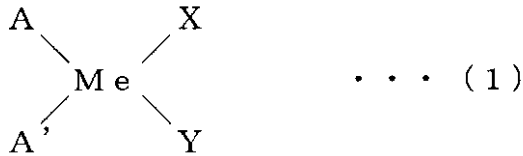
【請求項2】

前記微粒子担体(ii)が、 - オレフィン重合体、芳香族不飽和炭化水素重合体、極性基含有重合体、無機酸化物、及び無機水酸化物からなる群から選ばれる物質により構成されていることを特徴とする、請求項1記載のオレフィン重合用触媒の製造方法。 20

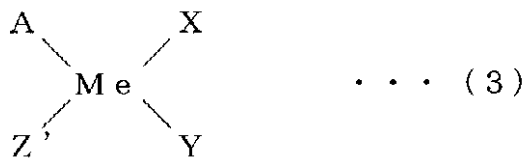
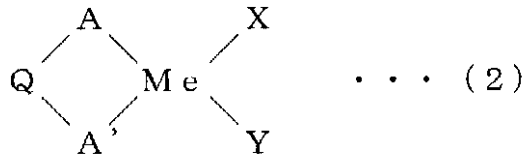
【請求項3】

前記成分(A)が、下記一般式(1)~(4)のいずれかで表される化合物である、請求項1記載のオレフィン重合用触媒の製造方法。

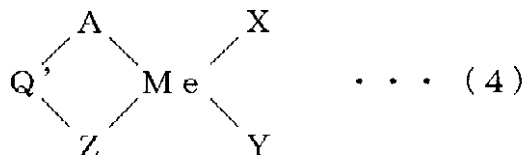
【化1】



10



20



[ここで、Meは周期律表I V族から選ばれる金属原子を、A及びA'はそれぞれ共役五員環配位子(同一化合物内において相互に同一でも異なってもよい)を、Zは窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子又はイオウ原子を含む結合性配位子を、Z'は水素原子、ハロゲン原子、又は炭化水素基を、Qは二つの共役五員環配位子を任意の位置で架橋する結合性基を、Q'は共役五員環配位子Aの任意の位置と結合性配位子Zとを架橋する結合性基を、そしてX及びYはそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、リン含有炭化水素基又はケイ素含有炭化水素基を表す。]

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン重合用触媒の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、煩雑な工程を要しない簡略化されたオレフィン重合用触媒の製造方法に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

メタロセン触媒をオレフィン重合用触媒として工業的に用いる場合、高い効率で安定して重合体を得るためには、重合系において固体の状態で使用する、すなわち固体触媒とする必要がある。

【0003】

メタロセン触媒を固体触媒とする方法として、メタロセン錯体とメチルアルモキサン又は有機ホウ素化合物とを微粒子担体へ担持させる方法が提案されている(特開平61-296008号、同63-51407号、同63-152608号、W O 88-05058号、特開平3-179005号、同4-142306号

50

、同5-148316号、同5-239138号、及び同5-247128号各公報等)。

【0004】

しかしながら、これらの担持触媒では、メタロセン錯体と助触媒であるメチルアルモキサンや有機ホウ素化合物がいずれも、重合時(予備重合を含めて)に使用する有機溶媒に可溶であるため、未担持の触媒成分が残存した状態で重合を行うと、粒子性状の良好な重合体が得られない。

そこで、粒子性状の良好な重合体を得るために、担持触媒を製造する際に有機溶媒による洗浄をあらかじめ行って未担持の触媒成分を除去することが必要であったが、これでは触媒の製造工程が複雑になり、また有機溶媒を多量に必要とするという問題があった。

【0005】

また、助触媒成分として、担体の機能を有する有機溶媒に不溶な粘土鉱物を用い、良好な粒子性状の重合体を効率よく得ようとする提案(特開平5-105721号、同5-301917号等)が行われている。この場合、該粘土鉱物の表面積増大等を目的として酸処理等を施す場合がある場合があるが、かかる酸処理は水中でも可能であるから、有機溶媒を多量に使用する必要はない。しかしながら、粘土鉱物はその種類によって結晶構造が決まっており、助触媒としての性能や重合体の粒子性状の制御が当該結晶構造に左右されるため、適切な粘土鉱物の選定が容易ではないという問題があった。

【0006】

一方、重合活性を高める方法としてアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む化合物を用いる方法が提案されており(特開昭64-6004号、特開平3-290408号、同4-285609号、同5-97923号、同6-172434号、同7-138313号、同7-216014号、特開平7-258323号、同7-330821号、同8-12716号、同8-176225号、同9-12624号各公報等)、その中には無機酸化物への担持を行っているものも含まれるが、これらの触媒の調製は、いずれの場合も有機溶媒中で行っているため、触媒製造工程が煩雑になるという問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するためになされたものであって、スラリー重合や気相重合に適用した場合でも、また特殊な担体を用いなくても、粒子性状の良好なポリマーを高収率で製造しうる触媒を調製する方法を提供すること、特に、メタロセン錯体を担持させる前の煩雑な担体処理工程が簡略化された触媒の製造方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果なされたものである。すなわち、本発明は、下記成分(A)、(B)、及び(C)からなるオレフィン重合用触媒を、該成分(A)、(B)、及び(C)を接触させることにより製造する方法において、前記成分(C)が、(i) マグネシウム及びカルシウムからなる群から選択されるアルカリ土類金属の水酸化物、ケイ酸塩、アルキル塩、又はアルコール化合物の塩と、(ii) 粉末X線回折測定における回折ピークの半値幅($\Delta 2\theta_{1/2}$)が2.0以上の微粒子担体とを、水中にて接触させることにより得られるものであることを特徴とする、オレフィン重合用触媒の製造方法を提供する。

【0009】

成分(A)：共役五員環配位子を少なくとも1個有する周期律表I V族遷移金属化合物。

成分(B)：一般式[A₁R₃]で表される有機アルミニウム化合物。

(ここで、3個のRは、それぞれ独立に水素、ハロゲン、シロキシ基、炭素数1~6のアルキレン架橋シロキシ基、又は炭素数1~10の炭化水素基を表し、相互に同一でも異なっていてもよい。ただし、3個のRのうち少なくとも1個は炭素数1~10の炭化水素基である。)

成分(C)：微粒子組成物。

【0010】

10

20

30

40

50

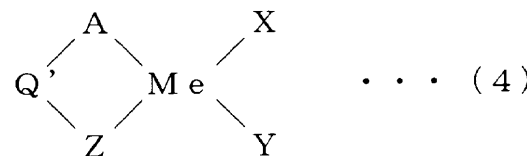
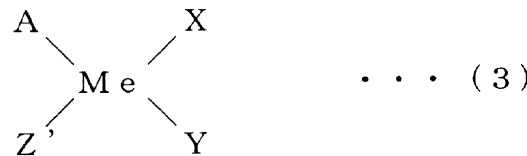
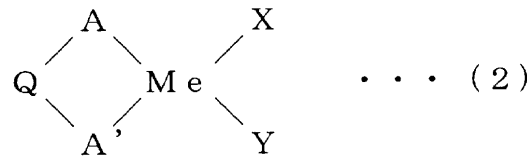
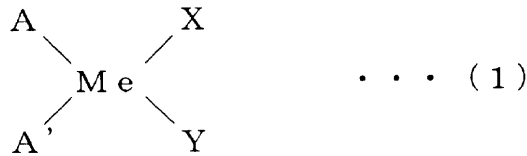
また、本発明は、前記微粒子担体 (ii) が、 α -オレフィン重合体、芳香族不飽和炭化水素重合体、極性基含有重合体、無機酸化物、及び無機水酸化物からなる群から選ばれる物質により構成されていることを特徴とする前記オレフィン重合用触媒の製造方法を提供する。

【0011】

また、本発明は、前記成分 (A) が、下記一般式 (1) ~ (4) のいずれかで表される化合物である前記オレフィン重合用触媒の製造方法を提供する。

【0012】

【化2】



【0013】

[ここで、Meは周期律表I V族から選ばれる金属原子を、A及びA'はそれぞれ共役五員環配位子(同一化合物内において相互に同一でも異なってもよい)を、Zは窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子又はイオウ原子を含む結合性配位子を、Z'は水素原子、ハロゲン原子、又は炭化水素基を、Qは二つの共役五員環配位子を任意の位置で架橋する結合性基を、Q'は共役五員環配位子Aの任意の位置と結合性配位子Zとを架橋する結合性基を、そしてX及びYはそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、リン含有炭化水素基又はケイ素含有炭化水素基を表す。]

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明のオレフィン重合用触媒の製造方法は、遷移金属化合物(成分(A))と、有機アルミニウム化合物(成分(B))と、微粒子組成物(成分(C))とを接触させる工程を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

(1) 成分 (A) : 遷移金属化合物

本発明の方法で用いられる前記成分 (A) は、共役五員環配位子を少なくとも 1 個有する周期律表 I V 族の遷移金属化合物である。

【 0 0 1 7 】

共役五員環配位子としては、シクロペンタジエニル基又は該シクロペンタジエニル基の誘導体が挙げられる。シクロペンタジエニル基の誘導体としては、好ましくは置換基としては炭素数 1 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を有するものが挙げられる。該炭化水素基は一価の基としてシクロペンタジエニル基と結合していても、また置換基が複数存在するときそのうちの 2 個がそれぞれ他端 (- 端) で結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環を形成していてもよい。後者の例としては、2 個の置換基がそれぞれ - 端で結合して該シクロペンタジエニル基中の隣接した 2 個の炭素原子を共有して縮合六員環又は縮合七員環を形成しているもの、すなわちインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、アズレニル基が挙げられる。

10

【 0 0 1 8 】

前記成分 (A) は、かかる共役五員環配位子を 1 個以上、好ましくは 1 ~ 2 個、特に好ましくは 2 個有するものである。また、周期律表 I V ~ V I 族の遷移金属は、好ましくは周期律表 I V 族の遷移金属である。

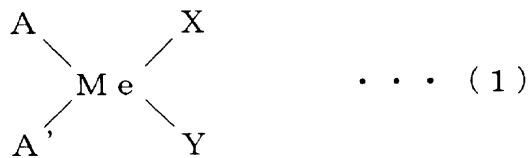
【 0 0 1 9 】

かかる遷移金属化合物として特に好ましいものは、下記一般式 (1) ~ (4) のいずれかで表される化合物である。

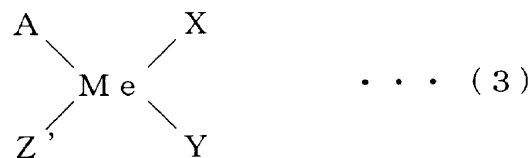
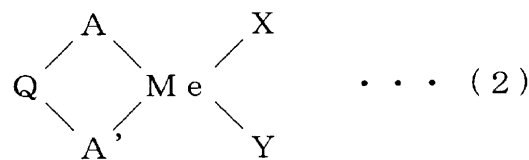
20

【 0 0 2 0 】

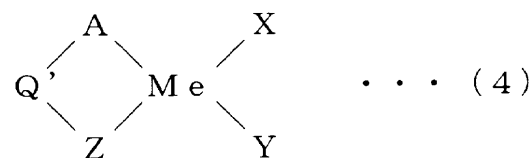
【化 3】



30



40



50

【 0 0 2 1 】

ここで、Me は周期律表 I V ~ V I 族から選ばれる金属原子、好ましくは周期律表 I V 族金属原子、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム等である。特に好ましくはジルコニウム又はハフニウムである。

【 0 0 2 2 】

A 及び A' はそれぞれ共役五員環配位子を表し、これらは同一化合物内において相互に同一でも異なってもよい。A 及び A' の具体例としては、シクロペンタジエニル基を挙げることができる。シクロペンタジエニル基は水素原子を 5 個有するもの (C₅H₅-) であってもよく、またその誘導体、すなわちその水素原子のいくつかが置換基で置換されているものであってもよい。この置換基の例としては、炭素数 1 ~ 30、好ましくは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基が挙げられる。この炭化水素基は一価の基としてシクロペンタジエニル基と結合していても、またこれが複数存在するときそのうちの 2 個がそれぞれ他端 (- 端) で結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環を形成していてもよい。後者の例としては、2 個の置換基がそれぞれ - 端で結合して該シクロペンタジエニル基中の隣接した 2 個の炭素原子を共有して縮合六員環又は縮合七員環を形成しているもの、すなわちインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、アズレニル基が挙げられる。

10

【 0 0 2 3 】

また、縮合六員環、縮合七員環の二重結合部分は水素添加 (水添) されて飽和していてもよい。このなかで好ましいものは、シクロペンタジエニル基もしくはインデニル基又はそれらの六員環部分の水添体、アズレニル基又はその七員環部分の水添体である。

20

【 0 0 2 4 】

共役五員環配位子上の置換基としては、前述の炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基の他に、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基 (エトキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基等)、炭素数 1 ~ 24 のケイ素含有炭化水素基 (トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等)、炭素数 1 ~ 18 のリン含有炭化水素基 (ジフェニルホスフィノ基、ジブチルホスフィノ基等)、炭素数 1 ~ 18 の窒素含有炭化水素基 (ジメチルアミノ基、アニリル基等)、炭素数 1 ~ 18 のホウ素含有炭化水素基 (ジエチルボラニル基、ジフェニルボラニル基等) が挙げられる。これらの置換基が複数ある場合、それぞれの置換基は同一であっても異なってもよい。これらの置換基の中で好ましいものは、前記炭化水素基、ハロゲン原子基、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基である。

30

【 0 0 2 5 】

Me と結合している Z は窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子又はイオウ原子を含む結合性配位子を表し、好ましくは窒素原子、酸素原子又はイオウ原子である。

【 0 0 2 6 】

Z' は水素原子、ハロゲン原子、又は炭化水素基を表す。好ましくは、炭化水素基としては炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基 (メチルベンジル基、フェニル基等)、アルコキシ基としては好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 のもの (メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基等)、チオアルコキシ基としては炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 のもの (チオメトキシ基、チオブトキシ基、チオフェノキシ基、- トルエンチオキシ基等)、ケイ素含有炭化水素基としては好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のもの (トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等)、窒素含有炭化水素基としては好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のもの (ジメチルアミノ基、アニリル基、キノリル基等)、リン含有炭化水素基としては好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のもの (ジフェニルホスフィノ基、ジブチルホスフィノ基等)、および水素原子、塩素原子、臭素原子等である。

40

【 0 0 2 7 】

Q は二つの共役五員環配位子 A 及び A' を任意の位置で架橋する結合性基を、Q' は共役

50

五員環配位子 A の任意の位置と結合性配位子 Z とを架橋する結合性基を、それぞれ表す。

【 0 0 2 8 】

Q 及び Q' の具体例としては、

(イ) メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、フェニルメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基類、

(ロ) シリレン基、ジメチルシリレン基、フェニルメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基類、

(ハ) ゲルマニウム、リン、窒素、ホウ素あるいはアルミニウムを含む炭化水素基、具体的には (CH₃)₂Ge、(C₆H₅)₂Ge、(CH₃)P、(C₆H₅)P、(C₄H₉)N、(C₆H₅)N、(CH₃)B、(C₄H₉)B、(C₆H₅)B、(C₆H₅)Al、(CH₃O)Al、で示される基等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、アルキレン基類及びシリレン基類である。

10

【 0 0 2 9 】

Me と結合した X 及び Y は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、リン含有炭化水素基又はケイ素含有炭化水素基を、それぞれ表す。X 及び Y は相互に同一でも異なってもよい。

【 0 0 3 0 】

好ましい炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 10 のもの(メチル基、ベンジル基、フェニル基等)が挙げられる。好ましいアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 10 のもの(メトキシ基、フェノキシ基等)が挙げられる。好ましいリン含有炭化水素基としては、ジフェニルホスフィン基等の炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 12 のものが挙げられる。好ましいケイ素含有炭化水素基としては、トリメチルシリル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基等の炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 12 のものが挙げられる。これらのうちハロゲン原子、炭化水素基(特に炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基)、又はアミノ基が好ましい。

20

【 0 0 3 1 】

本発明によるオレフィン重合用触媒において、成分(A)として一般式(1)~(4)のいずれかで表される化合物のうち、特に好ましいものは以下の置換基の組み合わせを有するものである。

A 又は A' ; シクロペンタジエニル、n-ブチル-シクロペンタジエニル、インデニル、2-メチル-インデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、テトラヒドロインデニル、2-メチル-テトラヒドロインデニル、2-メチルベンゾインデニル、2,4-ジメチルアズレニル、2-メチル-4-フェニルアズレニル、2-メチル-4-(2-ナフチル)アズレニル、2-メチル-4-(4-t-ブチルフェニル)アズレニル

30

Q 又は Q' ; エチレン、ジメチルシリレン、イソプロピリデン、

Z ; t-ブチルアミド、フェニルアミド、シクロヘキシルアミド

Me ; IV 族遷移金属

X、Y ; 塩素原子基、メチル基、ジエチルアミノ基

【 0 0 3 2 】

また、上記一般式(1)~(4)で表される成分(A)は、同一の一般式で示される化合物及び/又は異なる一般式で表される化合物の2種以上の混合物として用いることもできる。

40

【 0 0 3 3 】

(イ) 一般式(1)で表される化合物としては、例えば次のものが挙げられる。

(1) ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

(2) 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リド

(3) ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

(4) ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

(5) ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(6) ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド

50

- (7)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル
 (8)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジネオペンチル
 (9)(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド

【0034】

(ロ)一般式(2)で表される化合物の中で、Q = アルキレン基のものとしては、例えば次のものが挙げられる。

- (1)エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド
 (2)エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル
 (3)エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド
 (4)エチレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド 10
 (5)エチレン(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド
 (6)イソプロピリデンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド
 (7)イソプロピリデンビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド
 (8)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

【0035】

- (9)メチレン(シクロペンタジエニル)(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リド
 (10)イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド 20
 (11)イソプロピリデン(2-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド
 (12)イソプロピリデン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド
 (13)エチレン(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド
 (14)エチレン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド
 (15)エチレンビス[4-(1-フェニル-3-メチル-インデニル)]ジルコニウムジクロリド 30
 (16)シクロヘキシリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

【0036】

また、Q = シリレン基のものとしては、例えば次のようなものが挙げられる。

- (1)ジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド
 (2)ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド
 (3)ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド
 (4)ジメチルシリレンビス(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 40
 (5)ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド
 (6)ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 4-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-4-シラインデニル)ジルコニウムジクロリド
 (7)フェニルメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド
 (8)フェニルメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド
 (9)テトラメチルジシリレン(3-メチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコ 50

ニウムジクロリド

【 0 0 3 7 】

(10)ジメチルシリレン(3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(11)ジメチルシリレン(2-メチルシクロペンタジエニル)(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(12)ジメチルシリレン(ジメチルシクロペンタジエニル)(オクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(13)ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4-ヒドロ-4-フェニルアズレニル)]ジルコニウムジクロリド

(14)ジクロロ{1,1'-ジメチルメチレンビス[2-メチル-4-(4-ビフェニリル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(15)ジクロロ{1,1'-ジメチルゲルミレンビス[2-メチル-4-(4-ビフェニリル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(16)ジクロロ{1,1'-エチレンビス[2-メチル-4-(4-ビフェニリル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(17)ジクロロ{1,1'-トリメチレンビス[2-メチル-4-(4-ビフェニリル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(18)ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-i-プロピル-4-(4-ビフェニリル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

【 0 0 3 8 】

(19)ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-メチル-4-(2-フルオロ-4-ビフェニリル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(20)ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-エチル-4-(2-フルオロ-4-ビフェニリル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(21)ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-メチル-4-(2',6'-ジメチル-4-ビフェニリル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(22)ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-メチル-4-(1-ナフチル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(23)ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-i-プロピル-4-(1-ナフチル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(24)ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-エチル-4-(2-ナフチル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(25)ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-i-プロピル-4-(4-tert-ブチルフェニル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(26)ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-エチル-4-(9-アントリル)-4H-アズレニル]}ジルコニウム

(27)ジクロロ{ジメチルシリレン-1-[2-メチル-4-(4-ビフェニリル)-4H-アズレニル]-1-[2-メチル-4-(4-ビフェニリル)インデニル]}ジルコニウム

(28)ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-メチル-4-(4-ビフェニリル)-4H-5,6,7,8-テトラヒドロアズレニル]}ジルコニウム

【 0 0 3 9 】

Q = ゲルマニウム、リン、窒素、ホウ素あるいはアルミニウムを含む炭化水素基のものとしては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1)ジメチルゲルマニウムビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

(2)ジメチルゲルマニウム(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(3)メチルアルミニウムビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

(4)フェニルアルミニウムビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

10

20

30

40

50

- (5)フェニルホスフォノビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド
 (6)エチルボラノビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド
 (7)フェニルアミノビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド
 (8)フェニルアミノ(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド
 【0040】

(ハ)一般式(3)で表される化合物としては、例えば次のようなものが挙げられる。

- (1)ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス(フェニル)アミノジルコニウムジクロリド
 (2)インデニル-ビス(フェニル)アミノジルコニウムジクロリド
 (3)ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス(トリメチルシリル)アミノジルコニウムジクロリド
 (4)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
 (5)シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド
 (6)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
 (7)シクロペンタジエニルジルコニウムベンジルジクロリド
 (8)シクロペンタジエニルジルコニウムジクロロハイドライド
 (9)シクロペンタジエニルジルコニウムトリエトキシド
 【0041】

(ニ)一般式(4)で表される化合物としては、例えば次のようなものが挙げられる。

- (1)ジメチルシリレン(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リド
 (2)ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)-tert-ブチルアミドジルコニウムジクロリド
 (3)ジメチルシリレン(インデニル)シクロヘキシルアミドジルコニウムジクロリド
 (4)ジメチルシリレン(テトラヒドロインデニル)デシルアミドジルコニウムジクロリド
 (5)ジメチルシリレン(テトラヒドロインデニル)((トリメチルシリル)アミノ)ジルコニウムジクロリド
 (6)ジメチルゲルマン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(フェニル)アミノジルコニウムジクロリド
 【0042】

(ホ)前述の(イ)~(ニ)に例示した化合物のジルコニウムに結合しているX及びY部分をなす塩素原子の一方又は両方を、水素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、フェニル基、フルオロフェニル基、ベンジル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などに置き換えたものも、成分(A)として使用可能な化合物として挙げることができる。

【0043】

(ヘ)前述の(イ)~(ホ)に例示したジルコニウム化合物の中心金属(Me)のジルコニウムをチタン、ハフニウム、タンタル、ニオブ、バナジウム、タングステン、モリブデン等に換えた化合物も成分(A)として使用可能な化合物として挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物又はチタン化合物であり、特に好ましいものはジルコニウム化合物又はハフニウム化合物である。

【0044】

(2)成分(B):有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式 $[AlR_3]$ で表される化合物である。ここで、Rは、それぞれ水素、ハロゲン、シロキシ基、炭素数1~6のアルキレン架橋シロキシ基、又は炭素数1~10の炭化水素基であって、複数あるRは同一でも異なってもよい。ただし、3個存在するRのうち少なくとも1個は炭素数1~10の炭化水素基である。

【0045】

好ましい化合物の具体例としては、(イ)トリアルキルアルミニウム、例えばトリメチル

10

20

30

40

50

アルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリ n -プロピルアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウムなど、(ロ)アルキルアルミニウムハライド、例えばジメチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなど、(ハ)アルキルアルミニウムハイドライド、例えば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、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなど、(ニ)アルキルアルミニウムシロキシド、例えばジメチルアルミニウム(トリメチルシロキシド)、ジエチルアルミニウム(トリメチルシロキシド)など、を例示することができる。これらは各群内であるいは各群間で複数混合して用いることも可能である。

10

【0046】

これらの有機アルミニウム化合物のうちで好ましいものは、トリメチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のメチルアルミニウム、エチルアルミニウム及びイソブチルアルミニウムの誘導體、すなわち上記の式でRの少なくとも1つがメチル、エチル又はイソブチルであるもの、である。また、特に好ましいものは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、又はそれらの混合物である。

【0047】

(3)成分(C):微粒子組成物

本発明で用いられる成分(C)の微粒子組成物は、(i)アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む化合物(以下、「成分i」ということがある)と、(ii)粉末X線回折測定における回折ピークの半値幅($\theta_1 / \theta_2 ; ^\circ$)が2.0以上の微粒子担体(以下、「成分ii」ということがある)とを、水中にて接触させることにより得られるものである。

20

【0048】

(i)アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む化合物

ここで用いられるアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む化合物としては、次のようなものが挙げられる。

【0049】

アルカリ土類金属はマグネシウム又はカルシウムである。

30

【0052】

アルカリ土類金属化合物としては、当該金属の水酸化物、ケイ酸塩、アルキル塩、アルコール化合物の塩であり、さらに好ましくは水酸化物、アルキル塩、アルコールの化合物である。

【0053】

アルカリ土類金属化合物の具体例としてマグネシウム化合物を例示すると、水酸化マグネシウム、オルトケイ酸マグネシウム、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウムなどが挙げられる。これらは各群内及び各群間で併用することができる。

40

【0054】

本発明の上述したアルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物は、各々単独で用いても、またそれらを適宜組み合わせることで混合物として用いてもよい。

【0055】

(ii)微粒子担体

本発明の成分(C)に用いられる微粒子担体は、粉末X線回折測定における回折ピークの半値幅($\theta_1 / \theta_2 ; ^\circ$)が2.0以上のものである。

【0056】

ここでいう粉末X線回折測定における回折ピークの半値幅($\theta_1 / \theta_2 ; ^\circ$)とは、粉

50

末X線測定のパークプロファイルにおける回折線の高さ(H)の半分のところ(H/2)で測定した回折線幅($\beta_{1/2}$)であり、単位は度($^{\circ}$)を用いる(図1参照)。

【0057】

半値幅は、一般に、粉末を構成している結晶子(crystallite)の大きさを反映する。すなわち結晶子の大きさが $0.2\mu\text{m}$ (2000)よりも小さくなると回折線の幅が拡散し、これが20程度以下になるといわゆる非晶質の回折図形を示すようになる。従って、半値幅 $\beta_{1/2}$ が小さいほど結晶子のサイズは大きいことになる。

【0058】

本発明に用いられる微粒子担体の粉末X線回折の測定における回折ピークの半値幅($\beta_{1/2}; ^{\circ}$)は、2.0以上であるが、このことは、前記微粒子担体の結晶子のサイズが粉末X線測定における回折線の幅を広げる程度に十分小さいか、もしくは結晶性を持たない(アモルファス状態の)固体成分、いわゆる結晶性の低い(悪い)固体成分であることを示す。

【0059】

結晶性の低い固体成分を微粒子担体として用いる利点としては、次のような点が挙げられる。すなわち、オレフィン重合用触媒に適用する場合、十分な触媒活性を得るためには、固体成分の表面積、細孔径、細孔容積等を目的に応じて制御することが必要となるが、結晶性の低い固体成分は、固体成分の製造時にこれらの制御を行いやすいという点で優れている。また、結晶性の高い固体成分は、しばしば重合中における固体成分の崩壊が起こりにくいため、例えばオレフィン重合体をフィルムに成形した際などには外観不良の原因となる場合がある。よって、固体成分の崩壊のし易さも重要となってくるが、結晶性の高い固体成分は、固有の性質を持つため、かかる目的に合わせた制御が困難であることが予想されるが、結晶性の低い固体成分については、このような崩壊のし易さに関する制御も行いやすいという利点がある。

【0060】

したがって、前記微粒子担体の半値幅($\beta_{1/2}$)が2.0未満では、結晶性が高くなりすぎるため、その表面積、細孔径、細孔容積等の制御が行いにくくなり、また、重合時に均一な崩壊が起こりにくく成形時の外観不良を招く場合がある。

【0061】

また、本発明の微粒子担体の構成粒子は十分小さいものが好ましい。好ましい粒径は、一般的には $1\sim 3000\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 2000\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\sim 1000\mu\text{m}$ である。粒径がこの範囲内では、特にスラリー重合及び気相重合に適用した場合に安定運転性に優れる、あるいはプロセス適応性に優れるという利点がある。

【0062】

前記微粒子担体は、有機化合物及び無機化合物のいずれにより構成されていてもよい。有機化合物としては、(イ) オレフィン重合体、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ヘキセン-1共重合体、及びプロピレン-ジビニルベンゼン共重合体から選ばれるもの、(ロ)芳香族不飽和炭化水素重合体、好ましくはポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体及びスチレン-イソプレン共重合体から選ばれるもの、(ハ)極性基含有重合体、好ましくはポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリフェニルエーテル、ポリエチレンテレフタレート、及びポリカーボネートから選ばれるもの、等が例示される。

【0063】

無機化合物としては、(ニ)無機酸化物、好ましくは SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlPO_4 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 等から選ばれるもの、さらに好ましくは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlPO_4 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ から選ばれるもの、等を例示することが

10

20

30

40

50

できる。これらの中で好ましい微粒子担体は、(二)無機酸化物である。これらは各群内及び各群間で併用することができる。

【0064】

(iii)成分(C)の調製

前記成分(C)は、上記アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物(成分i)と微粒子担体(成分ii)とを接触させることにより得られる。

【0065】

成分iと成分iiとの接触については、所定量の成分iと成分iiとを、一度にあるいは複数回にわたって水中で接触させることにより実施することができる。成分iと成分iiの割合としては、成分ii中における成分iの含有量が0.001~99.9重量%、好ましくは0.01~99重量%、さらに好ましくは0.1~97重量%となるようにするのが望ましい。

10

【0066】

接触させる方法としては、(イ)成分i又は成分iiのどちらか一方を水中に懸濁させた後、もう一方を添加して両成分を接触させ、その後水を除去又は固体を共沈させることで固体成分を得る方法、(ロ)成分iと成分iiの両方を同時に水中に投入して懸濁させ、その後水を除去又は固体を共沈させることで固体成分を得る方法、等が挙げられる。ここで、少なくとも成分iiが懸濁液となっていることが好ましい。

【0067】

上述したような操作により得られる接触混合物は、そのまま、あるいは適当な温度処理を加えた後に、本発明によるオレフィン重合用触媒の成分として使用することができる。好ましい後処理としては、接触混合物を所定時間(通常1分~72時間、好ましくは10分~48時間)、所定温度(通常0~1000、好ましくは10~600の範囲)で処理し乾燥させる方法を挙げることができる。

20

【0068】

従来より、オレフィン重合用触媒の製造においては、一貫して脱水した有機溶媒が用いられる場合が多く、しかも不活性ガス中での操作が必要であるものが多いが、本発明においては、溶媒として水が用いられる。水を用いることは、本発明において高活性を発現させるのみならず、触媒製造の工程においても、非常に有効である。すなわち、従来必要とされていた溶媒の脱水操作及び不活性ガス中での操作が不要になり、触媒製造に付随する種々の設備を省略することが可能である。また、有機溶媒は人体への有害性を有するものが多く、人体への害がない水が使用できることの意義は大きいと考えられる。

30

【0069】

(4)オレフィン重合用触媒の製造

本発明のオレフィン重合用触媒の製造方法は、前記成分(A)である遷移金属化合物、成分(B)である有機アルミニウム化合物、及び成分(C)である微粒子組成物、並びに必要に応じて用いられる任意成分を接触させる工程を含む。

【0070】

[任意成分]

本発明によるオレフィン重合用触媒は、前述の成分以外に、合目的な成分を含んでなるものをも包含する。すなわち、前記重合用触媒には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、任意の成分を使用することができる。

40

【0071】

使用可能な任意成分としては、(イ)活性水素含有化合物、例えば水、メタノール、エタノール等、(ロ)電子供与性化合物、例えばエステル類、アミノ類等、(ハ)アルコキシ含有化合物、例えばホウ酸フェノキシ、ジメチルメトキシアルミニウム、亜リン酸フェノキシド、テトラエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、(ニ)有機ホウ素化合物、例えばトリエチルボラン、トリフェニルボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリフェニルカルビルテトラキス(ペンタフルオロ)ボラン等、を例示することができる。

50

【0072】

上記各成分の接触の順序及びその態様は、本発明の目的に反しない限り任意であって、重合槽内であるいは重合槽外で、溶媒の存在下あるいは不存在下に、同時にあるいは段階的に、各成分を接触させることができる。

【0073】

各成分の使用量は、遷移金属化合物中の遷移金属 (Me) と有機アルミニウム化合物中の Al の原子比で $1 : 0.1 \sim 1 : 100$ 、 000 、好ましくは $1 : 3 \sim 1 : 3,000$ の範囲で使用される。微粒子組成物 1 グラムに対する遷移金属化合物中の化合物の使用量は、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ g}$ 、さらに好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-1} \text{ g}$ である。成分 (B) の使用量は、成分 (C) 1 グラムに対して $1 \times 10^{-4} \sim 10 \text{ g}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 5 \text{ g}$ 、さらに好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 2 \text{ g}$ 、である。

10

【0074】

また、本発明のオレフィン重合用触媒の製造に際しては、必要に応じて、オレフィンを接触させて当該オレフィンを少量重合させることによる予備重合を行ってもよい。予備重合は、一般に不活性溶媒中で行うスラリー重合法、気相条件下で行う気相重合法などがとられる。その際に使用するモノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン - 1、3 - メチルペンテン - 1、4 - メチルペンテン - 1、ヘキセン - 1、スチレン、ジビニルベンゼン、あるいはそれらの混合物等が挙げられる。

【0075】

また、分子量制御のために、必要に応じて反応器内に水素を共存させることも可能であり、また、反応を制御するために窒素等の不活性ガスを共存させて行うことも可能である。

20

【0076】

予備重合の条件としては、重合温度は一般に $-78 \sim 100$ の範囲、好ましくは $-78 \sim 50$ の範囲で行う。予備重合時間は 1 分 ~ 24 時間、好ましくは 5 分 ~ 10 時間の範囲であり、予備重合量は固体成分 1 g 当たり $0.01 \sim 500 \text{ g}$ 、好ましくは $0.05 \sim 100 \text{ g}$ 、さらに好ましくは $0.1 \text{ g} \sim 30 \text{ g}$ の範囲である。予備重合圧力は常圧 ~ 50 kg/cm^2 、好ましくは常圧 ~ 30 kg/cm^2 の範囲である。予備重合は、温度及び/又は圧力に関して本重合よりも穏和な条件で行うのが一般的である。

【0077】

(5) オレフィンの重合

本発明の方法により得られるオレフィン重合用触媒を重合に使用するときには、前記触媒はスラリー状態でも、あらかじめ乾燥させた固体状態でも用いることができる。また、上記各成分を任意の状態に接触させた後、前段階でオレフィンを接触させてこれを少量重合させることによる予備重合を行い、次の段階で本格的な重合 (本重合) に用いることもできる。

30

【0078】

本発明によるオレフィン重合用触媒は、溶媒を用いる溶液重合に適用されるのは勿論であるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、気相重合、熔融重合にも適用される。また連続重合、回分式重合のいずれにも適用することができる。

40

【0079】

溶液重合の場合の溶媒としては、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溶媒の単独又は混合物が用いられる。

【0080】

重合温度は、 $-78 \sim 350$ 程度、好ましくは $-20 \sim 250$ 、さらに好ましくは $0 \sim 100$ である。反応系のオレフィン圧には特に制限はないが、好ましくは常圧 ~ $3000 \text{ kg/cm}^2 - \text{G}$ 、さらに好ましくは常圧 ~ $1000 \text{ kg/cm}^2 - \text{G}$ 、特に好ましくは常圧 ~ $50 \text{ kg/cm}^2 - \text{G}$ の範囲である。また、重合に際しては公知の手段、例えば温度、圧力の選定あるいは水素の導入により分子量調節を行うことができる。

【0081】

50

本発明の重合用触媒により重合しうるオレフィン、炭素数 2 ~ 20、好ましくは 2 ~ 10 の α -オレフィンである。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、その中でも特に好ましいものはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン及び 4-メチル-1-ペンテンである。これらの α -オレフィン類は、2種類以上を混合して重合に供することもできる。

【0082】

さらには、上記 α -オレフィンと共重合可能な他の単量体、例えばブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、1,9-デカジエンなどのような共役もしくは非共役ジエン類、又はシクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、ノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどのような環状オレフィンとの共重合にも有効である。

【0083】

このような成分からなる本発明の触媒は、これのみで重合可能なことは言うまでもないが、必要に応じて、例えば溶媒や反応系の被毒の防止のために付加成分として有機アルミニウム化合物を重合時に共存させて使用することも可能である。

【0084】

有機アルミニウム化合物の好ましい具体例としては、(イ)トリメチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチ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などのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムトリメチルシロキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシドなどが例示される。これらを複数種混合して用いることも可能である。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどが好ましい。さらに好ましいものは、メチル基、エチル基及びイソブチル基を有する有機アルミニウム化合物である。

【0085】

【実施例】

次に、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例によって制約を受けるものではない。

【0086】

実施例中で使用される微粒子担体の粉末 X 線回折測定は、測定装置 (フィリップス社製、商品名「PW1700」) を使用し、以下に示す条件にて行った。また、回折線の半値幅はプロファイルのフィッティング法により求めた。

【0087】

CuK (40 kV : 30 mA)

スリット : Divergence 1 / 2°

Receiving 0 . 1 mm

Scatter 1 / 2°

Step Scan Width 0 . 0 2°

Time per step

1 sec = 1 . 2° / min

【0088】

【実施例 1】

(1) 微粒子組成物 (1) の調製

フラスコに、シリカゲル (デビソン社製、#948 ; 粉末 X 線回折の結果得られたピーク

10

20

30

40

50

は非晶質を示すハローであり、 $\theta_{1/2} = 7^\circ$) 1.0 g と、水酸化マグネシウム (和光試薬) 0.12 g をとり、さらに水を 30 ml 加えた。これを、予め 120 に昇温しておいたオイルバスにより、4 時間攪拌しながら加熱した。その後、窒素を流通させながら、水分を除去し、さらに 200 に昇温後、減圧にて 2 時間乾燥を行い、水分を除去し、微粒子組成物 (1) を得た。

【0089】

(2) プロピレンの重合

1 リットルオートクレーブを 90 に昇温し、1 時間減圧乾燥を行った。その後、窒素によりオートクレーブ内を置換し、トルエンを 500 ml 導入した。次いでトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (東ソー・アクゾ社製、0.2 mol/l) を 1 ml 加えた。ここで、上で得られた微粒子組成物 (1) のトルエンスラリー (30 mg/ml) を 2 ml 加え、さらにジメチルシリレン - ビス - (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (1.0 μmol/ml) を 1.0 ml 加えた。オートクレーブの内圧を 0.1 MPa までパージし、プロピレンガスにより気相部を置換した。その後、プロピレン圧力 0.5 MPa、70 で 60 分重合を行い、31.1 g のポリマーを得た。触媒 Zr 1 g 当たりのポリマー収量 (以下、「ZrY」で表す) は 343000 g であった。

10

【0090】

【実施例 2】

(1) 微粒子組成物 (2) の調製

フラスコに、シリカゲル (デビソン社製、#948; 粉末 X 線回折の結果得られたピークは非晶質を示すハローであり、 $\theta_{1/2} = 7^\circ$) 1.0 g と、水酸化マグネシウム・1水和物 0.088 g をとり、さらに水を 20 ml 加えた。これを、予め 110 に昇温しておいたオイルバスにより、攪拌しながら加熱し、窒素の流通下で、水分を除去した。さらに 200 に昇温後、減圧にて 2 時間乾燥を行い、水分を除去し、微粒子組成物 (2) を得た。

20

【0091】

(2) エチレンの重合

1 リットルオートクレーブを 90 に昇温し、1 時間減圧乾燥を行った。その後、窒素によりオートクレーブ内を置換し、トルエンを 500 ml 導入した。次いでトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (東ソー・アクゾ社製、0.2 mol/l) を 2 ml 加えた。ここで、上で得られた微粒子組成物 (2) のトルエンスラリー (30 mg/ml) を 4 ml 加え、さらにジメチルシリレン - ビス - (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (1.0 μmol/ml) を 2.0 ml 加えた。オートクレーブの内圧を 0.1 MPa までパージし、エチレンガスにより気相部を置換した。その後、水素を 120 ml フィードし、エチレン圧力 0.8 MPa、70 で 60 分重合を行い、10.5 g のポリマーを得た。ZrY は 57700 g であった。

30

【0092】

【実施例 3】

(1) 微粒子組成物 (3) の調製

微粒子組成物 (3) の調製は、実施例 2 における微粒子組成物 (2) の調製方法と同様にして行った。

40

【0093】

(2) プロピレンの重合

1 リットルオートクレーブを 90 に昇温し、1 時間減圧乾燥を行った。その後、窒素によりオートクレーブ内を置換し、トルエンを 500 ml 導入した。次いでトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (東ソー・アクゾ社製、0.2 mol/l) を 2 ml 加えた。ここで、上で得られた微粒子組成物 (3) のトルエンスラリー (30 mg/ml) を 4 ml 加え、さらにジメチルシリレン - ビス - (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (1.0 μmol/ml) を 2.0 ml 加えた。オートクレーブ

50

の内圧を0.1MPaまでパージし、プロピレンガスにより気相部を置換した。その後、プロピレン圧力0.5MPa、70℃で60分重合を行い、5.0gのポリマーを得た。Zr/Yは27300gであった。

【0094】

【実施例4】

(1) 微粒子組成物(4)の調製

フラスコに、シリカゲル(デビソン社製、#948; 粉末X線回折の結果得られたピークは非晶質を示すハローであり、 $2\theta_{1/2} = 7^\circ$) 4.0gと、ホウ酸0.25g、水酸化マグネシウム0.47gをとり、さらに水を30ml加えた。これを、あらかじめ100℃に昇温しておいたオイルバスにより加熱しながら、窒素流通下にて、水分の除去を行った。さらに200℃に昇温後、減圧にて2時間乾燥を行い、微粒子組成物(4)を得た。

【0095】

(2) エチレンの重合

1リットルオートクレーブを90℃に昇温し、1時間減圧乾燥を行った。その後、窒素によりオートクレーブ内を置換し、トルエンを500ml導入した。次いでトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(東ソー・アクゾ社製、0.2mol/l)を2ml加えた。ここで、上で得られた微粒子組成物(4)のトルエンスラリー(30mg/ml)を4ml加え、さらにジメチルシリレン-ビス-(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(1.0μmol/ml)を2.4ml加えた。オートクレーブの内圧を0.1MPaまでパージし、エチレンガスにより気相部を置換した。その後、水素を60mlフィードし、エチレン圧力0.8MPa、70℃で21分重合を行い、21.3gのポリマーを得た。Zr/Yは97300gであった。

【0096】

【実施例5】

(1) 微粒子組成物(5)の調製

微粒子組成物(5)の調製は、実施例4における微粒子組成物(4)の調製方法と同様にして行った。

【0097】

(2) プロピレンの重合

1リットルオートクレーブを90℃に昇温し、1時間減圧乾燥を行った。その後、窒素によりオートクレーブ内を置換し、トルエンを500ml導入した。次いでトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(東ソー・アクゾ社製、0.2mol/l)を2ml加えた。ここで、上で得られた微粒子組成物(5)のトルエンスラリー(30mg/ml)を4ml加え、さらにジメチルシリレン-ビス-(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(1.0μmol/ml)を1ml加えた。オートクレーブの内圧を0.1MPaまでパージし、プロピレンガスにより気相部を置換した。その後、プロピレン圧力0.5MPa、70℃で60分重合を行い、19.9gのポリマーを得た。Zr/Yは218000gであった。

【0098】

【実施例6】

(1) 微粒子組成物(6)の調製

フラスコに、シリカゲル(デビソン社製、#948; 粉末X線回折の結果得られたピークは非晶質を示すハローであり、 $2\theta_{1/2} = 7^\circ$) 4.0gと、ホウ酸0.25g、オルトケイ酸マグネシウム・5水和物0.67gをとり、さらに水を30ml加えた。これを、あらかじめ100℃に昇温しておいたオイルバスにより加熱しながら、窒素流通下にて、水分の除去を行った。さらに200℃に昇温後、減圧にて2時間乾燥を行い、微粒子組成物(6)を得た。

【0099】

(2) エチレンの重合

1リットルオートクレーブを90℃に昇温し、1時間減圧乾燥を行った。その後、窒素に

10

20

30

40

50

よりオートクレーブ内を置換し、トルエンを500ml導入した。次いでトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(東ソー・アクゾ社製、0.2mol/l)を2ml加えた。ここで、上で得られた微粒子組成物(6)のトルエンスラリー(30mg/ml)を4ml加え、さらにジメチルシリレン-ビス-(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(1.0 μ mol/ml)を3.0ml加えた。オートクレーブの内圧を0.1MPaまでパージし、エチレンガスにより気相部を置換した。その後、水を60mlフィードし、エチレン圧力0.8MPa、70 で21分重合を行い、5.7gのポリマーを得た。ZrYは20500gであった。

【0100】

【実施例7】

(1) 微粒子組成物(7)の調製

フラスコに、シリカゲル(デビソン社製、#948; 粉末X線回折の結果得られたピークは非晶質を示すハローであり、 $\theta_{1/2} = 7^\circ$) 4.0gと、ホウ酸0.25g、オルトケイ酸カルシウムの水和物0.85gをとり、さらに水を30ml加えた。これを、あらかじめ100 に昇温しておいたオイルバスにより加熱しながら、窒素流通下にて、水分の除去を行った。さらに200 に昇温後、減圧にて2時間乾燥を行い、微粒子組成物(7)を得た。

【0101】

(2) エチレンの重合

微粒子組成物(6)の代わりに、上で得られた微粒子組成物(7)を用いた以外は、実施例6の「(2)エチレンの重合」と同様の方法でエチレンの重合を行い、13.6gのポリマーを得た。ZrYは49000gであった。

【0102】

【実施例8】

(1) 微粒子組成物(8)の調製

フラスコに、アルミナ(アクゾ社製、「Grade H」; 粉末X線回折ピークの最小の半値幅 $\theta_{1/2} = 2.1^\circ$) 4.0gと、水酸化マグネシウム0.48gをとり、さらに水を30ml加えた。これを、あらかじめ100 に昇温しておいたオイルバスにより加熱しながら、窒素流通下にて、水分の除去を行った。さらに200 に昇温後、減圧にて2時間乾燥を行い、微粒子組成物(8)を得た。

【0103】

(2) エチレンの重合

微粒子組成物(2)の代わりに、上で得られた微粒子組成物(8)を用いた以外は、実施例2の「(2)エチレンの重合」と同様の方法でエチレンの重合を行い、8.2gのポリマーを得た。ZrYは45000gであった。

【0104】

【実施例9】

(1) 微粒子組成物(9)の調製

フラスコに、シリカアルミナ(富士シリシア化学社製、Al₂O₃含有量 = 15.3wt% ; 粉末X線回折の結果得られたピークは非晶質を示すハローであり、 $\theta_{1/2} = 7.6^\circ$) 4.0gと、水酸化マグネシウム0.48gをとり、さらに水を30ml加えた。これを、あらかじめ100 に昇温しておいたオイルバスにより加熱しながら、窒素流通下にて、水分の除去を行った。さらに200 に昇温後、減圧にて2時間乾燥を行い、微粒子組成物(9)を得た。

【0105】

(2) エチレンの重合

微粒子組成物(2)の代わりに、上で得られた微粒子組成物(9)を用いた以外は、実施例2の「(2)エチレンの重合」と同様の方法でエチレンの重合を行い、17.3gのポリマーを得た。ZrYは95000gであった。

【0106】

10

20

30

40

50

【実施例 10】

(1) 微粒子組成物(10)の調製

フラスコに、シリカチタニア(デビソン社製、 TiO_2 含有量 = 4.0 wt% ; 粉末X線回折の結果得られたピークは非晶質を示すハローであり、 $1/2 = 7^\circ$) 1.0 gと、水酸化マグネシウム 0.12 g をとり、さらに水を 30 ml 加えた。これを、あらかじめ 120 に昇温しておいたオイルバスにより、3時間攪拌しながら加熱した。その後、窒素を流通させながら水分を除去し、さらに 200 に昇温後、減圧にて2時間乾燥を行い、水分を除去し、微粒子組成物(10)を得た。

【0107】

(2) プロピレンの重合

微粒子組成物(3)の代わりに、上で得られた微粒子組成物(10)を用いた以外は、実施例3の「(2)プロピレンの重合」と同様の方法でプロピレンの重合を行い、9.2 gのポリマーを得た。ZrYは50000gであった。

【0108】

【比較例1】

(1) 微粒子組成物(11)の調製

フラスコに、シリカゲル(デビソン社製、#948 ; 粉末X線回折の結果得られたピークは非晶質を示すハローであり、 $1/2 = 7^\circ$) 1.0 gのみをとり、200 に昇温後、減圧にて2時間乾燥を行い、水分を除去し、微粒子組成物(11)を得た。

【0109】

(2) エチレンの重合

微粒子組成物(2)の代わりに、上で得られた微粒子組成物(11)を用いた以外は、実施例2の「(2)エチレンの重合」と同様の方法でエチレンの重合を行い、2.8 gのポリマーを得た。ZrYは15500gであった。

【0110】

【比較例2】

(1) 微粒子組成物(12)の調製

フラスコに、アルミナ(アクゾ社製、「Grade H」 ; 粉末X線回折ピークの最小の半値幅 $1/2 = 2.1^\circ$) 1.0 gのみをとり、200 に昇温後、減圧にて2時間乾燥を行い、水分を除去し、微粒子組成物(12)を得た。

【0111】

(2) エチレンの重合

微粒子組成物(2)の代わりに、上で得られた微粒子組成物(12)を用いた以外は、実施例2の「(2)エチレンの重合」と同様の方法でエチレンの重合を行い、0.3 gのポリマーを得た。ZrYは1660gであった。

【0112】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、粒子性状の良好なポリオレフィンを高収率で製造しうる重合用触媒を、簡略化された工程で調製することができる。すなわち、触媒の製造工程において有機溶媒の代わりに安価な水を使用できるため、有機溶媒による洗浄工程が省略でき、さらには使用済み有機溶媒の処理が不要となることなどから、製造工程が煩雑にならず、また触媒製造コストを低く抑えることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は粉末X線測定の結果のピークプロファイルである。

【図2】 図2は本発明の触媒の製造工程を示すフローチャート図である。

【符号の説明】

H・・・回折線の高さ

$1/2$ ・・・回折線幅

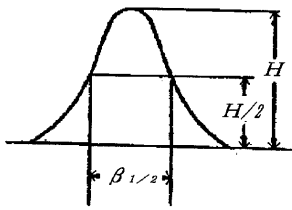
10

20

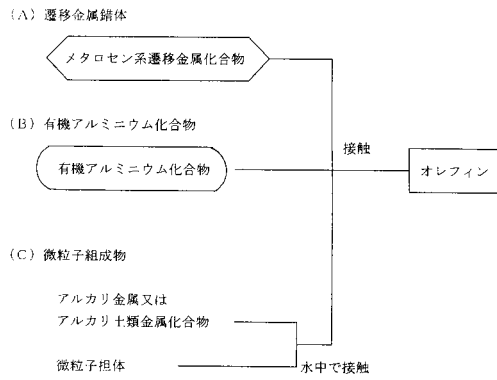
30

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開平08-291203(JP,A)
特開平11-269220(JP,A)
特開平07-010917(JP,A)
特開昭63-061008(JP,A)
特開2000-119317(JP,A)
特表2002-501089(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 4/60-4/70