

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3572339号
(P3572339)

(45) 発行日 平成16年9月29日(2004.9.29)

(24) 登録日 平成16年7月9日(2004.7.9)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 4/642
C08F 10/00

F I

C08F 4/642
C08F 10/00 510

請求項の数 5 (全 20 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-10729 (22) 出願日 平成7年1月26日(1995.1.26) (65) 公開番号 特開平8-198909 (43) 公開日 平成8年8月6日(1996.8.6) 審査請求日 平成13年12月27日(2001.12.27)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地 (72) 発明者 山田 悟 三重県三重郡菟野町田口新田1659 (72) 発明者 矢野 明広 三重県四日市市別名6丁目7-8</p> <p>審査官 中川 淳子</p> <p>(56) 参考文献 特開平08-231622 (JP, A) 特開昭63-015808 (JP, A) 特開平08-109216 (JP, A) 特開平08-109217 (JP, A)</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	--

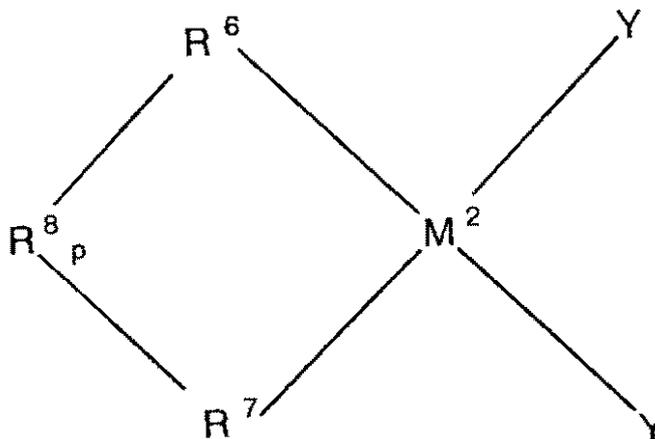
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体製造用触媒、その製造方法及びそれを用いたオレフィン重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 成分が、下記一般式(8)、

【化1】



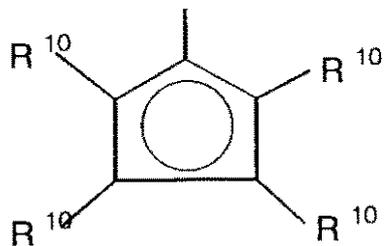
10

[式中、M² はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Yは各々独

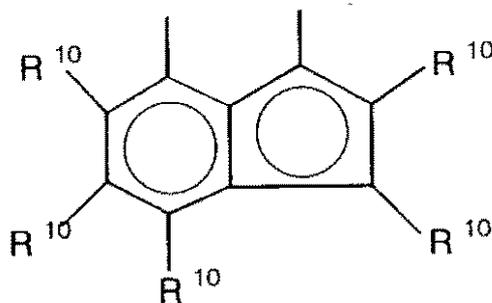
20

立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基であり、 R^6 、 R^7 は各々独立して下記一般式 (13)、(14)、(15) または (16)

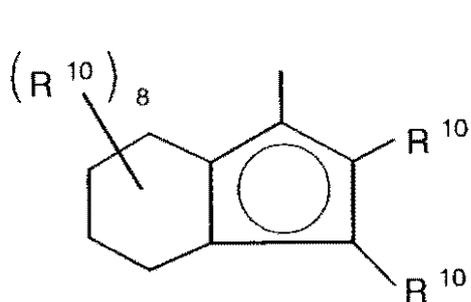
【化 2】



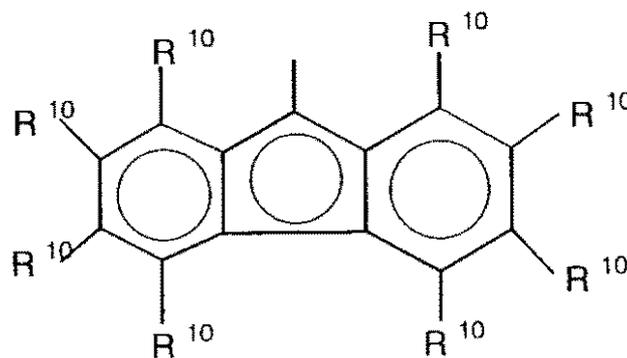
(13)



(14)



(15)



(16)

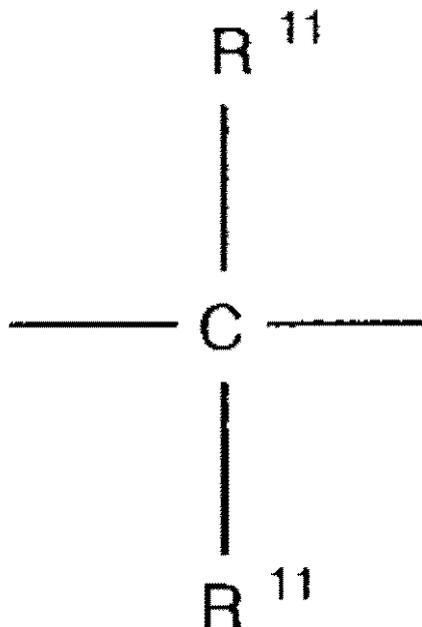
(式中、 R^{10} は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基である。)
で表される M^2 に配位する配位子であり、該配位子は M^2 と一緒にサンドイッチ構造を形成し、 R^8 は下記一般式 (17)

10

20

30

【化3】



10

20

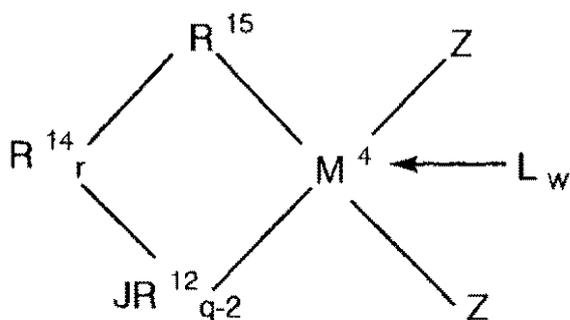
(17)

(式中、 R^{11} は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基である。) で表され、 R^6 及び R^7 を架橋するように作用しており、 p は 1 ~ 5 の整数である。]

30

または下記一般式 (21)

【化4】



(21)

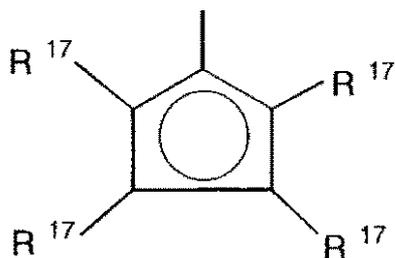
40

[式中、 M^4 は各々独立してチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、 Z は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基であり、 L は Lewis 塩基であり、 w は 0 ~ 3 であり、 JR^{12}_{q-2} は M^4 に配位するヘテロ原子配位子であり、 J は配位数が 3 である周期表第 15 族の元素であり、 R^{12} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基若しくはアルコキシ基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ

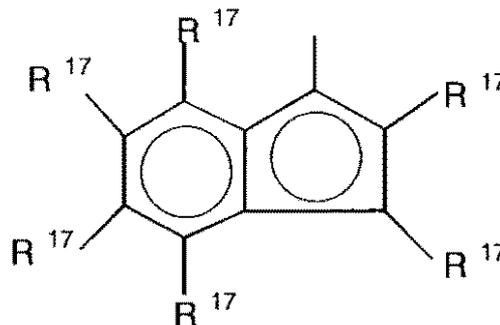
50

基、アルキルアリール基若しくはアルキルアリールオキシ基であり、 q は元素 J の配位数であり、 R^{15} は下記一般式 (27)、(28)、(29) または (30)

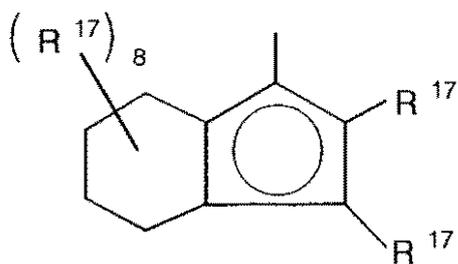
【化5】



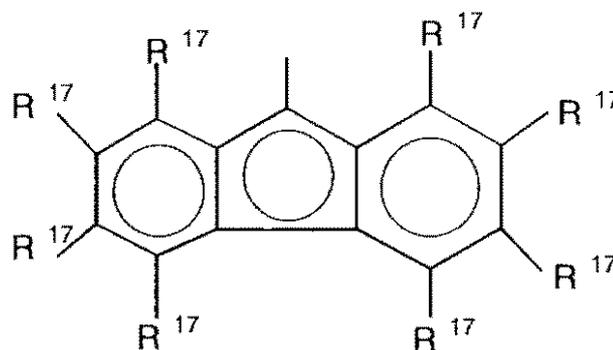
(27)



(28)



(29)

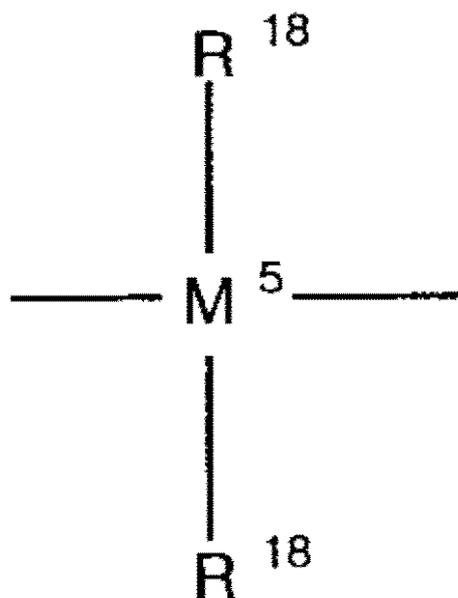


(30)

(式中、 R^{17} は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基である。) 30

で表される M^4 に配位する配位子であり、 R^{14} は下記一般式 (32)

【化6】



10

20

(32)

(式中、 R^{18} は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基であり、 M^5 は珪素原子である。)

30

で表され、 R^{15} 及び R^{12} を架橋するように作用しており、 r は 1 ~ 5 の整数である。]

で表される周期表第 4 族の遷移金属化合物、(B) 下記一般式 (1)

【化7】



40

[式中、 R^1 はフッ素原子含有フェニル基である。]

で表されるフェノール、及び (C) 下記一般式 (33)

【化8】



(33)

[式中、 M^6 はアルミニウムであり、 R^{19} は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基である。]

で表される周期表第13族の元素化合物からなるオレフィン重合体製造用触媒。

【請求項2】

一般式(1)の R^1 がペンタフルオロフェニル基であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン重合体製造用触媒。

【請求項3】

請求項1に記載の(B)成分と(C)成分を接触させて得られる生成物に、(A)成分を接触させることを特徴とするオレフィン重合体製造用触媒の製造方法。

【請求項4】

請求項1に記載の(B)成分と(C)成分の一部を1:0.1～1:100のモル比で、溶媒中、-80～280の温度で、1分間以上接触させて得られる生成物に、(A)成分及び残りの(C)成分を接触させることを特徴とするオレフィン重合体製造用触媒の製造方法。

【請求項5】

請求項1～2のいずれか1項に記載のオレフィン重合体製造用触媒の存在下、一オレフィンまたは環状オレフィンを溶液状態、懸濁状態または気相状態で、-80～280の温度、0.05～200MPaの圧力の下で、重合または共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、オレフィン重合体を効率的に製造するためのオレフィン重合体製造用触媒及びそれを用いたオレフィン重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

オレフィンの重合用触媒として、特開平3-197513号公報にはメタロセン化合物と有機アルミニウム化合物を触媒として用いてエチレンの重合を行なうことが開示されており、また特開平3-290408号公報にはジルコノセン化合物と有機アルミニウム化合物及び有機マグネシウム化合物を触媒として用いてエチレン単独重合体、エチレン共重合体を得る方法が開示されている。しかし、上記方法は活性等の点で満足のものではなかった。

【0003】

さらに、メタロセンとメチルアルミノキサンを用いた触媒により高活性でプロピレンを含むオレフィン重合体を製造できることが特開昭58-19309号公報などにより公知であるが、メチルアルミノキサンは比較的高価であることと重合の際に多量にこのメチルアルミノキサンを用いる必要があるため、残存するアルミニウムの問題があった。

【0004】

これに対して、ツピッター型イオン性メタロセン化合物が、オレフィンの重合において、触媒として活性を示すことが特表平1-502036号公報に開示されている。しかし、

10

20

30

40

50

このツピッター型イオン性メタロセン化合物は、触媒として活性等の点で満足のいくものではなかった。

【0005】

最近、イオン性メタロセン化合物に有機アルミニウム化合物を添加することでプロピレンを含めたオレフィンの重合に高活性を示す触媒が特開平3-207704号公報に開示された。この触媒におけるイオン性メタロセン化合物は、一般に、メタロセン化合物とホウ素化合物との反応により製造されるが、イオン性メタロセン化合物の原料であるホウ素化合物を合成するためには、多くの複雑な工程が必要であった。

【0006】

さらに、メタロセン化合物、有機アルミニウム化合物及びブレンステッド酸からなるオレフィン重合用触媒が特開平6-157651号公報に開示された。しかし、上記公報に記載の触媒系は活性の点で満足のいくものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、オレフィン重合体を効率よく製造するとともに、触媒成分の複雑な合成工程を省くことができるオレフィン重合体製造用触媒及びそれを用いたオレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、周期表第4族の遷移金属化合物、特定のフェノール、及び周期表第13族元素化合物からなる触媒を用いることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、(A) 特定の周期表第4族の遷移金属化合物、(B) 下記一般式(1)

【0010】

【化14】



【0011】

[式中、 R^1 はフッ素原子含有フェニル基である。]

で表されるフェノール、及び(C) 特定の周期表第13族の元素化合物からなるオレフィン重合体製造用触媒を提供するものである。さらに本発明は、このオレフィン重合体製造用触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。

【0012】

本発明において(B)触媒成分として用いられるフェノールとしては、例えば、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2,3-ジフルオロフェノール、2,4-ジフルオロフェノール、2,5-ジフルオロフェノール、2,6-ジフルオロフェノール、3,4-ジフルオロフェノール、3,5-ジフルオロフェノール、2,3,4-トリフルオロフェノール、2,3,5-トリフルオロフェノール、2,3,6-トリフルオロフェノール、2,4,5-トリフルオロフェノール、2,4,6-トリフルオロフェノール、3,4,5-トリフルオロフェノール、2,3,4,5-テトラフルオロフェノール、2,3,4,6-テトラフルオロフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール等を例示することができるが、ペンタフルオロフェノールが好適である。

【0013】

本発明において(A)触媒成分として用いられる周期表第4族の遷移金属化合物は、下記一般式(8)

10

20

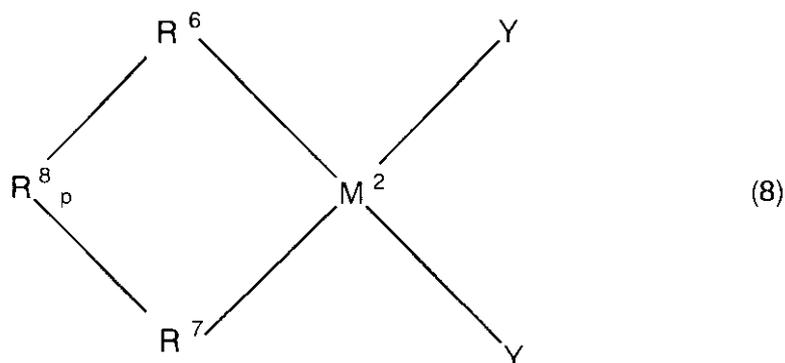
30

40

50

【0019】

【化18】



10

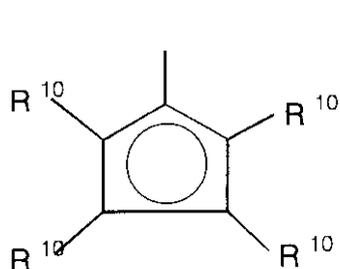
【0020】

[式中、 M^2 はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、 Y は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基であり、 R^6 、 R^7 は各々独立して下記一般式 (13)、(14)、(15) または (16)

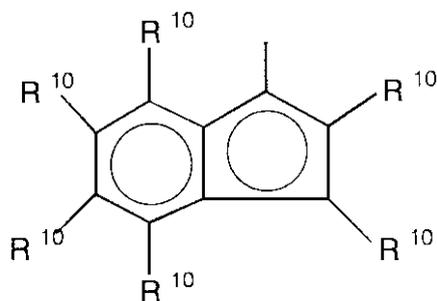
20

【0023】

【化20】

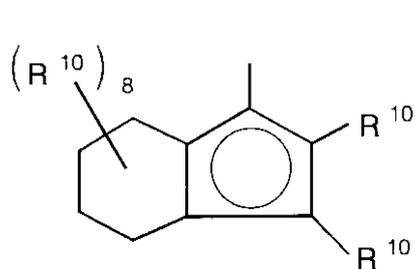


(13)

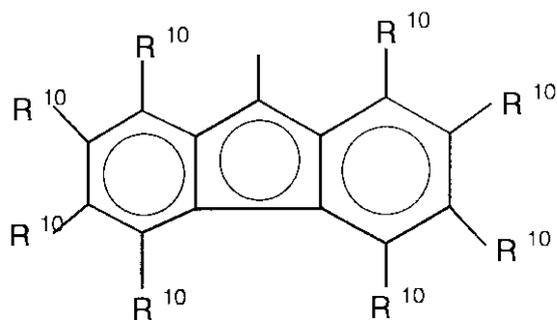


(14)

30



(15)



(16)

40

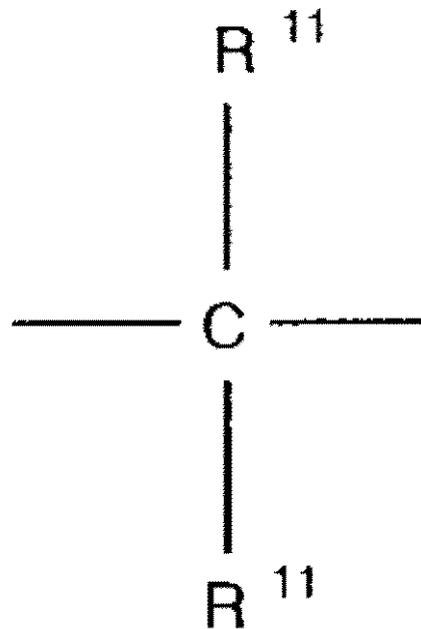
【0024】

(式中、 R^{10} は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基である。) で表される M^2 に配位する配位子であり、該配位子は M^2 と一緒にサンドイッチ構造を形成し、 R^8 は下記一般式 (17)

50

【 0 0 2 5 】

【 化 9 】



10

20

(1 7)

【 0 0 2 6 】

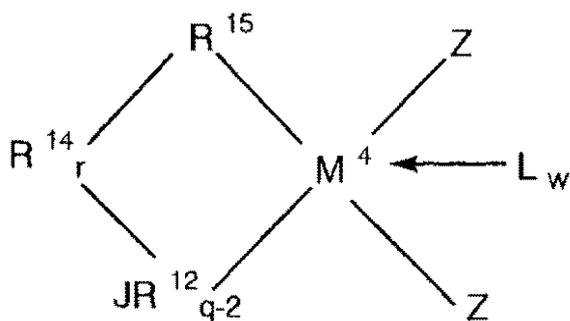
(式中、 R^{11} は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基である。)

で表され、 R^6 及び R^7 を架橋するように作用しており、 p は 1 ~ 5 の整数である。]

で表される化合物、または下記一般式 (2 1)

【 0 0 2 7 】

【 化 1 0 】



40

(2 1)

【 0 0 2 8 】

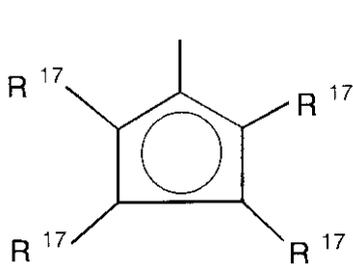
[式中、 M^4 は各々独立してチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、 Z は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基であり、 L はル

50

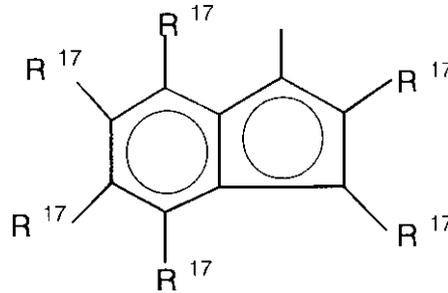
イス塩基であり、 w は0 w 3であり、 $J R^{1 2} q - 2$ は M^4 に配位するヘテロ原子配位子であり、 J は配位数が3である周期表第15族の元素であり、 $R^{1 2}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基若しくはアルコキシ基または炭素数6~20のアリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アルキルアリール基若しくはアルキルアリールオキシ基であり、 q は元素 J の配位数であり、 $R^{1 5}$ は下記一般式(27)、(28)、(29)または(30)

【0031】

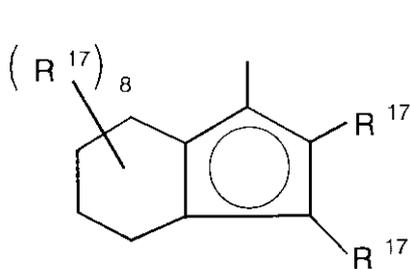
【化24】



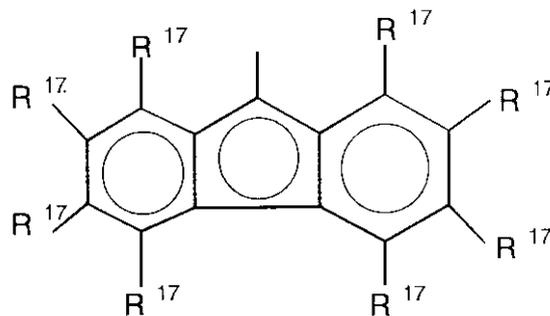
(27)



(28)



(29)



(30)

【0032】

(式中、 $R^{1 7}$ は各々独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基または炭素数6~20のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基である。)

で表される M^4 に配位する配位子であり、 $R^{1 4}$ は下記一般式(32)

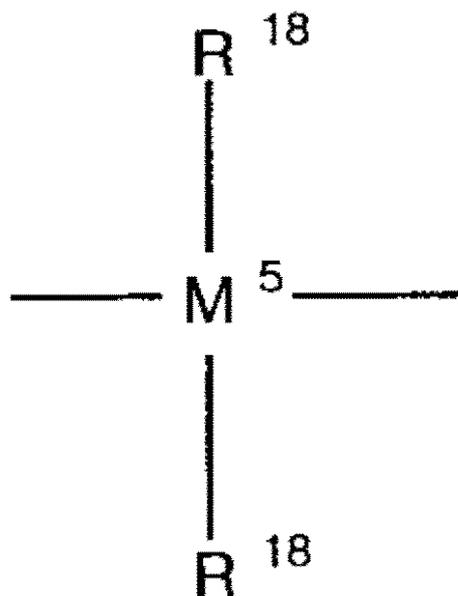
【0033】

【化11】

10

20

30



10

20

(32)

【0034】

(式中、 R^{18} は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基であり、 M^5 は珪素原子である。)

30

で表され、 R^{15} 及び R^{12} を架橋するように作用しており、 r は 1 ~ 5 の整数である。]

で表される化合物である。

【0035】

前記一般式(8)で表される化合物としては、例えば、メチレンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、メチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、メチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(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ライド、メチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロライド、エチレンビス(2-メチル-1-インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(2-メチル

40

50

- 1 - インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (2 - メチル - 1 - インデニル) ハフニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル - 9 - フルオレニル) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル - 9 - フルオレニル) ハフニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル) ハフニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジ - t - ブチル - 9 - フルオレニル) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジ - t - ブチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジ - t - ブチル - 9 - フルオレニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル - 9 - フルオレニル) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル - 9 - フルオレニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル) ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジ - t - ブチル - 9 - フルオレニル) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジ - t - ブチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル - 2 , 7 - ジ - t - ブチル - 9 - フルオレニル) ハフニウムジクロライド等のジクロル体及び上記メタロセン化合物のジメチル体、ジエチル体、ジヒドロ体、ジフェニル体、ジベンジル体等を例示することができる。

【 0 0 3 6 】

前記一般式 (2 1) で表される化合物としては、例えば、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ライド、ジメチルシランジイル - 2 - t - ブチル - 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ライド、ジメチルシランジイル - 3 - t - ブチル - 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ライド、ジメチルシランジイル - 2 - トリメチルシリ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ライド、ジメチルシランジイル - 3 - トリメチルシリ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ライド、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フェニルアミドチタニウムジクロライド、メチルフェニ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ライド、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 - p - n - ブチルフェニルアミドチタニウムジクロライド、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 - p - メトキシフェニルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 2 - t - ブチルシクロペンタジエニル - 2 , 5 - ジ - t - ブチル - フェニルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 3 - t - ブチルシクロペンタジエニル - 2 , 5 - ジ - t - ブチル - フェニルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイルインデニル - t - ブチルアミドチタニウムジクロライド、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ヘキシルアミドチタニウムジクロライド、ジメチルシランジイルフルオレニルシクロヘキシルアミドチタニウムジクロライド、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ライド、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 - ブチルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 2 - t - ブチル - シクロペンタジエニル - t - ブチルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 3 - t - ブチル - シクロペンタジエニル - t - ブチルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 2 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル - t - ブチルアミドジルコ

10

20

30

40

50

ニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル - t - ブチルアミドジルコニウムジクロライド、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フェニルアミドジルコニウムジクロライド、メチルフェニルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル - t - ブチルアミドジルコニウムジクロライド、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 - p - n - ブチルフェニルアミドジルコニウムジクロライド、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 - p - メトキシフェニルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 2 - t - ブチルシクロペンタジエニル - 2 , 5 - ジ - t - ブチル - フェニルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 3 - t - ブチルシクロペンタジエニル - 2 , 5 - ジ - t - ブチル - フェニルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルインデニル - t - ブチルアミドジルコニウムジクロライド、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ヘキシルアミドジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルフルオレニルシクロヘキシルアミドジルコニウムジクロライド、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ジルコニウムジクロライド、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 - ブチルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 2 - t - ブチル - シクロペンタジエニル - t - ブチルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 3 - t - ブチル - シクロペンタジエニル - t - ブチルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 2 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル - t - ブチルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル - t - ブチルアミドハフニウムジクロライド、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フェニルアミドハフニウムジクロライド、メチルフェニルシランジイルテトラメチルシクロペンタジエニル - t - ブチルアミドハフニウムジクロライド、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 - p - n - ブチルフェニルアミドハフニウムジクロライド、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 - p - メトキシフェニルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 2 - t - ブチルシクロペンタジエニル - 2 , 5 - ジ - t - ブチル - フェニルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイル - 3 - t - ブチルシクロペンタジエニル - 2 , 5 - ジ - t - ブチル - フェニルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルインデニル - t - ブチルアミドハフニウムジクロライド、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ヘキシルアミドハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルフルオレニルシクロヘキシルアミドハフニウムジクロライド、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ハフニウムジクロライド等のジクロル体及び上記化合物のジメチル体、ジエチル体、ジヒドロ体、ジフェニル体、ジベンジル体等を例示することができる。

【 0 0 3 7 】

さらに、本発明において (C) 触媒成分として用いられる 周期表第 1 3 族 の元素化合物は、下記一般式 (3 3)

【 0 0 3 8 】

【 化 2 6 】



【 0 0 3 9 】

[式中、 M^6 はアルミニウムであり、 R^{19} は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基または炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、アリールアルキル基若しくはアルキルアリール基である。]

で表される化合物である。

【 0 0 4 0 】

前記一般式(33)で表される化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリアミルアルミニウム、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、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-プロピ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、ジ-n-ブチルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。

【0041】

本発明のオレフィン重合体製造用触媒は、不活性溶媒中において不活性ガス雰囲気下、前記(A)成分と(B)成分と(C)成分とを任意の順で接触させることにより得ることができる。

10

【0042】

前記方法における(A)成分の使用量は、重合活性の向上や物性が一定したオレフィン重合体の製造を目的として $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10 \text{ mmol/l}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \text{ mmol/l}$ の範囲にあるように(A)成分を用いるのが望ましい。

【0043】

(B)成分の使用量は、重合活性の向上を目的として $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^2 \text{ mmol/l}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10 \text{ mmol/l}$ の範囲にあるように(B)成分を用いるのが望ましい。

20

【0044】

(C)成分の使用量は、重合活性の向上やポリマー中に残存するアルミニウム量の低減を目的として $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^2 \text{ mmol/l}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10 \text{ mmol/l}$ の範囲にあるように(C)成分を用いるのが望ましい。

【0045】

(B)成分/(A)成分モル比は、重合活性の向上を目的として $1.0 \sim 1.0 \times 10^3$ 、好ましくは $3.0 \sim 3.0 \times 10^2$ の範囲にあるように(B)成分と(A)成分を用いるのが望ましい。

【0046】

(C)成分/(A)成分モル比は、重合活性の向上やポリマー中に残存するアルミニウム量の低減を目的として $1.0 \sim 1.0 \times 10^4$ 、好ましくは $1.0 \times 10 \sim 1.0 \times 10^3$ の範囲にあるように(C)成分と(A)成分を用いるのが望ましい。

30

【0047】

前記方法において各成分を接触させる際に用いられる不活性溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0048】

また、前記方法における接触温度及び反応時間については特に制限はないし、さらに各成分の接触順序についても特に制限はなく、任意の順序で接触させることができるが、好ましくは予め(B)成分と(C)成分の一部を前記不活性溶媒中で接触させ、得られた反応生成物を(A)成分と残りの(C)成分の前記不活性溶媒中での接触生成物に添加することが望ましい。

40

【0049】

予め(B)成分と(C)成分の一部を前記不活性溶媒中で接触させる場合、(B)成分/(C)成分モル比が $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10$ になるように、前記不活性溶媒中で、(B)成分と(C)成分の一部を混合し、 $-80 \sim 280$ の温度で、1分間以上接触させることが望ましい。

【0050】

50

上記好ましい方法によって得られた触媒を用いオレフィンを重合することにより、著しく高い活性でオレフィン重合体を製造することができる。

【0051】

さらに、本発明のオレフィン重合体製造用触媒は、不活性担体上で用いることもできる。これは(A)成分、(B)成分、(A)成分と(C)成分との反応生成物、(B)成分と(C)成分との反応生成物、(A)成分と(B)成分と(C)成分との反応生成物、または(C)成分自体を、例えば、シリカ、アルミナ、塩化マグネシウム、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマーまたはポリエチレンのような不活性担体上に付着させることによって得ることができる。このようにして得られる固形成分は、気相状態での重合に特に有利に用いられる。

10

【0052】

本発明においては、さらに前記方法で調整したオレフィン重合体製造用触媒の存在下、
- オレフィンまたは環状オレフィンを溶液状態、懸濁状態または気相状態で、
- 80 ~ 280 の温度、0.05 ~ 200 MPaの圧力の下で、重合または共重合してポリオレフィンを製造する。

【0053】

上記ポリオレフィンの製造において用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン-1、オクテン-1等の-オレフィン、ノルボルネン、ノルボルナジエン等の環状オレフィン等が挙げられるが、これら2種以上の混合成分を重合することもできる。

20

【0054】

重合を溶液状態または懸濁状態で実施する場合は、前記方法で得られたオレフィン重合体製造用触媒をそのまま用いるか、または重合溶媒に希釈して用いられる。重合溶媒としては、一般に用いられる有機溶剤であればいずれでもよく、具体的にはクロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられ、またはオレフィンそれ自身を溶剤として用いることもできる。

【0055】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

30

【0056】

重合操作、反応及び溶媒精製は、すべて不活性ガス雰囲気下で行った。また、反応に用いた溶媒等は、すべてあらかじめ公知の方法で精製、乾燥及び/または脱酸素を行ったものを用いた。反応に用いた化合物は、公知の方法により合成し、同定したものを用いた。

【0057】

実施例及び比較例で使用する助触媒溶液の調製例：

I . 助触媒溶液Aの調製

ペンタフルオロフェノール 276 mg (1.5 mmol) を溶解したトルエン溶液 300 ml に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.856 mol/l) 0.58 ml (0.50 mmol) を添加し、80 で3時間攪拌した後、さらに室温で15時間攪拌することによって、助触媒溶液A (Al濃度; 1.7 μmol/ml) を得た。

40

【0058】

II . 助触媒溶液Bの調製

フェノール 141 mg (1.5 mmol) を溶解したトルエン溶液 300 ml に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.856 mol/l) 0.58 ml (0.50 mmol) を添加し、80 で3時間攪拌した後、さらに室温で15時間攪拌することによって、助触媒溶液B (Al濃度; 1.7 μmol/ml) を得た。

【0059】

III . 助触媒溶液Cの調製

50

トリフルオロメタンスルホン酸 225 mg (1.5 mmol) を溶解したトルエン溶液 300 ml に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.856 mol/l) 0.58 ml (0.50 mmol) を添加し、80 で3時間攪拌した後、さらに室温で15時間攪拌することによって、助触媒溶液 C (A1濃度; 1.7 $\mu\text{mol/ml}$) を得た。

【0060】

以上の助触媒溶液の調製例における助触媒溶液の調製条件を表1に示す。

【0061】

【表1】

	助触媒溶液	ブレンステッド酸 (mmol)	TIBAL (mmol)	トルエン (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	A1濃度 ($\mu\text{mol/ml}$)
調製例 I	A	$\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ 1.5	0.50	300	80	3	1.7
調製例 II	B	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 1.5	0.50	300	80	3	1.7
調製例 III	C	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1.5	0.50	300	80	3	1.7

TIBAL: トリイソブチルアルミニウム

10

20

30

40

50

【0062】

実施例 1

2 l のオートクレーブにトルエン 500 ml を加え、次にトリイソブチルアルミニウム 0.45 mmol を加え 10 分間攪拌した。この溶液に、公知の方法で合成したエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド 5 μmol を 10 ml のトルエン溶液にして加え、この混合物を 20 分間攪拌した。これに助触媒溶液の調製例 I で調製した助触媒溶液 A を 30 ml 挿入した。そのオートクレーブを 8 kg/cm² になるようにエチレンで加圧し、80 °C で 1 時間攪拌した。その結果、105 g のポリエチレンを得た。これは、21 kg/mmol Zr · h の重合活性に相当する。

【0063】

比較例 1

助触媒溶液 A の代わりに助触媒溶液の調製例 II で調製した助触媒溶液 B を 30 ml 挿入する以外は実施例 1 の方法を繰り返した。その結果、0.8 g のポリエチレンを得た。これは、0.16 kg/mmol Zr · h の重合活性に相当する。

【0064】

比較例 2

助触媒溶液 A の代わりに助触媒溶液の調製例 III で調製した助触媒溶液 C を 30 ml 挿入する以外は実施例 1 の方法を繰り返した。その結果、0.6 g のポリエチレンを得た。これは、0.12 kg/mmol Zr · h の重合活性に相当する。

【0065】

比較例 3

助触媒溶液を添加しなかったこと以外は実施例 1 の方法を繰り返した。その結果、0.5 g のポリエチレンを得た。これは、0.10 kg/mmol Zr · h の重合活性に相当する。

【0066】

実施例 2

2 l のオートクレーブにトルエン 500 ml を加え、次にトリイソブチルアルミニウム 0.24 mmol を加え 10 分間攪拌した。この溶液に、公知の方法で合成したエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド 1 μmol を 10 ml のトルエン溶液にして加え、この混合物を 20 分間攪拌した。これに助触媒溶液の調製例 I で調製した助触媒溶液 A を 5.9 ml 挿入した。そのオートクレーブを 4 kg/cm² になるようにエチレンで加圧し、80 °C で 1 時間攪拌した。その結果、38 g のポリエチレンを得た。これは、38 kg/mmol Zr · h の重合活性に相当する。

【0067】

実施例 3

2 l のオートクレーブにトルエン 500 ml 及びヘキセン - 1 100 ml を加え、次にトリイソブチルアルミニウム 0.24 mmol を加え 10 分間攪拌した。この溶液に、公知の方法で合成したエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド 1 μmol を 10 ml のトルエン溶液にして加え、この混合物を 20 分間攪拌した。これに助触媒溶液の調製例 I で調製した助触媒溶液 A を 5.9 ml 挿入した。そのオートクレーブを 4 kg/cm² になるようにエチレンで加圧し、80 °C で 1 時間攪拌した。その結果、30 g のエチレン - ヘキセン - 1 共重合体を得た。これは、30 kg/mmol Zr · h の重合活性に相当する。

【0068】

実施例 4

2 l のオートクレーブにトルエン 500 ml を加え、次にトリイソブチルアルミニウム 0.45 mmol を加え 10 分間攪拌した。この溶液に、公知の方法で合成したジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル - 9 - フルオレニル)ジルコニウムジクロライド 5 μmol を 10 ml のトルエン溶液にして加え、この混合物を 20 分間攪拌した。これに助触媒溶液の調製例 I で調製した助触媒溶液 A を 30 ml 挿入した。そのオートクレーブを

10

20

30

40

50

8 kg / cm² になるようにエチレンで加圧し、80 で1時間攪拌した。その結果、10 g のポリエチレンを得た。これは、2.0 kg / mmol Zr · h の重合活性に相当する。

【0069】

実施例 5

2 l のオートクレーブにトルエン 500 ml を加え、次にトリイソブチルアルミニウム 0.45 mmol を加え10分間攪拌した。この溶液に、公知の方法で合成した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ライド 5 μmol を10 ml のトルエン溶液にして加え、この混合物を20分間攪拌した。これに助触媒溶液の調製例 I で調製した助触媒溶液 A を30 ml 挿入した。そのオートクレーブを8 kg / cm² になるようにエチレンで加圧し、80 で1時間攪拌した。その結果、30 g のポリエチレンを得た。これは、6.0 kg / mmol Zr · h の重合活性に相当する。

10

【0070】

実施例 6

1 l のオートクレーブに脂肪族系炭化水素 (IP ソルベント 1620 (出光石油化学 (株) 製)) 600 ml を加え、次にヘキセン - 1 20 ml を加え、オートクレーブの温度を150 に設定した。そして、このオートクレーブに圧力が20 kg / cm² になるようにエチレンを供給した。

【0071】

一方、別の容器においてジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロライド 5 μmol をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウム 0.45 mmol を加えて1時間攪拌した。次に、この混合物に助触媒溶液の調製例 I で調製した助触媒溶液 A を30 ml 挿入し、10分間攪拌し、ここで得られた混合物を前記オートクレーブに導入した。

20

【0072】

混合物をオートクレーブに導入した後、オートクレーブを150 に保持したまま1500 rpm で20分間攪拌した。その結果、25 g のエチレン - ヘキセン - 1 共重合体を得た。これは、15 kg / mmol Zr · h の重合活性に相当する。

【0073】

以上の実施例、比較例における重合条件及び重合結果を表 2 に示す。

30

【0074】

【表 2】

	触媒 (μmol)	助触媒溶液 (ml)	TIBAL (mmol)	エチレン (kg/cm^2)	ヘキセン-1 (ml)	重合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	重合時間 (時間)	重合活性 ($\text{kg}/\text{mmolZr}\cdot\text{h}$)
実施例1	a) 5	A 30	0.45	8	-	80	1	21
比較例1	a) 5	B 30	0.45	8	-	80	1	0.16
比較例2	a) 5	C 30	0.45	8	-	80	1	0.12
比較例3	a) 5	-	0.50	8	-	80	1	0.10
実施例2	a) 1	A 5.9	0.24	4	-	80	1	38
実施例3	a) 1	A 5.9	0.24	4	100	80	1	30
実施例4	b) 5	A 30	0.45	8	-	80	1	2.0
実施例5	c) 5	A 30	0.45	8	-	80	1	6.0
実施例6	b) 5	A 30	0.45	20	20	150	0.33	15

重合条件：トルエン；500ml，攪拌速度；500rpm

- a) エチレンビス（インデンニル）ジルコニウムジクロライド
 b) ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル-9-フルオレニル）ジルコニウムジクロライド
 c) 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ライド

【0075】

【発明の効果】

以上のように、本発明のオレフィン重合体製造用触媒を用いることにより、触媒成分の複雑な合成工程を省くことができ、オレフィン重合体を効率よく製造することができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F 4/64-4/658