

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4137736号  
(P4137736)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8F 4/658 (2006.01)** CO8F 4/658  
**CO8F 10/00 (2006.01)** CO8F 10/00 510

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-281034 (P2003-281034)	(73) 特許権者	000000206 宇部興産株式会社
(22) 出願日	平成15年7月28日 (2003.7.28)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(65) 公開番号	特開2005-48045 (P2005-48045A)	(73) 特許権者	300085439 東邦キャタリスト株式会社
(43) 公開日	平成17年2月24日 (2005.2.24)		富山県黒部市天神新8番地
審査請求日	平成18年5月22日 (2006.5.22)	(74) 代理人	100098682 弁理士 赤塚 賢次
		(74) 代理人	100071663 弁理士 福田 保夫
		(72) 発明者	帖佐 覚 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦 キャタリスト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン類重合用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A1) ジアルコキシマグネシウム(a1)、4価のチタンハロゲン化合物(b1)、電子供与性化合物(c1)およびポリシロキサン(d1)を接触させることにより調製される固体触媒成分、

(B) 下記一般式(1)；



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~4のアルキル基を示し、Qは水素原子あるいはハロゲン原子を示し、pは0 < p ≤ 3の実数である。)で表される有機アルミニウム化合物、および

(C) ジエチルアミノトリエトキシシラン、から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

10

【請求項2】

前記固体触媒成分(A1)がジアルコキシマグネシウム(a1)、4価のチタンハロゲン化合物(b1)、電子供与性化合物(c1)、ポリシロキサン(d1)および芳香族炭化水素化合物(e1)を接触させることにより調製される固体触媒成分であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン類重合用触媒。

【請求項3】

前記ジアルコキシマグネシウム(a1)がジエトキシマグネシウムであることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン類重合用触媒。

【請求項4】

20

前記電子供与性化合物(c1)がフタル酸ジエステルであることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン類重合用触媒。

【請求項5】

前記電子供与性化合物(c1)がフタル酸ジエステル誘導体であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン類重合用触媒。

【請求項6】

前記フタル酸ジエステル誘導体が4-プロモフタル酸ジエステルであることを特徴とする請求項5に記載のオレフィン類重合用触媒。

【請求項7】

(A2)ジアルコキシマグネシウム(a1)、4価のチタンハロゲン化合物(b1)、およびフタル酸ジエステル誘導体(c2)を接触させることにより調製される固体触媒成分、

(B)下記一般式(1)；



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキル基を示し、Qは水素原子あるいはハロゲン原子を示し、pは0<p≤3の実数である。)で表される有機アルミニウム化合物、および

(C)ジエチルアミノトリエトキシシラン、

から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

【請求項8】

前記固体触媒成分(A2)がジアルコキシマグネシウム(a1)、4価のチタンハロゲン化合物(b1)、フタル酸ジエステル誘導体(c2)および芳香族炭化水素化合物(e1)を接触させることにより調製される固体触媒成分であることを特徴とする請求項7に記載のオレフィン類重合用触媒。

【請求項9】

前記ジアルコキシマグネシウム(a1)がジエトキシマグネシウムであることを特徴とする請求項7に記載のオレフィン類重合用触媒。

【請求項10】

前記フタル酸ジエステル誘導体が4-プロモフタル酸ジエステルであることを特徴とする請求項7に記載のオレフィン類重合用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、対水素活性が良好であり、ポリマーの立体規則性及び収率を高度に維持できるオレフィン類の重合用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、プロピレンなどのオレフィン類の重合においては、マグネシウム、チタン、電子供与性化合物およびハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分が知られている。また該固体触媒成分、有機アルミニウム化合物および有機ケイ素化合物から成るオレフィン類重合用触媒の存在下に、オレフィン類を重合もしくは共重合させる方法が数多く提案されている。例えば、特許文献1(特開昭57-63310号公報)並びに特許文献2(特開昭57-63311号公報)においては、マグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体を含む固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物およびSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物との組み合わせから成る触媒を用いて、特に炭素数が3以上のオレフィン類を重合させる方法が提案されている。しかしながら、これらの方法は、高立体規則性重合体を高収率で得るには、必ずしも十分に満足したのではなく、より一層の改良が望まれていた。

一方、特許文献3(特開昭63-3010号公報)においては、ジアルコキシマグネシウム、芳香族ジカルボン酸ジエステル、芳香族炭化水素化合物およびチタンハロゲン化合物を接触して得られた生成物を、粉末状態で加熱処理することにより調製した固体触媒成分

10

20

30

40

50

と、有機アルミニウム化合物および有機ケイ素化合物より成るプロピレン重合用触媒とプロピレンの重合方法が提案されている。

また、特許文献4（特開平1-315406号公報）においては、ジエトキシマグネシウムとアルキルベンゼンとで形成された懸濁液に、四塩化チタンを接触させ、次いでフタル酸ジクロライドを加えて反応させることによって固体生成物を得、該固体生成物を更にアルキルベンゼンの存在下で四塩化チタンと接触反応させることによって調製された固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物および有機ケイ素化合物より成るプロピレン重合用触媒および該触媒の存在下でのプロピレンの重合方法が提案されている。

上記各従来技術は、その目的が生成重合体中に残留する塩素やチタン等の触媒残渣を除去する所謂脱灰行程を省略し得る程の高活性を有すると共に、併せて立体規則性重合体の収率の向上や、重合時の触媒活性の持続性を高めることに注力したものであり、それぞれ優れた成果を上げている。

ところで上記のような触媒を用いて得られるポリマーは、自動車あるいは家電製品等の成型品その他、容器やフィルム等種々の用途に利用されている。これらは、重合により生成したポリマーパウダーを熔融し、各種の成型機により成型されるが、特に射出成型等がかつ大型の成型品を製造する際に、熔融ポリマーの流動性（メルトフローレイト）が高いことが要求される場合があり、そのためポリマーのメルトフローレイトを上げるべく多くの研究が為されている。

メルトフローレイトは、ポリマーの分子量に大きく依存する。当業界においてはプロピレンの重合に際し、生成ポリマーの分子量調節剤として水素を添加することが一般的に行われている。このとき低分子量のポリマーを製造する場合、すなわち高メルトフローレイトのポリマーを製造するためには通常多くの水素を添加するが、リアクターの耐圧にはその安全性から限度があり、添加し得る水素量にも制限がある。このため、より多くの水素を添加するためには重合するモノマーの分圧を下げざるを得ず、この場合生産性が低下することになる。また、水素を多量に用いることからコストの面の問題も生じる。従って、より少ない水素量で高メルトフローレイトのポリマーが製造できるような、いわゆる対水素活性が従来触媒より高くかつポリマーの立体規則性と収率とを高度に維持できる触媒の開発が望まれていたが、上記従来技術では係る課題を解決するには充分ではなかった。

【特許文献1】特開昭57-63310号（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開昭57-63311号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開昭63-3010号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】特開平1-315406号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

すなわち、本発明の目的は、上記した従来触媒より高い対水素活性を有し、且つポリマーの立体規則性と収率とを高度に維持することができるオレフィン類重合用触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

かかる実情において、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ジアルコキシマグネシウム、4価のハロゲン化チタン、及び電子供与性化合物を原料に用いた特定の固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、並びに特定の構造を有するアミノシラン化合物からなる触媒が、上記した従来触媒より高い対水素活性を有し、且つポリマーの立体規則性と収率とを高度に維持することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

すなわち、本発明は、(A1)ジアルコキシマグネシウム(a1)、4価のチタンハロゲン化合物(b1)、電子供与性化合物(c1)およびポリシロキサン(d1)を接触させることにより調製される固体触媒成分、

(B1)一般式(1)； $R^1_p AlQ_3 - p$  (1)

10

20

30

40

50

(式中、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $Q$ は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、 $p$ は $0 < p \leq 3$ の実数である。)で表される有機アルミニウム化合物、および(C1)ジエチルアミノトリエトキシシランから形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒を提供するものである。

【0006】

また、本発明は、(A2)ジアルコキシマグネシウム(a1)、4価のチタンハロゲン化合物(b1)およびフタル酸ジエステル誘導体(c2)を接触させることにより調製される固体触媒成分、(B1)下記一般式(1)；



(式中、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $Q$ は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、 $p$ は $0 < p \leq 3$ の実数である。)で表される有機アルミニウム化合物、および(C2)ジエチルアミノトリエトキシシランから形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒を提供するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明のオレフィン類重合用触媒は、従来の触媒より著しく高い対水素活性を有し、且つポリマーの立体規則性と収率とを高度に維持することができる。従って、重合に際して用いる水素量を削減できるため、汎用ポリオレフィンを低コストで提供し得ると共に、高機能性を有するオレフィン類の重合体の製造において有用性が期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明のオレフィン類重合用触媒のうち固体触媒成分(A1)(以下、「成分(A1)」)ということがある。)の調製に用いられるジアルコキシマグネシウム(a1)(以下、「成分(a1)」)ということがある。)としては、一般式 $Mg(OR^5)(OR^6)$ (式中、 $R^5$ 及び $R^6$ は炭素数1～10のアルキル基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。)で表される化合物が好ましく、より具体的には、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、エトキシメトキシマグネシウム、エトキシプロポキシマグネシウム、ブトキシエトキシマグネシウム等が挙げられ、ジエトキシマグネシウムが特に好ましい。また、これらのジアルコキシマグネシウムは、金属マグネシウムを、ハロゲンあるいはハロゲン含有金属化合物等の存在下にアル

【0009】

更に、本発明において成分(A1)の調製に用いられるジアルコキシマグネシウムは、顆粒状又は粉末状であり、その形状は不定形あるいは球状のものを使用し得る。例えば球状のジアルコキシマグネシウムを使用した場合、より良好な粒子形状と狭い粒度分布を有する重合体粉末が得られ、重合操作時の生成重合体粉末の取扱い操作性が向上し、生成重合体粉末に含まれる微粉に起因する閉塞等の問題が解消される。

【0010】

上記の球状ジアルコキシマグネシウムは、必ずしも真球状である必要はなく、楕円形状あるいは馬鈴薯形状のものを用いることもできる。具体的にその粒子の形状は、長軸径 $l$ と短軸径 $w$ との比( $l/w$ )が3以下であり、好ましくは1から2であり、より好ましくは1から1.5である。

【0011】

また、上記ジアルコキシマグネシウムの平均粒径は1から200 $\mu m$ のものが使用し得る。好ましくは5から150 $\mu m$ である。球状のジアルコキシマグネシウムの場合、その平均粒径は1から100 $\mu m$ 、好ましくは5から50 $\mu m$ であり、更に好ましくは10から40 $\mu m$ である。また、その粒度については、微粉及び粗粉の少ない、粒度分布の狭いものを使用することが望ましい。具体的には、5 $\mu m$ 以下の粒子が20%以下であり、好ましくは10%以下である。一方、100 $\mu m$ 以上の粒子が10%以下であり、好ましく

は5%以下である。更にその粒度分布を $1n(D90/D10)$ (ここで、D90は積算粒度で90%における粒径、D10は積算粒度で10%における粒径である。)で表すと3以下であり、好ましくは2以下である。

【0012】

上記の如き球状のジアルコキシマグネシウムの製造方法は、例えば特開昭58-41832号公報、特開昭62-51633号公報、特開平3-74341号公報、特開平4-368391号公報、特開平8-73388号公報などに例示されている。

【0013】

本発明における成分(A1)の調製に用いられる4価のチタンハロゲン化合物(b1)(以下「成分(b1)」ということがある。)は、一般式 $Ti(OR^7)_nX_{4-n}$ (式中、 $R^7$ は炭素数1~4のアルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは0~4の整数である。)で表されるチタンハライドもしくはアルコキシチタンハライド群から選択される化合物の1種あるいは2種以上である。

10

【0014】

具体的には、チタンハライドとしてチタンテトラクロライド、チタンテトラブロマイド、チタンテトラアイオダイド等のチタンテトラハライド、アルコキシチタンハライドとしてメトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、プロポキシチタントリクロライド、n-ブトキシチタントリクロライド、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジプロポキシチタンジクロライド、ジ-n-ブトキシチタンジクロライド、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリプロポキシチタンクロライド、トリ-n-ブトキシチタンクロライド等が例示される。このうち、チタンテトラハライドが好ましく、特に好ましくはチタンテトラクロライドである。これらのチタン化合物は単独あるいは2種以上併用することもできる。

20

【0015】

本発明における固体触媒成分(A1)の調製に用いられる電子供与性化合物(以下、単に成分(c1)ということがある。)は、酸素原子あるいは窒素原子を含有する有機化合物であり、例えばアルコール類、フェノール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、酸ハライド類、アルデヒド類、アミン類、アミド類、ニトリル類、イソシアネート類、Si-O-C結合を含む有機ケイ素化合物等が挙げられる。

【0016】

具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、フェノール、クレゾール等のフェノール類、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、ジフェニルエーテル、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3ジメトキシプロパン等のエーテル類、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、p-トルイル酸メチル、p-トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル等のモノカルボン酸エステル類、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、マロン酸ジブチル、マロン酸ジイソブチル、マロン酸ジベンチル、マロン酸ジネオペンチル、イソプロピルプロモマロン酸ジエチル、ブチルプロモマロン酸ジエチル、イソブチルプロモマロン酸ジエチル、ジイソプロピルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ジイソペンチルマロン酸ジエチル、イソプロピルイソブチルマロン酸ジエチル、イソプロピルイソペンチルマロン酸ジメチル、(3-クロロ-n-プロピル)マロン酸ジエチル、ビス(3-ブromo-n-プロピル)マロン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジエステル、フタル酸ジエステル誘導体等のジカルボン酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等のケトン類、フタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロラ

30

40

50

イド等の酸ハライド類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類、メチルアミン、エチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、アニリン、ピリジン等のアミン類、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等のアミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル等のニトリル類、イソシアン酸メチル、イソシアン酸エチル等のイソシアネート類、フェニルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン、フェニルアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルキルアルコキシシラン等の Si - O - C 結合を含む有機ケイ素化合物を挙げる事ができる。

【 0 0 1 7 】

上記の電子供与性化合物のうち、エステル類、とりわけ芳香族ジカルボン酸ジエステルが好ましく用いられ、特にフタル酸ジエステルおよびフタル酸ジエステル誘導体が好適である。これらのフタル酸ジエステルの具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ - n - プロピル、フタル酸ジ - i s o - プロピル、フタル酸ジ - n - ブチル、フタル酸ジ - i s o - ブチル、フタル酸エチルメチル、フタル酸メチル ( i s o - プロピル)、フタル酸エチル ( n - プロピル)、フタル酸エチル ( n - ブチル)、フタル酸エチル ( i s o - ブチル)、フタル酸ジ - n - ペンチル、フタル酸ジ - i s o - ペンチル、フタル酸ジ - n e o - ペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ - n - ヘプチル、フタル酸ジ - n - オクチル、フタル酸ビス ( 2 , 2 - ジメチルヘキシル)、フタル酸ビス ( 2 - エチルヘキシル)、フタル酸ジ - n - ノニル、フタル酸ジ - i s o - デシル、フタル酸ビス ( 2 , 2 - ジメチルヘプチル)、フタル酸 n - ブチル ( i s o - ヘキシル)、フタル酸 n - ブチル ( 2 - エチルヘキシル)、フタル酸 n - ペンチルヘキシル、フタル酸 n - ペンチル ( i s o - ヘキシル)、フタル酸 i s o - ペンチル (ヘプチル)、フタル酸 n - ペンチル ( 2 - エチルヘキシル)、フタル酸 n - ペンチル ( i s o - ノニル)、フタル酸 i s o - ペンチル ( n - デシル)、フタル酸 n - ペンチルウンデシル、フタル酸 i s o - ペンチル ( i s o - ヘキシル)、フタル酸 n - ヘキシル ( 2 , 2 - ジメチルヘキシル)、フタル酸 n - ヘキシル ( 2 - エチルヘキシル)、フタル酸 n - ヘキシル ( i s o - ノニル)、フタル酸 n - ヘキシル ( n - デシル)、フタル酸 n - ヘプチル ( 2 - エチルヘキシル)、フタル酸 n - ヘプチル ( i s o - ノニル)、フタル酸 n - ヘプチル ( n e o - デシル)、フタル酸 2 - エチルヘキシル ( i s o - ノニル) が例示され、これらのフタル酸ジエステルは 1 種あるいは 2 種以上が使用される。

【 0 0 1 8 】

またフタル酸ジエステル誘導体としては、上記のフタル酸ジエステルの 2 つのアルコキシカルボニル基が結合するベンゼン環の 1 または 2 個の水素原子が、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は、塩素原子、臭素原子及びフッ素原子などのハロゲン原子に置換されたものが挙げられる。該フタル酸ジエステル誘導体を電子供与性化合物 ( c 1 ) として用いて調製した固体触媒成分により、より一層対水素活性あるいは水素レスポンスを向上させることができ、重合時に添加する水素が同量あるいは少量でもポリマーのメルトフローレイトを向上することができる。具体的には、4 - メチルフタル酸ジネオペンチル、4 - エチルフタル酸ジネオペンチル、4 , 5 - ジメチルフタル酸ジネオペンチル、4 , 5 - ジエチルフタル酸ジネオペンチル、4 - クロロフタル酸ジエチル、4 - クロロフタル酸ジ - n - ブチル、4 - クロロフタル酸ジネオペンチル、4 - クロロフタル酸ジ - i s o - ブチル、4 - クロロフタル酸ジ - i s o - ヘキシル、4 - クロロフタル酸ジ - i s o - オクチル、4 - ブロモフタル酸ジエチル、4 - ブロモフタル酸ジ - n - ブチル、4 - ブロモフタル酸ジネオペンチル、4 - ブロモフタル酸ジ - i s o - ブチル、4 - ブロモフタル酸ジ - i s o - ヘキシル、4 - ブロモフタル酸ジ - i s o - オクチル、4 , 5 - ジクロロフタル酸ジエチル、4 , 5 - ジクロロフタル酸ジ - n - ブチル、4 , 5 - ジクロロフタル酸ジ - i s o - ヘキシル、4 , 5 - ジクロロフタル酸ジ - i s o - オクチルが挙げられ、このうち、4 - ブロモフタル酸ジネオペンチル、4 - ブロモフタル酸ジ - n - ブチルおよび 4 - ブロモフタル酸ジ - i s o - ブチルが好ましい。

【 0 0 1 9 】

10

20

30

40

50

なお、上記のエステル類は、2種以上組み合わせて用いることも好ましく、その際用いられるエステルのアルキル基の炭素数合計が他のエステルのそれと比べ、その差が4以上になるように該エステル類を組み合わせることが望ましい。

**【0020】**

本発明における固体触媒成分(A1)の調製に用いられるポリシロキサン(d1)(以下単に「成分(d1)」ということがある。)は、主鎖にシロキサン結合(-Si-O-結合)を有する重合体であるが、シリコンオイルとも総称され、25における粘度が $0.02 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{s}$ ( $2 \sim 10000$ センチストークス)、より好ましくは $0.03 \sim 5 \text{ cm}^2/\text{s}$ ( $3 \sim 500$ センチストークス)を有する、常温で液状あるいは粘稠状の鎖状、部分水素化、環状あるいは変性ポリシロキサンである。

10

**【0021】**

鎖状ポリシロキサンとしては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンが、部分水素化ポリシロキサンとしては、水素化率10~80%のメチルヒドロジェンポリシロキサンが、環状ポリシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、2,4,6-トリメチルシクロトリシロキサン、2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサンが、また変性ポリシロキサンとしては、高級脂肪酸基置換ジメチルシロキサン、エポキシ基置換ジメチルシロキサン、ポリオキシアルキレン基置換ジメチルシロキサンが例示される。これらの中で、デカメチルシクロペンタシロキサン、及びジメチルポリシロキサンが好ましく、デカメチルシクロペンタシロキサンが特に好ましい。

20

**【0022】**

本発明においては、上記成分(a1)、(b1)、(c1)および(d1)を、芳香族炭化水素化合物(e1)(以下単に「成分(e1)」ということがある。)中で接触させることによって成分(A1)を調製する方法が調製方法の好ましい態様であるが、この成分(e1)としては具体的にはトルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの沸点が50~150の芳香族炭化水素化合物が好ましく用いられる。また、これらは単独で用いても、2種以上混合して使用してもよい。

本発明における固体触媒成分(A2)の調製に用いられるジアルコキシマグネシウム(a1)および4価のチタンハロゲン化合物(b1)は、上記固体触媒成分(A1)の調製に用いたものと同じものを、フタル酸ジエステル誘導体(c2)(以下単に「成分(c2)」ということがある。)は、上記上記固体触媒成分(A1)の調製に用いた電子供与性化合物(c1)のフタル酸ジエステル誘導体と同じものをそれぞれ使用し得る。

30

**【0023】**

本発明においては、上記成分(a1)、(b1)および(c2)を、芳香族炭化水素化合物(e1)中で接触させることによって成分(A2)を調製する方法が調製方法の好ましい態様であるが、この成分(e1)としては上記芳香族炭化水素化合物と同じものであり、具体的にはトルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの沸点が50~150の芳香族炭化水素化合物が好ましく用いられる。また、これらは単独で用いても、2種以上混合して使用してもよい。

以下に、本発明の成分(A1)の調製方法について述べる。

40

**【0024】**

具体的には、ジアルコキシマグネシウム(a1)を、アルコール、ハロゲン化炭化水素溶媒、4価のチタンハロゲン化合物(b1)または芳香族炭化水素化合物(e1)に懸濁させ、フタル酸ジエステルなどの電子供与性化合物(c1)及び/または4価のチタンハロゲン化合物(b1)を接触し、さらにポリシロキサン(d1)を接触して固体成分を得る方法が挙げられる。

**【0025】**

また、以下に、本発明の成分(A2)の調製方法について述べる。

**【0026】**

具体的には、ジアルコキシマグネシウム(a1)を、アルコール、ハロゲン化炭化水素

50

溶媒、4価のチタンハロゲン化合物 ( b 1 ) または芳香族炭化水素化合物 ( e 1 ) に懸濁させ、フタル酸ジエステル誘導体 ( c 2 ) 及び/または4価のチタンハロゲン化合物 ( b 1 ) を接触して固体成分を得る方法が挙げられる。

上記の本発明の成分 ( A 1 ) および成分 ( A 2 ) の調製方法において、球状のマグネシウム化合物を用いることにより、球状でかつ粒度分布のシャープな固体触媒成分を得ることができ、また球状のマグネシウム化合物を用いなくとも、例えば噴霧装置を用いて溶液あるいは懸濁液を噴霧・乾燥させる、いわゆるスプレードライ法により粒子を形成させることにより、同様に球状でかつ粒度分布のシャープな固体触媒成分を得ることができる。

#### 【 0 0 2 7 】

各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下、水分等を除去した状況下で、攪拌機を具備した容器中で、攪拌しながら行われる。接触温度は、各成分の接触時の温度であり、反応させる温度と同じ温度でも異なる温度でもよい。接触温度は、単に接触させて攪拌混合する場合や、分散あるいは懸濁させて変性処理する場合には、室温付近の比較的低温域であっても差し支えないが、接触後に反応させて生成物を得る場合には、40 ~ 130 の温度域が好ましい。反応時の温度が40 未満の場合は十分に反応が進行せず、結果として調製された固体成分の性能が不十分となり、130 を超えると使用した溶媒の蒸発が顕著になるなどして、反応の制御が困難になる。なお、反応時間は1分以上、好ましくは10分以上、より好ましくは30分以上である。

以下に、本発明の固体触媒成分 ( A 1 ) を調製する際の好ましい接触順序をより具体的に例示する。

( 1 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( b 1 ) ( c 1 ) ( d 1 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( b 1 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 1 )

( 2 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( c 1 ) ( b 1 ) ( d 1 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( b 1 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 1 )

( 3 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( b 1 ) ( c 1 ) ( d 1 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( b 1 ) ( c 1 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 1 )

( 4 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( b 1 ) ( c 1 ) ( d 1 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( c 1 ) ( b 1 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 1 )

( 5 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( c 1 ) ( b 1 ) ( d 1 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( b 1 ) ( c 1 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 1 )

( 6 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( c 1 ) ( b 1 ) ( d 1 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( c 1 ) ( b 1 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 1 )

以下に、本発明の固体触媒成分 ( A 2 ) を調製する際の好ましい接触順序をより具体的に例示する。

( 7 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( b 1 ) ( c 2 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( b 1 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 2 )

( 8 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( c 2 ) ( b 1 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( b 1 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 2 )

( 9 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( b 1 ) ( c 2 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( b 1 ) ( c 2 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 2 )

( 1 0 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( b 1 ) ( c 2 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( c 2 ) ( b 1 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 2 )

( 1 1 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( c 2 ) ( b 1 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( b 1 ) ( c 2 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 2 )

( 1 2 ) ( a 1 ) ( e 1 ) ( c 2 ) ( b 1 ) 《中間洗浄 ( e 1 ) ( c 2 ) ( b 1 )》 最終洗浄 固体触媒成分 ( A 2 )

なお、上記の各接触方法において、二重かっこ ( 《 》 ) 内の工程については、必要に応じ、複数回繰り返して行なうことで一層活性が向上する。かつ《 》内の工程で用いる成分 ( b 1 ) あるいは成分 ( e 1 ) は、新たに加えたものでも、前工程の残留分のものでよい。また、上記 ( 1 ) ~ ( 1 2 ) で示した洗浄工程以外でも、各接触段階で得られる生

10

20

30

40

50



成物を、常温で液体の炭化水素化合物で洗浄することもできる。

【0028】

以上を踏まえ、本願における固体触媒成分(A1)の特に好ましい調製方法としては、ジアルコキシマグネシウム(a1)を、沸点50~150の芳香族炭化水素化合物(e1)に懸濁させ、次いでこの懸濁液に4価のチタンハロゲン化合物(b1)を接触させた後、反応処理を行う。この際、該懸濁液に4価のチタンハロゲン化合物(b1)を接触させる前又は接触した後に、フタル酸ジエステルなどの電子供与性化合物(c1)の1種あるいは2種以上を、-20~130で接触させ、さらに電子供与性化合物(c1)を接触させた後に直鎖状あるいは環状ポリシロキサン(d1)を20~130で接触させ、反応処理を行い、固体反応生成物(I)を得る。この際、電子供与性化合物の1種あるいは2種以上を接触させる前または後に、低温で熟成反応を行うことが望ましい。この固体反応生成物(I)を常温で液体の炭化水素化合物で洗浄(中間洗浄)した後、再度4価のチタンハロゲン化合物(b1)を、芳香族炭化水素化合物の存在下に、-20~100で接触させ、反応処理を行い、固体反応生成物(II)を得る。なお必要に応じ、中間洗浄及び反応処理を更に複数回繰り返してもよい。さらに再度4価のチタンハロゲン化合物(b1)を接触させ、反応処理を行う際に、電子供与性化合物(c1)を併せて接触させることもできる。次いで固体反応生成物(II)を、常温で液体の炭化水素化合物で洗浄(最終洗浄)し、固体触媒成分(A1)を得る。

10

【0029】

また、本願における固体触媒成分(A2)の特に好ましい調製方法としては、ジアルコキシマグネシウム(a1)を、沸点50~150の芳香族炭化水素化合物(e1)に懸濁させ、次いでこの懸濁液に4価のチタンハロゲン化合物(b1)を接触させた後、反応処理を行う。この際、該懸濁液に4価のチタンハロゲン化合物(b1)を接触させる前又は接触した後に、フタル酸ジエステル誘導體(c2)の1種あるいは2種以上を、-20~130で接触させ反応処理を行い、固体反応生成物(III)を得る。この際、電子供与性化合物の1種あるいは2種以上を接触させる前または後に、低温で熟成反応を行うことが望ましい。この固体反応生成物(III)を常温で液体の炭化水素化合物で洗浄(中間洗浄)した後、再度4価のチタンハロゲン化合物(b1)を、芳香族炭化水素化合物の存在下に、-20~100で接触させ、反応処理を行い、固体反応生成物(IV)を得る。なお必要に応じ、中間洗浄及び反応処理を更に複数回繰り返してもよい。さらに再度4価のチタンハロゲン化合物(b1)を接触させ、反応処理を行う際に、電子供与性化合物(c2)を併せて接触させることもできる。次いで固体反応生成物(V)を、常温で液体の炭化水素化合物で洗浄(最終洗浄)し、固体触媒成分(A2)を得る。

20

30

【0030】

上記の処理あるいは洗浄の好ましい条件は以下の通りである。

- ・低温熟成反応：-20~70、好ましくは-10~60、より好ましくは0~30で、1分~6時間、好ましくは5分~4時間、特に好ましくは10分~3時間。
- ・反応処理：40~130、好ましくは70~120、特に好ましくは80~115で、0.5~6時間、好ましくは0.5~5時間、特に好ましくは1~4時間。
- ・洗浄：0~110、好ましくは30~100、特に好ましくは30~90で、1~20回、好ましくは1~15回、特に好ましくは1~10回。なお、洗浄の際に用いる炭化水素化合物は、常温で液体の芳香族あるいは飽和炭化水素化合物が好ましく、具体的には、芳香族炭化水素化合物としてトルエン、キシレン、エチルベンゼンなど、飽和炭化水素化合物としてヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどが挙げられる。好ましくは、中間洗浄では芳香族炭化水素化合物を、最終洗浄では飽和炭化水素化合物を用いることが望ましい。

40

【0031】

固体触媒成分(A1)および(A2)を調製する際の各成分の使用量比は、調製法により異なるため一概には規定できないが、例えばジアルコキシマグネシウム(a1)1モル当たり、4価のチタンハロゲン化合物(b1)が0.5~100モル、好ましくは0.5

50

～50モル、より好ましくは1～10モルであり、電子供与性化合物(c1)またはフタル酸ジエステル誘導体(c2)が0.01～10モル、好ましくは0.01～1モル、より好ましくは0.02～0.6モルであり、芳香族炭化水素化合物(e1)が0.001～500モル、好ましくは0.001～100モル、より好ましくは0.005～10モルであり、ポリシロキサン(d1)が0.01～100g、好ましくは0.05～80g、より好ましくは1～50gである。

【0032】

また本発明における固体触媒成分(A1)または(A2)中のチタン、マグネシウム、ハロゲン原子、電子供与性化合物またはフタル酸ジエステル誘導体の含有量は特に規定されないが、好ましくは、チタンが1.0～8.0重量%、好ましくは2.0～8.0重量%、より好ましくは3.0～8.0重量%、マグネシウムが10～70重量%、より好ましくは10～50重量%、特に好ましくは15～40重量%、更に好ましくは15～25重量%、ハロゲン原子が20～90重量%、より好ましくは30～85重量%、特に好ましくは40～80重量%、更に好ましくは45～75重量%、また電子供与性化合物が合計0.5～30重量%、より好ましくは合計1～25重量%、特に好ましくは合計2～20重量%であり、フタル酸ジエステル誘導体が合計0.5～30重量%、より好ましくは合計1～25重量%、特に好ましくは合計2～20重量%である。

【0033】

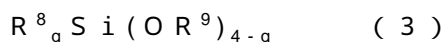
本発明のオレフィン類重合用触媒を形成する際に用いられる有機アルミニウム化合物(B)(以下単に「成分(B)」ということがある。)としては、上記一般式(1)で表される化合物であれば、特に制限されないが、R<sup>1</sup>としては、エチル基、イソブチル基が好ましく、Qとしては、水素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、pは、2又は3が好ましく、3が特に好ましい。このような有機アルミニウム化合物(B)の具体例としては、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムハイドライドが挙げられ、1種あるいは2種以上が使用できる。好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

【0034】

本発明のオレフィン類重合用触媒を形成する際に用いられるアミノシラン化合物(C)(以下単に「成分(C)」ということがある。)は、ジエチルアミノトリエトキシシランである。

【0036】

本発明のオレフィン類重合用触媒では、上記の成分の他に上述したアミノシラン化合物以外の有機ケイ素化合物(以下単に「成分(D)」ということがある。)を用いることができる。このような有機ケイ素化合物(D)としては、下記一般式(3)；



(式中、R<sup>8</sup>は炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、又はアラルキル基を示し、同一または異なってもよく、R<sup>9</sup>は炭素数1～4のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、又はアラルキル基を示し、同一または異なってもよく、qは0～3の整数である。)で表される有機ケイ素化合物を挙げることができ、具体的には、フェニルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン、フェニルアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルキルアルコキシシラン等を挙げることができる。

【0037】

上記の有機ケイ素化合物(D)を具体的に例示すると、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-iso-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-iso-ブチルジメトキシシラン、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシ

10

20

30

40

50

ルエチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルメチルジエトキシシラン、シクロペンチルエチルジエトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジエトキシシラン、3 - メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、4 - メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、3, 5 - ジメチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシランが好ましく用いられ、該有機ケイ素化合物 ( D ) は 1 種あるいは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

上記成分 ( D ) を併用する場合、成分 ( C ) との好ましい組合せとしては、ジエチルアミノトリエトキシシランとジ - i s o - プロピルジメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシランとジ - i s o - プチルジメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシランとシクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシランとジシクロペンチルジメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシランとシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシランが挙げられる。

#### 【 0 0 3 8 】

本発明のオレフィン類重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合もしくは共重合を行う。オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、ビニルシクロヘキサン等であり、これらのオレフィン類は 1 種あるいは 2 種以上併用することができる。とりわけ、エチレン、プロピレン及び 1 - ブテンが好適に用いられる。特に好ましくはプロピレンである。プロピレンの重合の場合、他のオレフィン類との共重合を行うこともできる。共重合されるオレフィン類としては、エチレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、ビニルシクロヘキサン等であり、これらのオレフィン類は 1 種あるいは 2 種以上併用することができる。とりわけ、エチレン及び 1 - ブテンが好適に用いられる。プロピレンと他のオレフィン類との共重合としては、プロピレンと少量のエチレンをモノマーとして 1 段階で重合するランダム共重合と、第 1 段階 ( 第 1 重合槽 ) でプロピレンのみの重合を行い第 2 段階 ( 第 1 重合槽 ) でプロピレンとエチレンの共重合を行う、所謂プロピレン - エチレンブロック共重合が代表的である。このようなランダム共重合やブロック共重合においても、上記の成分 ( A 1 ) または成分 ( A 2 ) 、成分 ( B ) および成分 ( C ) からなる本発明の触媒は有効であり、触媒活性、立体規則性および対水素活性が良好であるばかりでなく、共重合特性や得られた共重合体の特性も良好である。特に、本発明の触媒成分である成分 ( C ) の他に上述した成分 ( D ) を混合して用いたり、またブロック共重合の 2 つの重合段階で成分 ( C ) と成分 ( D ) を別々に用いることもできる。

#### 【 0 0 3 9 】

各成分の使用量比は、本発明の効果に影響を及ぼすことのない限り任意であり、特に限定されるものではないが、通常成分 ( B ) は成分 ( A 1 ) または成分 ( A 2 ) 中のチタン原子 1 モル当たり、1 ~ 2 0 0 0 モル、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 0 モルの範囲で用いられる。成分 ( C ) は、成分 ( B ) 1 モル当たり、0 . 0 0 2 ~ 1 0 モル、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 モル、特に好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 モルの範囲で用いられる。成分 ( D ) を併用する場合、成分 ( B ) 1 モル当たり、0 . 0 0 2 ~ 1 0 モル、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 モル、特に好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 モルの範囲で用いられ、また成分 ( C ) 1 モル当たり、0 . 0 1 ~ 1 0 0 モル、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 モル、特に好ましくは 0 . 1 ~ 1 モルの範囲で用いられる。

#### 【 0 0 4 0 】

各成分の接触順序は任意であるが、重合系内にまず有機アルミニウム化合物 ( B ) を装入し、次いで、アミノシラン化合物 ( C ) を接触させるか、予め混合した成分 ( C ) 及び成分 ( D ) を接触させるか、あるいは、成分 ( C ) 及び成分 ( D ) を任意の順序で接触させて、更に固体触媒成分 ( A 1 ) または ( A 2 ) を接触させることが望ましい。あるいは重合系内にまず有機アルミニウム化合物 ( B ) を装入し、一方で成分 ( A 1 ) または成分 ( A 2 ) と、成分 ( C ) 、または成分 ( C ) 及び成分 ( D ) とを予め接触させ、接触させ

た成分(A1)または成分(A2)と、成分(C)または成分(C)及び成分(D)とを重合系内に装入接触させ触媒を形成することも好ましい態様である。このように予め成分(A1)または成分(A2)と、成分(C)または成分(C)及び成分(D)とを接触させて処理することによって、触媒の対水素活性および生成ポリマーの結晶性をより向上させることが可能となる。

#### 【0041】

本発明における重合方法は、有機溶媒の存在下でも不存在下でも行うことができ、またプロピレン等のオレフィン単量体は、気体及び液体のいずれの状態でも用いることができる。重合温度は200以下、好ましくは100以下であり、重合圧力は10MPa以下、好ましくは5MPa以下である。また、連続重合法、バッチ式重合法のいずれでも可能である。更に重合反応を1段で行ってもよいし、2段以上で行ってもよい。

10

#### 【0042】

更に、本発明において成分(A1)または成分(A2)、成分(B)及び成分(C)を含有する触媒を用いてオレフィンを重合するにあたり(本重合ともいう。)、触媒活性、立体規則性及び生成する重合体の粒子性状等を一層改善させるために、本重合に先立ち予備重合を行うことが望ましい。予備重合の際には、本重合と同様のオレフィン類あるいはスチレン等のモノマーを用いることができる。具体的には、オレフィン類の存在下に成分(A1)または成分(A2)、成分(B)及び/又は成分(C)を接触させ、成分(A1)または成分(A2)1gあたり0.1~100gのポリオレフィンを予備的に重合させ、さらに成分(B)及び/又は成分(C)を接触させ触媒を形成する。また成分(D)を併用する場合、上記予備重合時にオレフィン類の存在下に成分(A1)または成分(A2)、成分(B)及び成分(D)を接触させ、本重合の際に成分(C)を用いることもできる。

20

#### 【0043】

予備重合を行うに際して、各成分及びモノマーの接触順序は任意であるが、好ましくは、不活性ガス雰囲気あるいはプロピレンなどの重合を行うガス雰囲気に設定した予備重合系内にまず成分(B)を装入し、次いで成分(A1)または成分(A2)を接触させた後、プロピレン等のオレフィン及び/または1種あるいは2種以上の他のオレフィン類を接触させる。

#### 【0044】

本発明のオレフィン類重合用触媒の存在下で、オレフィン類の重合を行った場合、従来の触媒を使用した場合に比べ、同じ水素量で生成ポリマーのメルトフローレート(MI)が数倍に向上しており、更に触媒活性及び生成ポリマーの立体規則性も従来の触媒と同等またはそれ以上の性能を示す。すなわち、本発明の触媒をオレフィン類の重合に用いると、活性及びポリマーの立体規則性を高度に維持しつつ、かつ飛躍的に対水素活性が改善されるという作用が確認された。

30

#### 【0045】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0046】

##### 固体触媒成分の調製

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量2000mlの丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム150g及びトルエン750mlを装入し、懸濁状態とした。次いで、該懸濁液を、攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量2000mlの丸底フラスコに予め装入されたトルエン450ml及びチタンテトラクロライド300mlの溶液中に添加した。次いで、該懸濁液を5で1時間反応させた。その後、フタル酸ジ-n-ブチル22.5mlを添加して、100まで昇温した後、環状ポリシロキサン(デカメチルシクロペンタシロキサン、東芝シリコン製TFS-405)30mlを添加し、さらに100に昇温して、攪拌しながら2時間反応処理を行った。反応終了後、生

40

50

成物を 80 のトルエン 1300 ml で 4 回洗浄し、新たにトルエン 1200 ml 及びチタンテトラクロライド 300 ml を加えて、攪拌しながら 110 で 2 時間の反応処理を行った。この後、中間洗浄及び第 2 処理を、更にもう一度繰り返した。次いで、生成物を 40 のヘプタン 1300 ml で 7 回洗浄し、濾過、乾燥して、粉末状の固体触媒成分 (A 1) を得た。この固体触媒成分中のチタン含有量を測定したところ、3.1 重量%であった。

< 重合用触媒の形成及び重合 >

窒素ガスで完全に置換された内容積 2.0 リットルの攪拌機付オートクレーブに、トリエチルアルミニウム 1.32 mmol、ジエチルアミノトリエトキシシラン 0.13 mmol および前記固体触媒成分をチタン原子として 0.0026 mmol 装入し、重合用触媒を形成した。その後、水素ガス 1.5 リットル、液化プロピレン 1.4 リットルを装入し、20 で 5 分間予備重合を行なった後に昇温し、70 で 1 時間重合反応を行った。得られた重合体について、重合活性、ヘプタン不溶分 (HI)、メルトインデックス (MI) およびキシレン溶解成分 (XS) を測定した。その結果を表 1 に併載する。

【0047】

固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性は下式により算出した。

重合活性 = 生成重合体 (F) (g) / 固体触媒成分 (g)

また、この重合体を沸騰 n - ヘプタンで 6 時間抽出したときの n - ヘプタンに不溶解の重合体 (G) を測定し重合体中の沸騰 n - ヘプタン不溶分 (HI) の割合を下式により算出した。

$HI = (G) (g) / (F) (g)$

なお、重合体のキシレン溶解成分 (XS) は以下の方法で測定した。

キシレン溶解成分の測定方法：4.0g の重合体を 200 ml のパラキシレンに装入し、沸点下 (138) で 2 時間かけて重合体を溶解した。その後 23 まで冷却し、溶解成分と不溶解成分とをろ過分別した。その溶解成分を加熱乾燥し、得られた重合体をキシレン溶解成分 (XS) とした (重量%)。重合体のメルトインデックスの値 (MI) は、ASTM D 1238、JIS K 7210 に準じて測定した。

【実施例 2】

【0048】

固体触媒成分の調製

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量 2000 ml の丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム 150 g 及びトルエン 750 ml を装入し、懸濁状態とした。次いで、該懸濁液を、攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量 2000 ml の丸底フラスコに予め装入されたトルエン 450 ml 及びチタンテトラクロライド 300 ml の溶液中に添加した。次いで、該懸濁液を 5 で 1 時間反応させた。その後、4 - プロモフタル酸ジネオペンチル 22.5 ml を添加して、100 まで昇温した後、攪拌しながら 2 時間反応処理を行った。反応終了後、生成物を 80 のトルエン 1300 ml で 4 回洗浄し、新たにトルエン 1200 ml 及びチタンテトラクロライド 300 ml を加えて、攪拌しながら 110 で 2 時間の反応処理を行った。この後、中間洗浄及び第 2 処理を、更にもう一度繰り返した。次いで、生成物を 40 のヘプタン 1300 ml で 7 回洗浄し、濾過、乾燥して、粉末状の固体触媒成分 (A 2) を得た。この固体触媒成分中のチタン含有量を測定したところ、2.9 重量%であった。

< 重合用触媒の形成及び重合 >

上記のようにして得られた固体触媒成分を用いた以外は、実施例 1 と同様に重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果を表 1 に示す。

【実施例 3】

【0049】

4 - プロモフタル酸ジネオペンチルの代わりに 4 - プロモフタル酸ジ - n - ブチルを用いた以外は実施例 2 と同様に固体触媒成分を調製し、重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果を表 1 に示す。なお、この固体触媒成分中のチタン含有量を測定したとこ

る、2.8重量%であった。

比較例 1

ジエチルアミノトリエトキシシランの代わりにシクロヘキシルメチルジメトキシシランを用いて重合用触媒の形成および重合した以外は実施例 1 と同様に、固体触媒成分を調製し、重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果を表 1 に示す。

比較例 2

ジエチルアミノトリエトキシシランの代わりにシクロヘキシルメチルジメトキシシランを用いて重合用触媒の形成および重合した以外は実施例 2 と同様に、固体触媒成分を調製し、重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果を表 2 に示す。

比較例 3

ジエチルアミノトリエトキシシランの代わりにシクロヘキシルメチルジメトキシシランを用いて重合用触媒の形成および重合した以外は実施例 3 と同様に、固体触媒成分を調製し、重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

例番号	重合活性 g-PP/g-cat.	H I 重量%	M I g/10min	X S 重量%
実施例 1	49,100	99.1	6.3	1.1
実施例 2	48,700	99.1	19	1.7
実施例 3	46,500	98.8	17	1.5
比較例 1	51,000	99.2	3.5	0.9
比較例 2	47,400	99.1	6.1	1.1
比較例 3	45,100	98.7	5.2	1.3

【実施例 4】

【 0 0 5 1 】

重合用触媒の形成及び重合において水素ガス 1.5 リットルを 4.0 リットルにした以外は実施例 1 と同様に実験を行った。得られた結果を表 2 に示す。

【実施例 5】

【 0 0 5 2 】

重合用触媒の形成及び重合において水素ガス 1.5 リットルを 4.0 リットルにした以外は実施例 2 と同様に実験を行った。得られた結果を表 2 に示す。

【実施例 6】

【 0 0 5 3 】

重合用触媒の形成及び重合において水素ガス 1.5 リットルを 4.0 リットルにした以外は実施例 3 と同様に実験を行った。得られた結果を表 2 に示す。

比較例 4

重合用触媒の形成及び重合において水素ガス 1.5 リットルを 4.0 リットルにした以外は比較例 1 と同様に実験を行った。得られた結果を表 2 に示す。

比較例 5

重合用触媒の形成及び重合において水素ガス 1.5 リットルを 4.0 リットルにした以外は比較例 2 と同様に実験を行った。得られた結果を表 2 に示す。

比較例 6

重合用触媒の形成及び重合において水素ガス 1.5 リットルを 4.0 リットルにした以外は比較例 3 と同様に実験を行った。得られた結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

【表 2】

例番号	重合活性 g-PP/g-cat.	H I 重量%	M I g/10min	X S 重量%
実施例 4	48,200	98.2	58	1.0
実施例 5	56,700	98.2	130	1.6
実施例 6	51,200	98.3	115	1.5
比較例 4	46,800	98.8	16	1.0
比較例 5	56,400	98.2	31	1.5
比較例 6	51,500	98.5	28	1.7

10

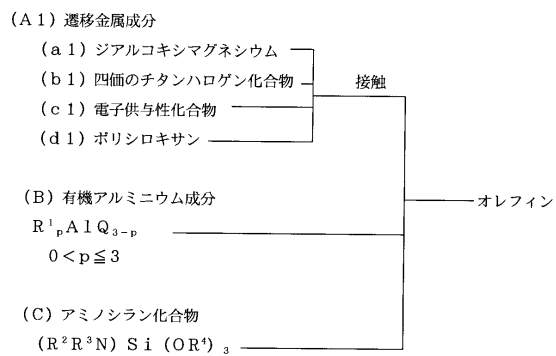
以上の結果から、重合時に本発明の触媒を用いると、比較例に示す従来の触媒に比べて同じ水素量にもかかわらず M I 値が高く、すなわち対水素活性が高く、また、M I 値が 50 以上あるいは 100 以上の領域において得られる重合体の立体規則性が同等あるいはそれ以上であることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図 1】本発明の触媒成分及び重合触媒を調製する工程を示すフローチャート図である。

【図 1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 田篠 邦彦  
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3 - 3 - 5 東邦キャタリスト株式会社内
- (72)発明者 吉清 元造  
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
- (72)発明者 佐藤 博  
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

審査官 大久保 智之

- (56)参考文献 特開平08 - 003215 (JP, A)  
特開平09 - 169808 (JP, A)  
特開2003 - 155304 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |              |
|------|--------------|
| C08F | 4 / 60 - 70  |
| C08F | 10 / 00 - 14 |