

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4083457号
(P4083457)

(45) 発行日 平成20年4月30日(2008.4.30)

(24) 登録日 平成20年2月22日(2008.2.22)

(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 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-100808 (P2002-100808)
 (22) 出願日 平成14年4月3日(2002.4.3)
 (65) 公開番号 特開2003-292519 (P2003-292519A)
 (43) 公開日 平成15年10月15日(2003.10.15)
 審査請求日 平成17年2月22日(2005.2.22)

(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 110000257
 特許業務法人志成特許事務所
 (72) 発明者 中野 博之
 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
 ム株式会社触媒開発センター内
 (72) 発明者 高橋 肇
 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
 ム株式会社触媒開発センター内
 (72) 発明者 田谷野 孝夫
 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
 ム株式会社触媒開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン重合用触媒及びプロピレンの重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分 [A]、[B]、[C] および必要に応じて使用する成分 [D] からなるプロピレン重合用触媒。

成分 [A] : 第4族遷移金属化合物

成分 [B] : 化学処理された層状珪酸塩

成分 [C] : 置換ピリジン化合物

成分 [D] : 有機アルミニウム化合物

【請求項2】

成分 [B] の化学処理が酸処理であることを特徴とする請求項1に記載のプロピレン重合用触媒。 10

【請求項3】

成分 [B] の層状珪酸塩が、スメクタイトである請求項1～2のいずれか1項に記載のプロピレン重合用触媒。

【請求項4】

成分 [B] の層状珪酸塩が、モンモリロナイトである請求項1～3のいずれか1項に記載のプロピレン重合用触媒。

【請求項5】

成分 [C] が2位と6位に低級アルキル基を有する置換ピリジン化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のプロピレン重合用触媒。 20

【請求項 6】

成分 [C] の使用量が、成分 [B] 1 g 当たり 5 ~ 1 0 0 0 μmol であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のプロピレン重合用触媒。

【請求項 7】

成分 [B] と成分 [C] をあらかじめ接触させた後、該接触物に成分 [A] を接触させる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のプロピレン重合用触媒。

【請求項 8】

成分 [A] がインデニル配位子を少なくとも 1 つ有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のプロピレン重合用触媒。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のプロピレン重合用触媒を用いるプロピレンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はプロピレン重合用触媒および該触媒を使用するプロピレンの重合方法に関するものである。なお、本発明におけるプロピレン重合とはプロピレン単独重合は言うまでもないが、プロピレンと他のモノマーとの共重合をも含む。

【0002】

【従来の技術】

層状珪酸塩をオレフィン重合用触媒成分として使用することは公知である。特に第 4 ~ 6 族遷移金属化合物と組み合わせることによりオレフィン重合用触媒成分として機能することは、例えば特開平 5 - 2 9 5 0 2 2、特開平 5 - 3 0 1 9 1 7 などに開示されている。これらの発明においては、層状珪酸塩の果たす役割として、単に触媒の担体としての機能だけでなく遷移金属化合物に重合活性を発現させるための助触媒としての機能を併せ持つことが述べられている。

【0003】

このような目的から、触媒活性を向上させたり、ポリマーの粒子性状を改善する手段として、層状珪酸塩の処理方法について種々の提案がなされている。例えば、層状珪酸塩に酸処理もしくは塩類処理を行うこと（特開平 7 - 2 2 8 6 2 1、特開平 7 - 3 0 9 9 0 6、特開平 7 - 3 0 9 9 0 7、特開平 7 - 2 2 8 6 2 1、特開平 8 - 1 2 7 6 1 3、特開平 1 0 - 1 6 8 1 0 9 等）、層状珪酸塩を塩類処理した後で洗浄し引き続いて酸処理を行うこと（特開平 7 - 2 2 8 6 2 1）や、層状珪酸塩に酸処理した後で造粒し洗浄してから塩類処理を行うこと（特開平 9 - 1 3 2 6 1 3、特開平 9 - 1 9 4 5 1 7 等）、層状珪酸塩を酸および塩類の共存下で処理を行うこと（特開平 1 0 - 1 6 8 1 1 0）等が提案されている。

またメタロセン化合物を層状珪酸塩に担持してから窒素あるいはリン含有化合物を添加することにより高分子量ポリマーを得る技術についても知られている（特開平 1 1 - 1 4 0 1 1 1）。

【0004】

しかし、層状珪酸塩の性質を制御することによってポリマーの融点を制御することについてはほとんど検討されていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、層状珪酸塩の性質の制御により、重合によって得られたポリマーの融点が高いプロピレン重合用触媒を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、特定の化合物で層状珪酸塩を修飾し、これと第 4 ~ 6 族遷移金属化合物と組み合わせることにより重合によって得られたポリ

10

20

30

40

50

マーの融点が高い触媒を見出した。

即ち、本発明は、下記成分 [A]、[B]、[C] および必要に応じて使用する成分 [D] からなるプロピレン重合用触媒に関する。

成分 [A] : 第 4 族遷移金属化合物

成分 [B] : 化学処理された層状珪酸塩

成分 [C] : 置換ピリジン化合物

成分 [D] : 有機アルミニウム化合物

【 0 0 0 7 】

【 発明の実施の形態 】

重合触媒における層状珪酸塩の役割の一つとして第 4 ~ 6 族遷移金属化合物を活性化することが挙げられる。活性化によって第 4 ~ 6 族遷移金属化合物はカチオンになり、これが重合触媒として作用する中心部分になると考えられている。層状珪酸塩のもう一つの役割としてこのカチオンが安定に存在する雰囲気を提供が考えられる。

層状珪酸塩が持つ活性化能力はその触媒の重合活性に影響し、またカチオン安定化能力は活性点の性質を決めていると考えられる。したがって層状珪酸塩の性質の制御によって重合活性のみならず得られるポリマーの物性もコントロールできると考えられる。

層状珪酸塩を置換ピリジン化合物で修飾し性質を制御することによりポリマーの融点を向上させることが本発明のポイントである。

【 0 0 0 8 】

(1) 成分 [B] の原料となる層状珪酸塩

層状珪酸塩とは、Si 四面体と Al あるいは Mg 八面体を最小構成単位としており、イオン結合、その他弱い結合等によって構成される面が互いに平行に積み重なった結晶構造をとり、イオンが交換可能なものである。大部分の層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出するが、天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。

【 0 0 0 9 】

層状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 (1 9 9 5 年) 等に記載される公知の層状珪酸塩であり、1 : 1 型構造や 2 : 1 型構造をもつものが挙げられる。1 : 1 型構造とは、1 層の四面体シートと 1 層の八面体シートが組合わさっている 1 : 1 層構造の積み重なりを基本とする構造を示し、2 : 1 型構造とは 2 層の四面体シートが 1 層の八面体シートを挟み込んでいる 2 : 1 層構造の積み重なりを基本とする構造を示す。

【 0 0 1 0 】

1 : 1 層が主要な構成層である層状珪酸塩の具体例としては、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト、メタハロイサイト、ハロイサイト等のカオリン族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族等が挙げられる。2 : 1 層が主要な構成層である層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、ザウコナイト、パイデライト、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、緑泥石群が挙げらる。これらは混合層を形成していてもよい。これらの中では、主成分が 2 : 1 型構造を有する層状珪酸塩が好ましい。より好ましくは、主成分がスメクタイト族であり、さらに好ましくは、主成分がモンモリロナイトである。

【 0 0 1 1 】

(2) 層状珪酸塩の化学処理

本発明において、成分 [B] として、化学処理を施した層状珪酸塩が使用される。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、粘土の構造に影響を与える処理、細孔分布の特性を変化させる処理等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。なかでも酸処理、塩類処理及びそれらの組合せ処理が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

酸処理は表面の不純物を取り除くほか、結晶構造の Al、Fe、Mg 等の陽イオンの一部または全部を溶出させることができる。酸処理で用いられる酸は、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、シュウ酸から選択される。通常は、酸水溶液の形で用いられる。処理に用いる酸は、2種以上の混合物であってもよい。

酸による一般的な処理条件は、酸濃度が 0.1 ~ 50 重量%、処理温度が室温 ~ 沸点、処理時間が、5分 ~ 24時間の条件を任意に選択できる。層状珪酸塩から成る群より選ばれた少なくとも一種の化合物を構成している物質の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。

【 0 0 1 3 】

塩類処理とは層状珪酸塩中の陽イオンを交換することを目的におこなわれる処理をいう。塩類による処理条件は、特には制限されないが、塩類は、0.1 ~ 50 重量%、処理温度は室温 ~ 沸点、処理時間は、5分 ~ 24時間の条件を選択して、層状珪酸塩を構成している物質の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また塩類は、トルエン、n-ヘプタン、エタノール等の有機溶媒中、または塩類が処理温度において液体状であれば、無溶媒で用いることもできるが、好ましくは水溶液として用いられる。ただし、塩の種類によっては酸処理と類似の効果を示すものもある。

塩類及び酸は、2種以上であってもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる場合においては、塩類処理を行った後、酸処理を行う方法、酸処理を行った後、塩類処理を行う方法、及び塩類処理と酸処理を同時に行う方法がある。

【 0 0 1 4 】

その他の化合物による化学処理としては、LiOH、NaOH、KOH、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂、Ba(OH)₂ などに代表されるアルカリ処理、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、等に代表される有機物処理がある。有機物処理剤を構成する陰イオンとしては、塩類処理剤を構成する陰イオンとして例示した陰イオン以外にも、例えばヘキサフルオロフォスフェート、テトラフルオロボレート、テトラフェニルボレートなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 1 5 】

上記化学処理を実施した後に過剰の処理剤および処理により溶出したイオンの除去をすることが可能であり、また好ましい方法である。この際、一般的には、水や有機溶媒などの液体を使用する。脱水後は乾燥を行うが、一般的には、乾燥温度は 100 ~ 800 で実施可能であり、構造破壊を生じるような高温条件（加熱時間にもよるが例えば 800 以上）は好ましくない。

【 0 0 1 6 】

本発明の方法で処理された珪酸塩は、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い。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。乾燥方法に関しては特に限定されず各種方法で実施可能である。

なお、本発明により化学処理されて得られる珪酸塩としては、原料の層状珪酸塩と同様にイオン交換性を有する層状の珪酸塩のみならず、該処理を加えることによって物理的、化学的な性質が変化してイオン交換性や層構造を有しなくなった珪酸塩も含まれる。

【 0 0 1 7 】

(3) 成分 [A] : 第 4 族遷移金属化合物

本発明で使用する成分 [A] は、周期表第 4 族 (I U P A C 無機化学命名法 (1990) による周期表を指す。) の遷移金属化合物である。遷移金属ハロゲン化物、遷移金属のメタロセン化合物、遷移金属のビスアミドまたはビスアルコキシド化合物、遷移金属のフェノキシミン化合物が挙げられる。

特に好ましくは、共役五員環配位子を少なくとも一個有する第 4 族の遷移金属化合物である。かかる遷移金属化合物として好ましいものは、下記一般式 (I) ~ (III) で表され

10

20

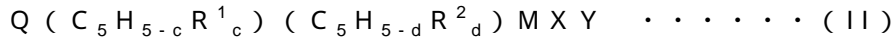
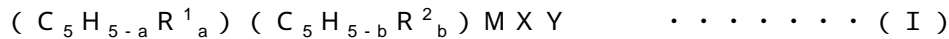
30

40

50

る化合物である。これらの化合物は単独又は2種以上の混合物として用いられる。

【0018】



【0019】

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、Mは周期表第4遷移金属を、XおよびYは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、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または炭素数1~20の珪素含有炭化水素基を、Zは酸素、イオウ、炭素数1~20のアルコキシ基、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または炭素数1~40のリン含有炭化水素基を示す。Mは特にTi、Zr、Hf等の第4遷移金属が好ましい。

10

【0020】

R¹及びR²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、アリールオキシ基、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R¹または2個のR²がそれぞれ結合してC₄~C₁₀環を形成していてもよい。a、b、c、dおよびeは、それぞれ0 ≤ a ≤ 5、0 ≤ b ≤ 5、0 ≤ c ≤ 4、0 ≤ d ≤ 4、0 ≤ e ≤ 4を満足する整数である。))

20

【0021】

2個の共役五員環配位子の間を架橋する結合性基Qおよび共役五員環配位子とZ基とを架橋する結合性基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、アルキリデン基および珪素含有架橋基が特に好ましく用いられる。

30

【0022】

一般式(I)で表される化合物としては、例えば

(1)ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(2)ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(3)ビス(2-エチル-4-フェニル-4H-アズレニル)ハフニウムジクロリド、

(4)ビス(2-エチル-4-(p-クロロフェニル)-4H-アズレニル)ジルコニウムジクロリド、

一般式(II)で表される化合物としては、例えば

(5)ジメチルシリレンビス{1-(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、

40

(6)ジメチルシリレンビス{1-(2-エチルベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、

(7)ジメチルシリレンビス{1-{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、

(8)ジメチルシリレンビス{1-{2-メチル-4-(4-フルオロフェニル)-4H-アズレニル}}ジルコニウムジクロリド、

一般式(III)で表される化合物としては、例えば

(1)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)チタニウムジクロリド、

50

- (2) 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)チタニウムジクロリド、
- (3) 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)(トリメチルシリルアミド)チタニウムジクロリド、
- (4) 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)チタニウムジメチル、
- (5) ジメチルシランジイル(2-メチルインデニル)(t-ブチルアミド)チタニウムジクロリド、
- (6) ジメチルシランジイル(フルオレニル)(t-ブチルアミド)チタニウムジクロリド、
- (7) ジメチルシランジイル(3,6-ジイソプロピルフルオレニル)(t-ブチルアミド)チタニウムジクロリド等が挙げられる。

10

【0023】

(4) 成分[C]: 置換ピリジン化合物

本発明で使用する置換ピリジン化合物は、ピリジン骨格に少なくとも1つの置換基を有する。置換基としてはアルキル基が好ましく、置換基の個数としては2~3個が好ましい。例えば2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、2,5-ジメチルピリジン、2,4-ジメチルピリジン、2,3-ジメチルピリジン、2,3,4-トリメチルピリジン、2,3,5-トリメチルピリジン、2,3,6-トリメチルピリジンなどが挙げられる。成分[C]の使用量は、通常、成分[B] 1gあたり1~10000 μmol 、好ましくは5~1000 μmol 、特に好ましくは30~500 μmol である。上記の範囲より少なすぎると融点向上効果が小さく、また多すぎると重合活性に悪影響を与えるため好ましくない。

20

【0024】

(5) 成分[D]: 有機アルミニウム化合物

本発明のプロピレン重合用触媒は、上記した成分[A]、[B]、[C]および必要に応じて使用する成分[D]: 有機アルミニウム化合物からなるものである。

かかる有機アルミニウム化合物としては、一般式、 $(\text{AlR}_n\text{X}_{3-n})_m$ 、で表される化合物が挙げられる。式中、Rは、炭素数1~20のアルキル基を表し、Xはハロゲン、水素、アルコキシ基、又はアミノ基を表し、nは1~3の、mは1~2の整数を各々表す。有機アルミニウム化合物は、単独であるいは複数種を組み合わせることができる。

30

【0025】

有機アルミニウム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、m=1、n=3のトリアルキルアルミニウム及び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

【0026】

(6) プロピレン重合用触媒の調製

a: 予備重合

本発明の触媒は、上記成分[A]、成分[B]、成分[C]及び必要に応じて用いられる成分[D]を重合槽内であるいは重合槽外で接触させて調製される。好ましくは各成分の接触を、少量のオレフィンの存在下で実施し、予備重合することができる。オレフィンとは炭素間二重結合を少なくとも1個含む炭化水素をいい、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチルブテン-1、スチレン、ジビニルベンゼン等が例示され

50

るが特に種類に制限はなく、これらと他のオレフィンとの混合物を用いてもよい。好ましくは炭素数3以上のオレフィンがよい。予備重合は、予備重合倍率（予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値）として、通常0.1～100、好ましくは1～10程度で実施される。

【0027】

b：各成分の使用量

前記成分[A]の使用量は、特に制限は無いが、成分[B]1gあたりで0.1～10000 μmol 、好ましくは1～10000 μmol 、より好ましくは5～1000 μmol である。

成分[D]の使用量は、特に制限は無いが、成分[B]1gあたりで0～1000 mmol 、好ましくは0.1～10 mmol 、より好ましくは1～5 mmol である。

10

【0028】

c：各成分接触の順序、方法

前記成分[A]、成分[B]、成分[C]、及び成分[D]を接触させる順番は任意である。これら3ないし4成分を同時に接触しても良いし、逐次2種類づつを接触しても良い。好ましくは成分[B]と[C]を接触した後で成分[A]を接触する方法である。また成分[A]、[B]、[C]、[D]をそれぞれ2種類以上組み合わせても良い。この場合種類の異なる成分[A]、[B]、[C]、[D]は同時に接触させても逐次接触しても良い。また接触後に溶媒等で洗浄してもよい。

接触する方法にも特に制限は無いが均一に接触できるように溶媒中で接触することが好ましい。溶媒としては脂肪族飽和炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族不飽和炭化水素やこれらのハロゲン化物、また予備重合モノマーなどが例示される。

20

【0029】

d：触媒の乾燥

本発明のプロピレン重合用触媒は予備重合後に乾燥を行っても良い。乾燥方法には特に制限は無いが、減圧乾燥や加熱乾燥、乾燥ガスを流通させることによる乾燥などが例示され、これらの方法を単独で用いても良いし2つ以上の方法を組み合わせ用いてもよい。乾燥工程において触媒を攪拌、振動、流動させてもよいし静置させてもよい。乾燥の程度としては触媒を粉体で取り扱う場合に取り扱いが容易となるように残存溶剂量が全重量の10重量%以下、好ましくは5重量%以下とすることが望ましい。

30

【0030】

e：重合（本重合）

本発明におけるプロピレン重合とはプロピレン単独重合は言うまでもないが、プロピレンと他のモノマーとの共重合をも含む。前記成分[A]、成分[B]、成分[C]、及び必要に応じて用いられる成分[D]からなる重合触媒を用いて実施する重合は、プロピレン単独あるいはプロピレンと他のモノマーとを混合接触させることにより行われる。共重合の場合、反応系中の各モノマーの量比は経時的に一定である必要はなく、各モノマーを一定の混合比で供給することも便利であるし、供給するモノマーの混合比を経時的に変化させることも可能である。また、共重合反応比を考慮してモノマーのいずれかを分割添加することもできる。

40

【0031】

共重合の場合、用いられるモノマーの種類は、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、等を選択して用いることができる。本発明の触媒は、プロピレン単独重合体やプロピレンと他のモノマーの共重合体を製造する際に使用すると特に効果的である。中でもプロピレンとエチレンのランダム共重合体を製造するのに有利である。特にプロピレンの含量が90～100 $\text{mol}\%$ 、好ましくは98～100 $\text{mol}\%$ の範囲にあるものを製造する際に有利である。

【0032】

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う

50

る。具体的には、不活性溶媒を用いるスラリー法、不活性溶媒を実質的に用いずプロピレンを溶媒として用いるスラリー法、溶液重合法あるいは実質的に液体溶媒を用いず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、又は多段重合を行う方法等も適用される。

【0033】

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0～150 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0～2000 k g / c m² G、好ましくは0～60 k g / c m² Gが適当である。

10

【0034】

【実施例】

次に実施例によって本発明を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の実施例によって制約を受けるものではない。

なお本実施例におけるそれぞれの測定法は次の通りである。

(1) メルトフローレート (MFR) : JIS - K - 6758 による

(2) 結晶化温度 (T_c) : 示差走査熱量計 (セイコーインスツルメンツ社製 DSC 6200) を使用し、シート状にしたサンプル片を 5 mg アルミパンに詰め、室温から一旦 200 まで昇温速度 100 / 分で昇温し、5 分間保持した後に、10 / 分で 40 まで降温して結晶化させた時の結晶化最大ピーク温度 () として求めた。

20

(3) 融点 (T_m) : 示差走査熱量計 (セイコーインスツルメンツ社製 DSC 6200) を使用し、シート状にしたサンプル片を 5 mg アルミパンに詰め、室温から一旦 200 まで昇温速度 100 / 分で昇温し、5 分間保持した後に、10 / 分で 40 まで降温して結晶化させた後に、10 / 分で 200 まで昇温させた時の融解最大ピーク温度 () として求めた。

【0035】

[実施例 1]

(1-1) 層状珪酸塩の化学処理

セパラブルフラスコ中で蒸留水 2260 g に 9.6% 硫酸 (1500 g) を加えその後、層状珪酸塩としてモンモリロナイト (水沢化学社製 ベンクレイ SL : 平均粒径 2.7 μm) 600 g を加えた。このスラリーを 0.5 / 分で 1 時間かけて 90 まで昇温し、90 で 390 分反応させた。この反応スラリーを 1 時間で室温まで冷却し、蒸留水で pH 3 まで洗浄した。得られた固体を窒素気流下 130 で 2 日間予備乾燥後 5.3 μm 以上の粗大粒子を除去し、更に 2.15 、窒素気流下、滞留時間 10 分の条件でロータリーキルン乾燥することにより、化学処理スメクタイト 295 g を得た。この化学処理スメクタイトの組成は Al : 4.7 重量%、Si : 41.7 重量%、Mg : 0.70 重量%、Fe : 1.1 重量%、Na < 0.2 重量% であり、Al / Si = 0.117 [mol / mol] であった。

30

【0036】

(1-2) 触媒の調製及び予備重合

3 つ口フラスコ (容積 1 L) 中に上で得られた化学処理スメクタイト 20 g を入れトルエンを 3 重量% 含有するヘプタン (116 mL) を加えてスラリーとし、これにトリエチルアルミニウム (50 mmol : 濃度 68 mg / mL のヘプタン溶液を 84 mL) を加えて 1 時間攪拌後、ヘプタンで 1 / 1000 まで洗浄し、全容量を 200 mL となるようにトルエンを 3 重量% 含有するヘプタンを加えた。これに置換ピリジン化合物として 2,6-ジメチルピリジンの 0.2 M トルエン溶液を 8 mL、層状珪酸塩 1 g あたり 80 μmol 加え 10 分間攪拌した。

40

また別のフラスコ (容積 200 mL) 中で、トルエンを 3 重量% 含有するヘプタン (87 mL) に (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 (0.3 mmol) を加えてスラリーとした後、トリスプロチルアルミニウム

50

(0.6 mmol : 濃度 140 mg/mL のヘプタン溶液を 0.85 mL) を加えて 60 分室温で攪拌し反応させた。この溶液を、上記の 2, 6 - ジメチルピリジンと反応させた化学処理スメクタイトが入った 3 L フラスコに加えて、室温で 60 分攪拌した。その後トルエンを 3 重量% 含有するヘプタンを 213 mL 追加し、このスラリーを 1 L オートクレーブに導入した。

オートクレーブの内部温度を 40 °C にしたのちプロピレンを 20 g/時の速度でフィードし 2 時間 40 °C を保ちつつ予備重合を行った。その後、プロピレンフィードを止めて 50 °C で 2 時間残重合を行った。得られた触媒スラリーの上澄みをデカンテーションで除去し、残った部分に失活防止剤としてトリイソブチルアルミニウム (12 mmol : 濃度 140 mg/mL のヘプタン溶液を 17 mL) を加えて 10 分攪拌した。この固体を 2 時間減圧乾燥することにより乾燥予備重合触媒 65.0 g を得た。予備重合倍率 (予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値) は 2.25 であった。

【0037】

(1-3) プロピレン重合

3 L オートクレーブにトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (140 mg/mL) 2.86 mL を加え、水素 102 mL (標準状態での体積)、液体プロピレン 750 g を導入した後、70 °C まで昇温した。その後、上記予備重合触媒を予備重合ポリマーを除いた重量で 100 mg を高圧アルゴンで重合槽に圧送し、70 °C で 1 時間重合した。得られたポリマーの MFR は 0.49 g/10 分、融点は 149.7 °C、結晶化温度は 112.6 °C であった。

以下の実施例を含めて、結果を表 1 に示した。表 1 中の略号は下記を意味する。

インデニル Zr : 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

アズレニル Zr : ジメチルシリレンビス (2 - メチル - 4 - (p - クロロフェニル) ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリド

TEA : トリエチルアルミニウム

TIBA : トリイソブチルアルミニウム

【0038】

[実施例 2]

(2-1) 予備重合

置換ピリジン化合物である 2, 6 - ジメチルピリジンの 0.2 M トルエン溶液の量を 20 mL、層状珪酸塩 1 g あたり 200 μmol とした以外は実施例 (1-2) と同様にして予備重合触媒を得た。予備重合倍率は 0.24 であった。

(2-2) プロピレン重合

上記予備重合触媒を用いた以外は実施例 (1-3) と同様に重合した。得られたポリマーの MFR は 1.75 g/10 分、融点は 149.7 °C、結晶化温度は 113.4 °C であった。

【0039】

[比較例 1]

(比 1-1) 予備重合

置換ピリジン化合物の量をゼロとした以外は実施例 (1-2) と同様に予備重合触媒を得た。予備重合倍率は 1.81 であった。

(比 1-2) プロピレン重合

上記予備重合触媒を 200 mg (予備重合ポリマーを除いた重量) 用いた以外は実施例 (1-3) と同様に重合した。得られたポリマーの MFR は 0.50 g/10 分、融点は 147.4 °C、結晶化温度は 111.1 °C であった。

【0040】

[実施例 3]

(3-1) 予備重合

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

の替わりに、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(p-クロロフェニル)ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリドを使用し、置換ピリジン化合物である2,6-ジメチルピリジンの0.2Mトルエン溶液の量を4ml、層状珪酸塩1gあたり40 μ molとした以外は実施例(1-2)と同様に予備重合触媒を得た。予備重合倍率は0.61であった。

(3-2) プロピレン重合

上記予備重合触媒を用いた以外は実施例(1-3)と同様に重合した。得られたポリマーのMFRは2.62g/10分、融点は149.1、結晶化温度は111.1であった。

【0041】

10

[実施例4]

(4-1) 予備重合

置換ピリジン化合物である2,6-ジメチルピリジンの0.2Mトルエン溶液の量を8ml、層状珪酸塩1gあたり80 μ molとした以外は実施例(3-1)と同様に予備重合触媒を得た。予備重合倍率は0.53であった。

(4-2) プロピレン重合

上記予備重合触媒を用いた以外は実施例(1-3)と同様に重合した。得られたポリマーのMFRは2.65g/10分、融点は149.4、結晶化温度は111.1であった。

【0042】

20

[比較例2]

(比2-1) 予備重合

置換ピリジン化合物の量をゼロとした以外は実施例(3-1)と同様に予備重合触媒を得た。予備重合倍率は2.28であった。

(比1-2) プロピレン重合

上記予備重合触媒を用いた以外は実施例(1-3)と同様に重合した。得られたポリマーのMFRは1.97g/10分、融点は148.6、結晶化温度は111.0であった。

【0043】

【表1】

30

[表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4	比較例2
成分[A]	遷移金属化合物	→	→	アズレニルZr	→	→
成分[B]	層状珪酸塩	→	→	→	→	→
成分[C]	置換ピリジン	→	→	2,6-ジメチルピリジン	→	→
	[B]1g当たり	200 μ モル	→	40 μ モル	80 μ モル	→
成分[D]	有機アルミニウム	TEA/TIBA	→	→	→	→
予備重合倍率		2.25	1.81	0.61	0.53	2.28
生成重合体の物性	Tm(°C)	149.7	147.4	149.1	149.4	148.6
	Tc(°C)	112.6	113.4	111.1	111.1	110.0
	MFR(g/10分)	0.49	1.75	0.50	2.65	1.97

【0044】

【発明の効果】

本発明を使用すれば、高融点なプロピレン系重合体を得られる。特にプロピレンの単独重合体に有効に適用される。

フロントページの続き

審査官 中川 淳子

- (56)参考文献 特開2002-053609(JP,A)
特開平06-192327(JP,A)
特開平11-140111(JP,A)
特開2001-200010(JP,A)
特開2002-037812(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 4/64-4/6592