

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5670465号
(P5670465)

(45) 発行日 平成27年2月18日(2015.2.18)

(24) 登録日 平成26年12月26日(2014.12.26)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F 4/654	(2006.01)	CO8F	4/654
CO8F 4/658	(2006.01)	CO8F	4/658
CO8F 10/00	(2006.01)	CO8F	10/00 510

請求項の数 19 (全 107 頁)

(21) 出願番号	特願2012-538165 (P2012-538165)	(73) 特許権者	501329404
(86) (22) 出願日	平成22年10月13日(2010.10.13)		中國石油化工股▲分▼有限公司
(65) 公表番号	特表2013-510907 (P2013-510907A)		中華人民共和國北京市朝陽區朝陽門北大街
(43) 公表日	平成25年3月28日(2013.3.28)		22号
(86) 国際出願番号	PCT/CN2010/001603	(73) 特許権者	509308274
(87) 国際公開番号	W02011/057468		中国石化揚子石油化工有限公司
(87) 国際公開日	平成23年5月19日(2011.5.19)		中華人民共和國210048江蘇省南京市
審査請求日	平成24年10月16日(2012.10.16)		六合区新華路777号
(31) 優先権主張番号	200910210988.3	(74) 代理人	100117787
(32) 優先日	平成21年11月13日(2009.11.13)		弁理士 勝沼 宏仁
(33) 優先権主張国	中国 (CN)	(74) 代理人	100091487
(31) 優先権主張番号	200910210984.5		弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成21年11月13日(2009.11.13)	(74) 代理人	100107342
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】担持型非メタロセン触媒、その製造方法およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オレフィン重合用担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、
マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、

熱活性化されてもよい多孔質担体と前記マグネシウム化合物の溶液とを混合させて、混合スラリーを得る工程、

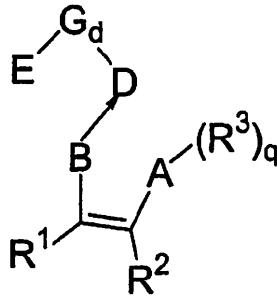
前記混合スラリーを乾燥して、または、前記混合スラリーに沈殿剤を添加して、複合担体を得る工程、ならびに

前記複合担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程

を含む方法であって、

前記非メタロセン配位子は、以下の化学構造式

【化1】



10

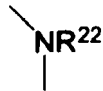
[前記化学構造式において、

qは、0もしくは1であり、

dは、0もしくは1であり、

Aは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、

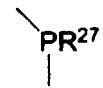
【化2】



20

、-NR²³R²⁴、-N(O)R²⁵R²⁶、

【化3】



30

、-PR²⁸R²⁹、-P(O)R³⁰OR³¹、スルホン基、スルホキシド基または-Se(O)R³⁹からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Bは、窒素原子、窒素含有基、リン含有基またはC₁-C₃₀炭化水素基からなる群から選ばれる基である。

Dは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、リン原子、窒素含有基、リン含有基、C₁-C₃₀炭化水素基、スルホン基またはスルホキシド基、からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Eは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基、リン含有基またはシアノ基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

40

Gは、C₁-C₃₀炭化水素基、置換C₁-C₃₀炭化水素基または不活性な官能基からなる群から選ばれる基である。

記号は、単結合または二重結合を示しており、

記号-は、共有結合またはイオン結合を示しており、

R¹~R³は、それぞれ独立して水素、C₁-C₃₀炭化水素基、置換C₁-C₃₀炭化水素基または不活性な官能基の群から選ばれる基であり、R²²~R³¹およびR³⁹は、それぞれ独立して水素、C₁-C₃₀炭化水素基または置換C₁-C₃₀炭化水素基の群から選ばれる基であり、ここでこれらの基は同じであってもよいし、また互いに異なってもよく、隣接する基は互いに結合したまたは芳香族環を形成していてもよい。]

を有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

50

前記第IVB族金属化合物がTi化合物またはZr化合物である、方法。

【請求項2】

オレフィン重合用担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、

マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、

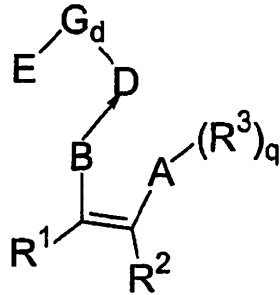
前記マグネシウム化合物の溶液を乾燥して、または、前記マグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を添加して、修飾担体を得る工程、ならびに

前記修飾担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程

を含む方法であって、

前記非メタロセン配位子は、以下の化学構造式

【化4】



[前記化学構造式において、

qは、0もしくは1であり、

dは、0もしくは1であり、

Aは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、

【化5】



、-NR23R24、-N(O)R25R26、

【化6】



、-PR28R29、-P(O)R30OR31、スルホン基、スルホキシド基または-Se(O)R39からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Bは、窒素原子、窒素含有基、リン含有基またはC1-C30炭化水素基からなる群から選ばれる基である。

Dは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、リン原子、窒素含有基、リン含有基、C1-C30炭化水素基、スルホン基またはスルホキシド基、からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Eは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基、リン含有基またはシアノ

基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Gは、 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基、置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基または不活性な官能基からなる群から選ばれる基である。

記号 は、単結合または二重結合を示しており、

記号 - は、共有結合またはイオン結合を示しており、

$R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して水素、 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基、置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基または不活性な官能基の群から選ばれる基であり、 $R^{22} \sim R^{31}$ および R^{39} は、それぞれ独立して水素、 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基または置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基の群から選ばれる基であり、ここでこれらの基は同じであってもよいし、また互いに異なってもよく、隣接する基は互いに結合しまたは芳香族環を形成していてもよい。]

10

を有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

前記第IVB族金属化合物がTi化合物またはZr化合物である、方法。

【請求項3】

さらに、前記化学的処理剤で前記複合担体又は前記修飾担体を処理する前に、前記複合担体又は前記修飾担体を、アルミノキサン、アルキルアルミニウムまたはその任意の組合せからなる群から選ばれる予備化学的処理剤によって予備処理する工程を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記多孔質担体は、オレフィン単独重合体または共重合体、ポリビニルアルコールまたはその共重合体、シクロデキストリン、ポリエステルまたはコポリエステル、ポリアミドまたはコポリアミド、塩化ビニル単独重合体または共重合体、アクリレート単独重合体または共重合体、メタクリレート単独重合体または共重合体、スチレン単独重合体または共重合体、これらの単独重合体または共重合体が部分的に架橋されたもの、元素周期表において第IIIA族、第IIIA族、第IVA族または第IVB族からなる群から選ばれる金属元素の耐火性酸化物または耐火性複合酸化物、クレイ、モレキュラーシーブ、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト及びケイソウ土からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、および/または、前記マグネシウム化合物は、マグネシウムハロゲン化物、アルコキシマグネシウムハロゲン化物、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハロゲン化物およびアルキルアルコキシマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

20

30

【請求項5】

前記多孔質担体は、部分的に架橋されたスチレン重合体、シリカ、アルミナ、マグネシア、シリカ・アルミナ、マグネシア・アルミナ、酸化チタン、モレキュラーシーブ及びモンモリロナイトからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、および/または、前記マグネシウム化合物は、マグネシウムハロゲン化物の群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項6】

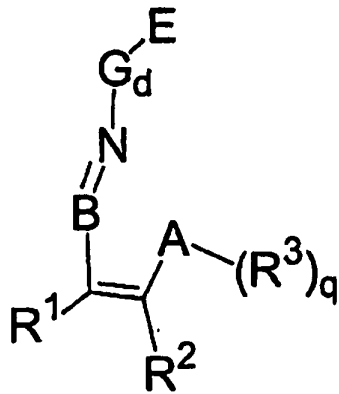
前記溶媒は、 $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族炭化水素、ハロゲン化 $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族炭化水素、エステル及びエーテルからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

40

【請求項7】

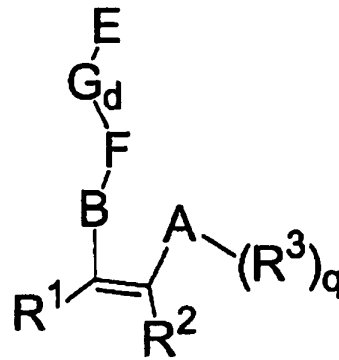
請求項1又は2に記載の方法において、前記非メタロセン配位子は、次の化学構造式

【化7】



(A)

及び



(B)

10

[前記化学構造式において、

q、d、A、B、E、G、記号-、R¹~R³およびR²²~R³¹およびR³⁹は請求項1に記載の定義の通りであり、

Fは、窒素原子、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

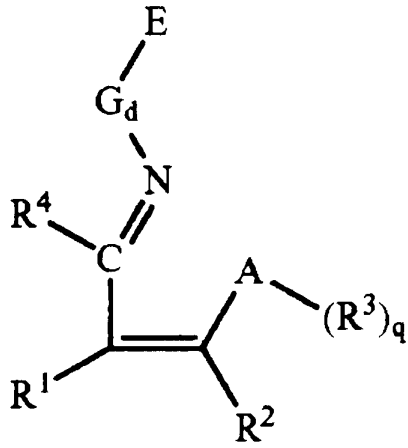
20

を有する化合物(A)および化合物(B)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする方法。

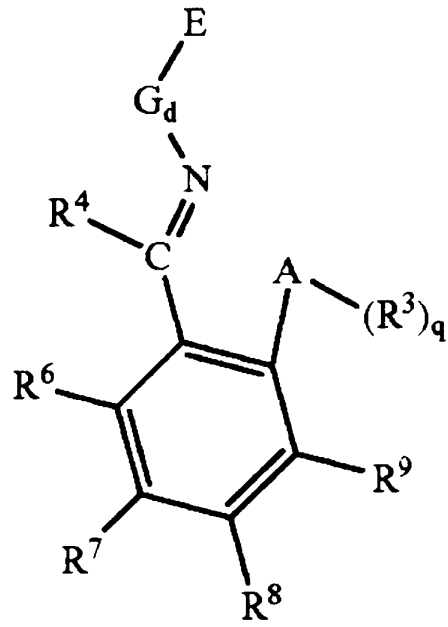
【請求項8】

請求項7に記載の方法において、前記非メタロセン配位子は、次の化学構造式

【化 8】



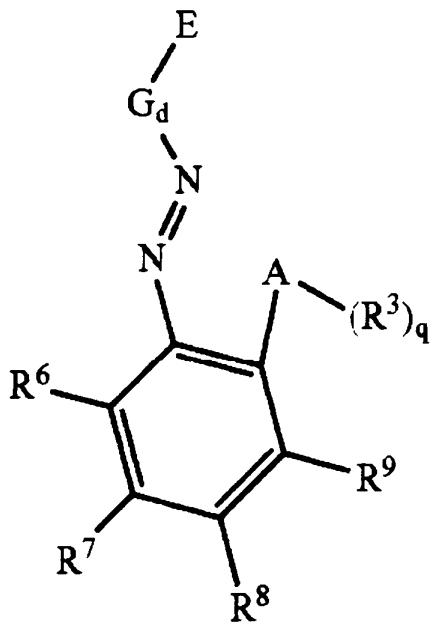
(A-1)



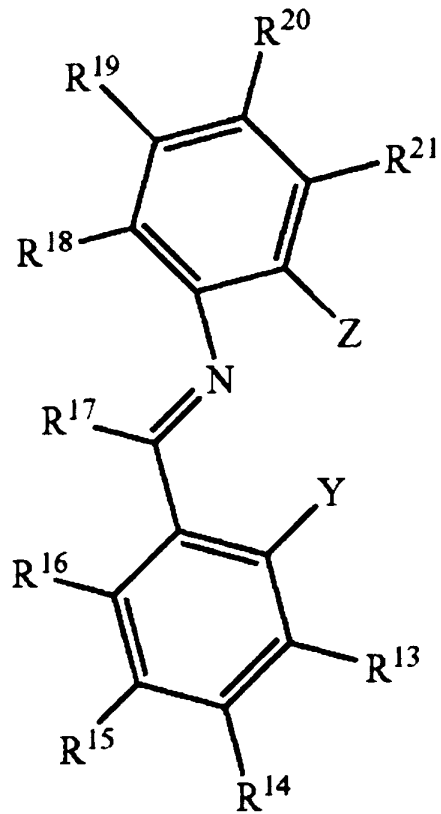
(A-2)

10

20



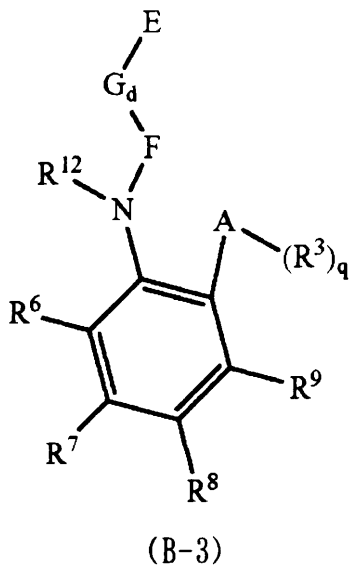
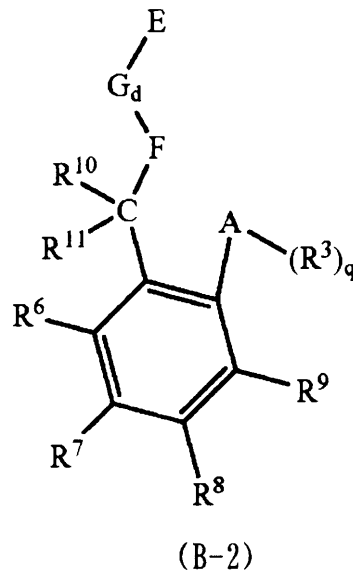
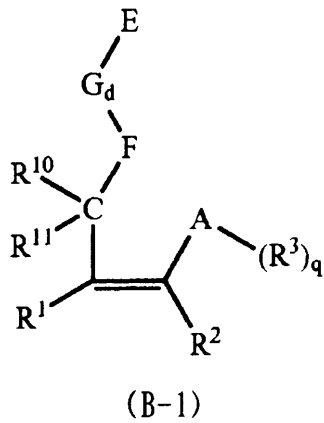
(A-3)



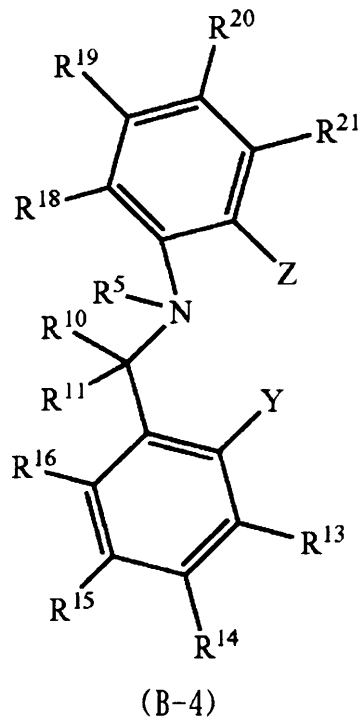
(A-4)

30

40



及び



[前記化学構造式において、

q、d、A、E、G、記号 - およびR¹ ~ R³およびR²² ~ R³¹およびR³⁹は、請求項1に記載の定義の通りであり、

Fは、請求項7に記載の定義の通りであり、

Yは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である

。

Zは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基、リン含有基またはシアノ基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

R⁴、R⁶ ~ R²¹は、それぞれ独立して水素、C₁ - C₃₀炭化水素基、置換C₁ - C₃₀炭化水素基または不活性な官能基の群から選ばれる基であり、ここでこれらの基は同じであってもよいし、また互いに異なってもよく、隣接する基は互いに結合しまたは芳香族環を形成していてもよい。

10

20

30

40

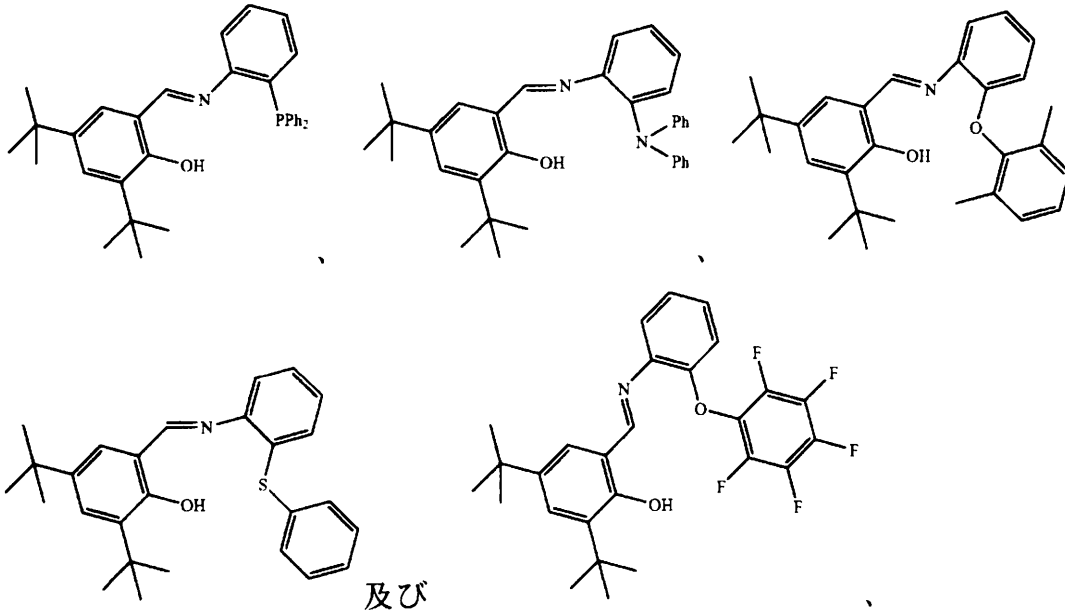
50

R^5 は、窒素原子上の孤立電子対、水素、 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基、置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれる基であり、 R^5 が、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基、セレン含有基またはリン含有基である場合には、 R^5 基中のN、O、S、PおよびSeは配位原子として前記中心原子（第IVB族金属原子）と配位結合を形成していてもよい。]

を有する化合物（A - 1）ないし化合物（A - 4）および化合物（B - 1）ないし化合物（B - 4）からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする方法。

【請求項9】

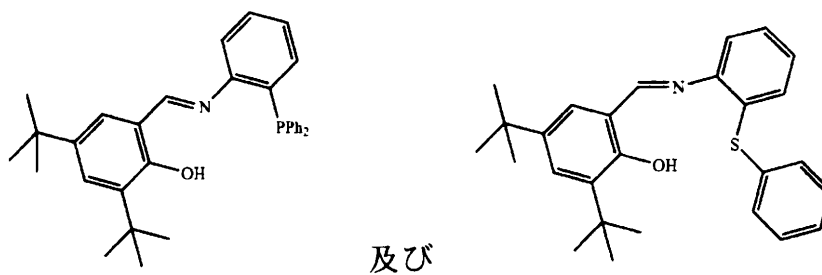
請求項8に記載の方法において、前記非メタロセン配位子は、次の化学構造式【化9】



を有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする方法。

【請求項10】

請求項9に記載の方法において、前記非メタロセン配位子は、次の化学構造式【化10】



を有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする方法。

【請求項11】

請求項1ないし8のいずれか一項に記載の方法において、前記ハロゲン原子は、F、Cl、BrまたはIからなる群から選ばれる基であり、前記窒素含有基は、

10

20

30

40

【化 1 1】



、 $-NR^{23}R^{24}$ 、 $-T-NR^{23}R^{24}$ 又は $-N(O)R^{25}R^{26}$ からなる群から選ばれる基であり、
前記リン含有基は、

【化 1 2】



、 $-PR^{28}R^{29}$ 、 $-P(O)R^{30}R^{31}$ 又は $-P(O)R^{32}(OR^{33})$ からなる群から選ばれる基であり、
前記酸素含有基は、ヒドロキシル基、 $-OR^{34}$ 及び $-T-OR^{34}$ からなる群から選ばれる基であ
り、

前記硫黄含有基は、 $-SR^{35}$ 、 $-T-SR^{35}$ 、 $-S(O)R^{36}$ または $-T-SO_2R^{37}$ からなる群から選ば
れる基であり、

前記セレン含有基は、 $-SeR^{38}$ 、 $-T-SeR^{38}$ 、 $-Se(O)R^{39}$ または $-T-Se(O)R^{39}$ からなる群か
ら選ばれる基であり、

前記T基は、 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基または置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基からなる群から選ばれる
基であり、

前記 $R^{22} \sim R^{31}$ および R^{39} は、請求項 1 に記載の定義の通りであり、

前記 $R^{32} \sim R^{38}$ は、水素、 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基または置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基からなる群か
ら選ばれる基であり、

前記 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基は、 $C_1 - C_{30}$ アルキル基、 $C_7 - C_{50}$ アルキルアリアル基、 $C_7 - C_{50}$
アラルキル基、 $C_3 - C_{30}$ 環状アルキル基、 $C_2 - C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 - C_{30}$ アルキニル基、 C
 $6 - C_{30}$ アリアル基、 $C_8 - C_{30}$ 縮合環基又は $C_4 - C_{30}$ ヘテロ環基からなる群から選ばれる基
であり、ここで前記ヘテロ環基は窒素原子、酸素原子または硫黄原子からなる群から選ば
れるヘテロ原子を1-3含む、

前記置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基は、置換基として前記ハロゲン原子または前記 $C_1 - C_{30}$ アル
キル基を一つ又は複数有する前記 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基からなる群から選ばれる基であり、

前記不活性な官能基は、前記ハロゲン原子、前記酸素含有基、前記窒素含有基、ケイ素
含有基、ゲルマニウム含有基、前記硫黄含有基、スズ含有基、 $C_1 - C_{10}$ エステル基または
ニトロ基からなる群から選ばれる基であり、

前記ケイ素含有基は、 $-SiR^{42}R^{43}R^{44}$ 又は $-T-SiR^{45}$ からなる群から選ばれる基であり、

前記ゲルマニウム含有基は、 $-GeR^{46}R^{47}R^{48}$ 又は $-T-GeR^{49}$ からなる群から選ばれる基であ
り、

前記スズ含有基は、 $-SnR^{50}R^{51}R^{52}$ 、 $-T-SnR^{53}$ 又は $-T-Sn(O)R^{54}$ からなる群から選ばれる
基であり、

前記 $R^{42} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立して水素、前記 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基、又は前記置換 $C_1 - C$
 30 炭化水素基からなる群から選ばれる基であり、ここでこれらの基は同じであってもよい
し、また互いに異なってもよく、隣接する基は互いに結合しまたは環を形成して
いてもよく、そして

基Tは、前記規定と同じであることを特徴とする方法。

【請求項 1 2】

前記マグネシウム化合物(Mg元素基準)の前記非メタロセン配位子に対するモル比が1
対0.0001-1であり、前記マグネシウム化合物の前記溶媒に対する割合が1 mol 対75 - 40

10

20

30

40

50

0molであり、前記マグネシウム化合物（マグネシウム化合物固体基準）の前記多孔質担体に対する質量比が1対0.1 - 20であり、前記沈殿剤の前記溶媒に対する体積比が1対0.2 - 5であり、前記マグネシウム化合物（Mg元素基準）の前記化学的処理剤（第IVB族金属元素基準）に対するモル比が1対0.01 - 1であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項13】

前記マグネシウム化合物（Mg元素基準）の前記非メタロセン配位子に対するモル比が1対0.0001-1であり、前記マグネシウム化合物の前記溶媒に対する割合が1mol対75 - 400molであり、前記沈殿剤の前記溶媒に対する体積比が1対0.2 - 5であり、前記マグネシウム化合物（Mg元素基準）の前記化学的処理剤（第IVB族金属元素基準）に対するモル比が1対0.01 - 1であることを特徴とする請求項2に記載の方法。

10

【請求項14】

前記第IVB族金属化合物は、第IVB族金属ハロゲン化物、第IVB族金属アルキレート、第IVB族金属アルコキシレート、第IVB族金属アルキルハロゲン化物および第IVB族金属アルコキシハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項15】

前記第IVB族金属化合物は、第IVB族金属ハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記アルミノキサンは、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンおよびn - ブチルアルミノキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記アルキルアルミニウムは、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、トリイソアミルアルミニウム、トリn - アミルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシルアルミニウム、ジエチルメチルアルミニウムおよびエチルジメチルアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

20

【請求項17】

前記マグネシウム化合物（Mg元素基準）の前記予備化学的処理剤（Al元素基準）に対するモル比は、1対0 - 1.0であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

30

【請求項18】

前記沈殿剤は、アルカン、環式アルカン、ハロゲン化アルカンおよびハロゲン化環式アルカンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項19】

オレフィンの単独重合/共重合方法であって、請求項1ないし18のいずれか一項に記載された方法によって、担持型非メタロセン触媒を製造する工程、及び、

得られた担持型非メタロセン触媒を主触媒とし、アルミノキサン、アルキルアルミニウム、ハロゲン化アルキルアルミニウム、フルオロボラン、アルキルボロンおよびアルキルボロンアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を助触媒とし、オレフィンを単独重合又は共重合させる工程、を含むオレフィンの単独重合/共重合方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非メタロセン触媒に関する。具体的には、本発明は、担持型非メタロセン触媒、その製造方法およびオレフィンの単独重合/共重合におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ポスト - メタロセン触媒とも称される非メタロセン触媒は、1990年代の半ば及び終わりに見出されており、その主触媒の中心原子には遷移金属元素のほぼすべてが含まれる。非

50

メタロセン触媒は、性能のいくつかの点に関して、メタロセン触媒に対比しそれを上回っており、チ-グラ-触媒、チ-グラ-・ナツタ触媒およびメタロセン触媒に続く、オレフィン重合用の第4世代触媒となる。そのような触媒によって製造されたポリオレフィン産品は、好適な特性を示し、そして生産コストの低いことを特徴とする。非メタロセン触媒の配位原子は、酸素、窒素、硫黄およびリンからなり、シクロペンタジエン基又はその誘導体（例えば、インデン基もしくはフロオレン基など）は含まれていない。非メタロセン触媒は、その中心イオンが比較的強い求電子性を示し、ならびに、 π -結合の移動およびオレフィンの挿入に有利なシス-アルキルもしくはハロゲン化金属型の中心構造を有し、中心金属が容易にアルキル化され、カチオン型活性中心の生成を容易にするということを特徴とする。このように生成された錯体は、制限された幾何学配置を有し、立体選択性、電気陰性およびキラル可調整性を有する。更に、形成された金属-炭素結合は容易に分極し、オレフィンの単独重合および共重合を更に容易にする。これらの理由から、比較的高い重合温度下であっても、比較的高い分子量を有するオレフィンポリマーを得ることが可能である。

10

【0003】

しかしながら、オレフィン重合反応において、均一相触媒は、活性持続期間が短い、反応容器が汚れ付着になりやすい、助触媒としてのメチルアルミノキサンの消費が高い、および形成されたポリマーにおける望ましくない低分子量または高分子量などの問題点の影響を受けるから、オレフィンの溶液重合プロセスもしくは高圧重合プロセスにおいて限られた用途しか見出されず、それによって工業的により広い用途が阻害される、ということが知られている。

20

【0004】

中国特許第ZL01126323.7号、第ZL02151294.9号及び第ZL02110844.7号ならびに国際公開WO03/010207号は、オレフィンの単独重合・共重合において広い性能を現す触媒・触媒系を開示している。しかしながら、その触媒・触媒系には、許容され得るオレフィン重合活性を達成するために、比較的多量の助触媒を伴わせる必要がある。更に、当該触媒・触媒系は、重合中に活性持続期間が短い、反応容器が汚損になりやすいなどの問題の影響を受ける。

【0005】

通常の方法により、非メタロセン触媒が、ある担持化手法で、担持型触媒に形成させることによって、得られたポリマーの粒子モルフォロジーおよび重合における触媒の性能を向上させることができる。このことは、触媒の初期活性の穏やかな低減、触媒の活性持続期間の延長、重合中におけるケーキングもしくはフラッシュ反応の排除もしくは緩和、ポリマーモルフォロジーの向上、およびポリマーの見かけ密度の増大などに反映され、従って、その用途は他の重合方法、例えば、気相重合もしくはスラリー重合などへ広がっている。

30

【0006】

中国特許第ZL01126323.7号、第ZL02151294.9号および第ZL02110844.7号ならびに国際公開WO03/010207の非メタロセン触媒を目標として、中国特許出願公開第CN1539855A号、第CN1539856A号、第CN1789291A号、第CN1789292A号および第CN1789290A号、ならびに国際公開WO2006/063501および中国特許出願No.200510119401.xなどは、担体上に触媒を担持させて、担持された非メタロセン触媒を得るためのいくつかの方法を提供している。しかしながら、これらの文献はすべて、処理された担体に遷移金属含有非メタロセン有機化合物を担持させる技術に関するものである。それに、非メタロセン触媒と多孔質担体とが反応によって結合するのは、制限されるので、得られた担持型非メタロセン触媒において、非メタロセン有機化合物は、主に物理的な吸着状態で存在している。このため、ポリマーの粒子モルフォロジーの制御及び非メタロセン触媒の性能発揮が、不利になる。

40

【0007】

従来技術のオレフィン重合触媒の大部分は、例えば、米国特許US4808561およびUS5240894、中国特許出願公開CN1344749A、CN1126480A、CN1307594A、CN1103069A、CN1363537Aお

50

よび中国特許第ZL94101358.8号、US6444604、EP0685494、US4871705およびEP0206794などのように、メタロセン触媒をベースとするものである。しかしながら、これらの文献はすべて、処理された担体に遷移金属含有メタロセン触媒を担持させる技術に関するものである。

【0008】

EP708116は、気化させたZrCl₄を160 から450 までの範囲の温度にて担体に接触させて担体上に担持させ、その後担持されたZrCl₄を配位子のLi塩と反応させて、担持されたメタロセン触媒を得るための方法を開示しており、それは最終的に助触媒と組み合わせてオレフィン重合に使用される。その方法は、高い反応温度および高真空下で行なう必要があるため、あまり望ましいものではない。

10

【0009】

中国特許第ZL01131136.3は、担持されたメタロセン触媒を製造する方法であって、標準圧力下にて、溶媒中で担体を第IVB族遷移金属ハロゲン化物と混合し、次いで配位子のカチオンとそのまま反応させることを含んでなり、メタロセン触媒の合成および担持を1工程に統合するための方法を開示している。しかしながら、この方法では、遷移金属と配位子とは1：1のモル比で用いられており、そしてプロトン受容体（例えば、プチルリチウム）が必要である。更に、使用する配位子は、シクロペンタジエン基を含む、架橋されたもしくは非架橋のメタロセン配位子である。

【0010】

中国特許ZL200510080210.7号は、オレフィン重合用の担持型バナジウム系非メタロセン触媒をin-situ製造する方法であって、ジアルキルマグネシウムをアシルナフトールもしくは - ジオンと反応させて、マグネシウムアシルナフトールもしくはマグネシウム - ジオン化合物を生じさせ、その後、バナジウム(IV)の塩化物と反応させて、担体および活性な触媒成分を同時に生成させることを含んでなる方法、ならびにその使用を開示している。

20

【0011】

中国特許出願第200710162667.1、中国特許出願第200710162676.0及び国際出願第PCT/CN2008/001739号は、担持型非メタロセン触媒及びその製造方法を開示している。具体的には、マグネシウム化合物(例えば、マグネシウムハロゲン化物、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルアルコキシマグネシウム)、マグネシウム化合物がアルミノキサン、アルキルアルミニウムなどの処理剤で化学的処理された改質マグネシウム化合物、又はマグネシウム化合物 - テトラヒドロフラン - アルコールが沈殿させた修飾マグネシウム化合物を、担体として、非メタロセン配位子及び活性金属化合物と、異なる組合において、逐次接触して、in-situ担持化を行った。ここで、原料としてのマグネシウム化合物は、マグネシウム化合物の溶液に形成する工程(即ち、再結晶の工程)を通せず、固体として担体に採用されて、原料に著しく影響されて、最後に得られた触媒に何か影響を及ぼす可能性がある。

30

【0012】

担体として無水塩化マグネシウムを使用して調製した触媒はオレフィン重合において高い触媒活性を示すが、この種の触媒は非常に脆く、重合反応器内にて粉碎されて、不良なポリマーモルフォロジーをもたらす傾向がある。シリカに担持された触媒は極めて優れた流動性を有し、流動床式気相重合に有用であるが、シリカ担持メタロセン及び非メタロセン触媒は、触媒活性の低下を示す。もしも塩化マグネシウムをシリカと適切に組み合わせることができれば、高い触媒活性と、制御可能な粒子径と良好な耐磨耗性とを備えた触媒を得ることが可能である。

40

【0013】

中国特許出願第200610026765.8号は、オレフィン重合用の、シングルサイトチーグラータ触媒を開示している。この触媒においては、配位子含有サルチルアルデヒドイミンまたは置換サルチルアルデヒドイミン誘導体が電子供与体として用いられている。その触媒は、マグネシウム化合物(例えばMgCl₂) / テトラヒドロフラン溶液の中へ、予備処理

50

された担体（例えばシリカ）、金属化合物（例えばTiCl₄）および当該電子供与体を導入すること、ならびに後処理することによって製造される。

【0014】

中国特許出願第200610026766.2号は、この特許出願と同様に、ヘテロ原子を含有する有機化合物、ならびにチーグラナーナツタ触媒を製造するためにそれを使用することに関する。

【0015】

中国特許出願第200710162667.5、中国特許出願第200710162672.2、中国特許出願第200710162675.6及び国際出願第PCT/CN2008/001738号は、担持型非メタロセン触媒及びその製造方法を開示している。具体的に、異なる方法で得られた複合担体を担体として、非メタロセン配位子及び活性金属化合物と、異なる組合において、逐次接触させて、*in-situ*担持化を行った。

【0016】

それでも、従来技術における担持型非メタロセン触媒において、以下の問題点が普通である。担体は、多くの工程で処理されることが必要である。さらに、担体は、非メタロセン配位子を担持する前に、触媒活性金属含有化合物で処理されることが必要である。または、担体は、非メタロセン配位子を担持した後で、触媒活性金属含有化合物で処理されることが必要である。そのため、担持プロセスが複雑になる。それに、非メタロセン配位子は、多くの工程で、処理された担体に担持し固定されるので、触媒成分及びその含有量の制御は、困難になるうえ、生産のロット管理について問題も起こる。

【0017】

それに、従来技術における担持型非メタロセン触媒において、以下の問題点も普通である。シリカ又はシリカを含む複合材料を、非メタロセン触媒を担持するための担体に使用するのには、最後に得られたポリマー粒子のモルフォロジーに有利であるが、担持用に適用するシリカは、比較的高いコストであり、かつ、予め熱活性化又は化学的活性化される必要があるので、担持プロセスが複雑になる。マグネシウム化合物を触媒の担体とする場合、比較的低いコストである上、マグネシウム化合物は、非メタロセン錯体における活性金属に対して強い相互作用を示すので、活性が高い担持型非メタロセン触媒を得やすいと考える。

【0018】

従って、現状は、従来技術の担持型非メタロセン触媒に関連する問題点を伴わず、工業的規模および簡単な方法で好適に製造することができる担持型非メタロセン触媒の開発が望まれている。

【発明の概要】

【0019】

本発明者らは、従来技術に基づいて、鋭意検討の結果、特定の製造方法で担持型非メタロセン触媒を製造することにより、上記問題点が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0020】

本発明の担持型非メタロセン触媒の製造方法によれば、プロトン受容体および電子供与体（例えば本分野でこの目的のためによく使用されるジエテル化合物）などは必要とされず、厳しい反応要求および反応条件も必要とされない。これらの理由から、本発明の担持型非メタロセン触媒は、製造が容易であって、かつ工業規模での製造に好適である。

【0021】

具体的には、本発明は、主に以下の第一実施態様ないし第四実施態様に関する。

【0022】

第一実施態様によれば、担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、

熱活性化されてもよい多孔質担体と前記マグネシウム化合物の溶液とを混合させて、混

10

20

30

40

50

合スラリーを得る工程、

前記混合スラリーを乾燥して、複合担体を得る工程、ならびに

前記複合担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程

を含む方法に関する。

【0023】

第二実施態様によれば、担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、

マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、

熱活性化されてもよい多孔質担体と前記マグネシウム化合物の溶液とを混合させて、混合スラリーを得る工程、

前記混合スラリーに沈殿剤を添加して、複合担体を得る工程、ならびに

前記複合担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程

を含む方法に関する。

【0024】

第三実施態様によれば、担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、

マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、

前記マグネシウム化合物の溶液を乾燥して、修飾担体を得る工程、ならびに

前記修飾担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程を含む方法に関する。

【0025】

第四実施態様によれば、担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、

マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、

前記マグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を添加して、修飾担体を得る工程、ならびに

前記修飾担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程

を含む方法に関する。

【0026】

具体的には、本発明により、

[1] 担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、

マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、

熱活性化されてもよい多孔質担体と前記マグネシウム化合物の溶液とを混合させて、混合スラリーを得る工程、

前記混合スラリーを乾燥して、または、前記混合スラリーに沈殿剤を添加して、複合担体を得る工程、ならびに

前記複合担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程

を含む方法。

[2] 担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、

マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、

前記マグネシウム化合物の溶液を乾燥して、または、前記マグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を添加して、修飾担体を得る工程、ならびに

前記修飾担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程

を含む方法。

10

20

30

40

50

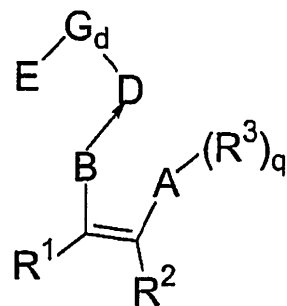
[3] さらに、前記化学的処理剤で前記複合担体又は前記修飾担体を処理する前に、前記複合担体又は前記修飾担体を、アルミノキサン、アルキルアルミニウムまたはその任意の組合せからなる群から選ばれる予備化学的処理剤によって予備処理する工程を含む上記のいずれかに記載の方法。

[4] 前記多孔質担体は、オレフィン単独重合体または共重合体、ポリビニルアルコールまたはその共重合体、シクロデキストリン、ポリエステルまたはコポリエステル、ポリアミドまたはコポリアミド、塩化ビニル単独重合体または共重合体、アクリレート単独重合体または共重合体、メタクリレート単独重合体または共重合体、スチレン単独重合体または共重合体、これらの単独重合体または共重合体が部分的に架橋されたもの、元素周期表において第IIA族、第IIIA族、第IVA族または第IVB族からなる群から選ばれる金属元素の耐火性酸化物または耐火性複合酸化物、クレイ、モレキュラーシーブ、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト及びケイソウ土からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、好ましくは、部分的に架橋されたスチレン重合体、シリカ、アルミナ、マグネシア、シリカ・アルミナ、マグネシア・アルミナ、酸化チタン、モレキュラーシーブ及びモンモリロナイトからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは、シリカであり、および/または、前記マグネシウム化合物は、マグネシウムハロゲン化物、アルコキシマグネシウムハロゲン化物、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハロゲン化物およびアルキルアルコキシマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、好ましくは、マグネシウムハロゲン化物の群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、塩化マグネシウムである上記のいずれかに記載の方法。

[5] 前記溶媒は、 $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族炭化水素、ハロゲン化 $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族炭化水素、エステル及びエーテルからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、好ましくは、 $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族炭化水素及びテトラヒドロフランからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは、テトラヒドロフランである上記のいずれかに記載の方法。

[6] 上記のいずれかに記載の方法において、前記非メタロセン配位子は、以下の化学構造式

【化1】



を有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、好ましくは、次の化学構造式

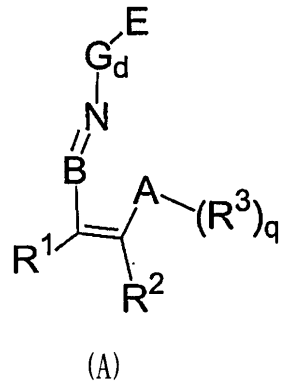
10

20

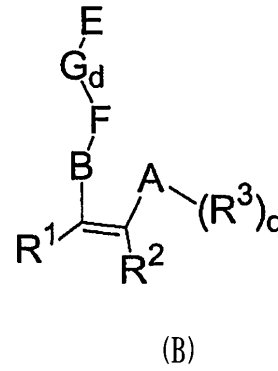
30

40

【化2】



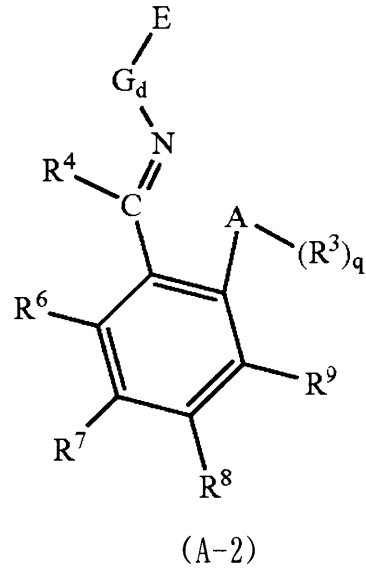
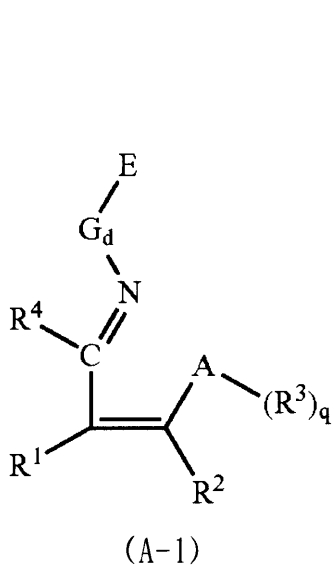
及び



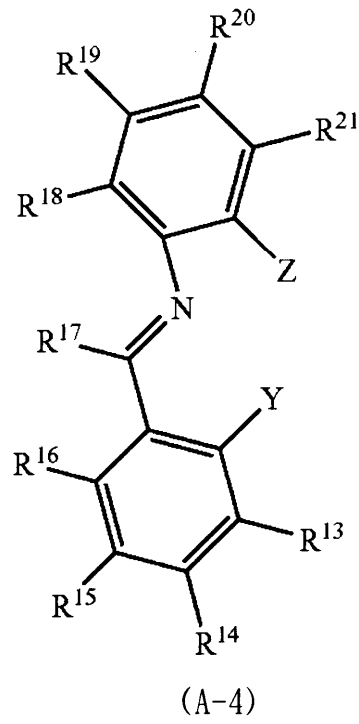
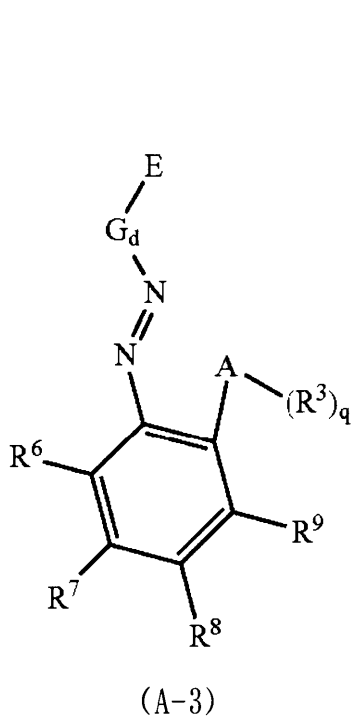
10

を有する化合物(A)および化合物(B)からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、
より好ましくは、次の化学構造式

【化3】

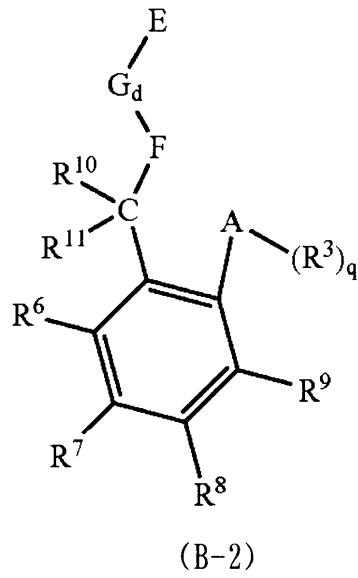
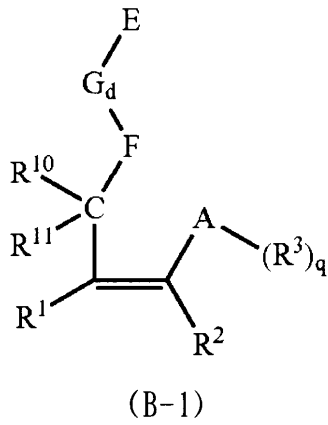


10

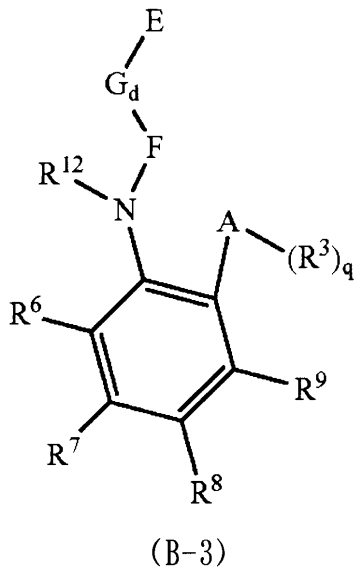


20

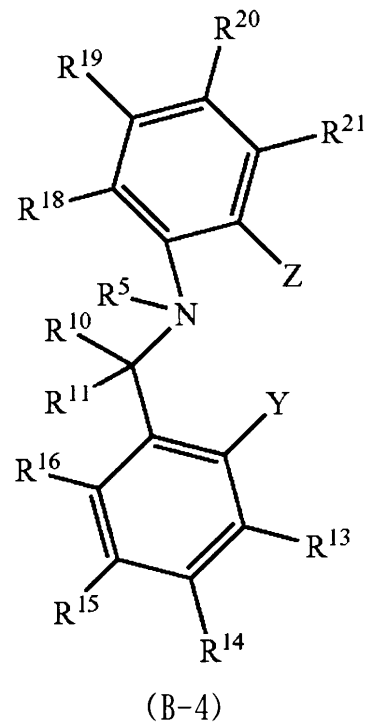
30



10



及び



20

30

を有する化合物 (A - 1) ないし化合物 (A - 4) および化合物 (B - 1) ないし化合物 (B - 4) からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

[前記化学構造式のすべてにおいて、

qは、0もしくは1であり、

dは、0もしくは1であり、

Aは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、

【化4】



、 $-NR^{23}R^{24}$ 、 $-N(O)R^{25}R^{26}$ 、

40

【化5】



、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{OR}^{31}$ 、スルホン基、スルホキシド基または $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Bは、窒素原子、窒素含有基、リン含有基または $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基からなる群から選ばれる基である。

Dは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、リン原子、窒素含有基、リン含有基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、スルホン基、スルホキシド基、

10

【化6】



、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、

【化7】



または $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}(\text{OR}^{33})$ からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

20

Eは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基、リン含有基またはシアノ基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Fは、窒素原子、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Gは、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基または不活性な官能基からなる群から選ばれる基である。

Yは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

30

Zは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基、リン含有基またはシアノ基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

記号 \diagup は、単結合または二重結合を示しており、

記号 $-$ は、共有結合またはイオン結合を示しており、

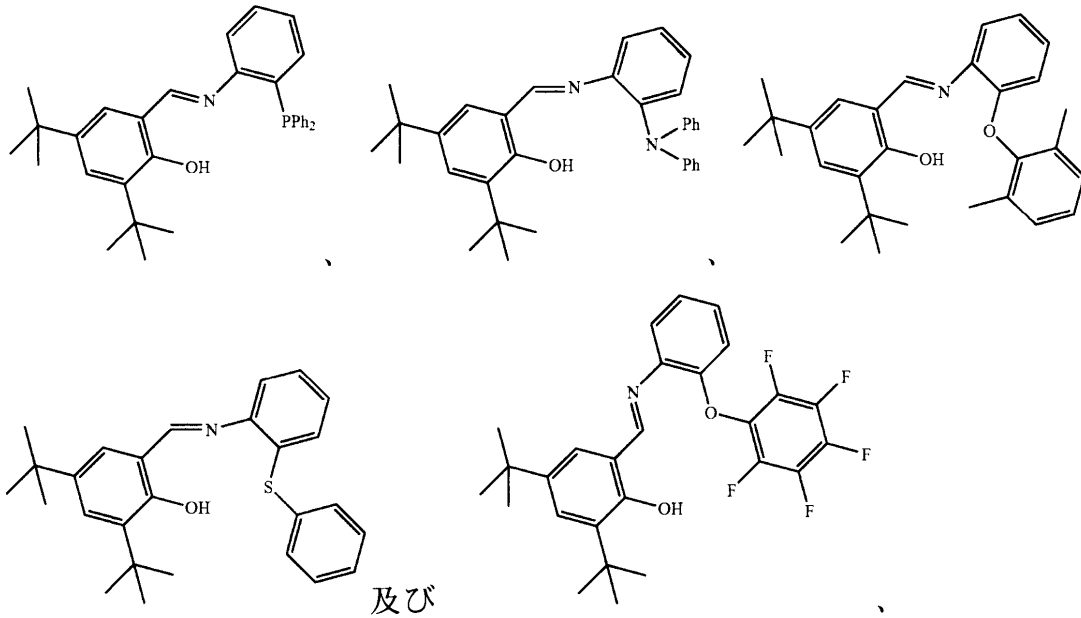
$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{36}$ 、 R^{38} および R^{39} は、それぞれ独立して水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基または不活性な官能基の群から選ばれる基であり、ここでこれらの基は同じであってもよいし、また互いに異なってもよく、隣接する基は互いに結合または環（芳香族環が好ましい。）を形成していてもよい。

40

R^5 は、窒素原子上の孤立電子対、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれる基であり、 R^5 が、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基、セレン含有基またはリン含有基である場合には、 R^5 基中のN、O、S、PおよびSeは配位原子として前記中心原子（第IVB族金属原子）と配位結合を形成していてもよい。]

より好ましくは、前記非メタロセン配位子は、次の化学構造式

【化8】

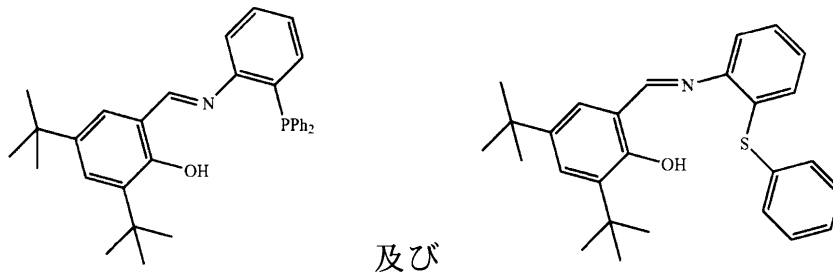


10

を有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、
より好ましくは、次の化学構造式

20

【化9】



30

を有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[7] 上記のいずれかに記載の方法において、

前記ハロゲン原子は、F、Cl、BrまたはIからなる群から選ばれる基であり、

前記窒素含有基は、

【化10】



40

、 $-NR^{23}R^{24}$ 、 $-T-NR^{23}R^{24}$ 又は $-N(O)R^{25}R^{26}$ からなる群から選ばれる基であり、

前記リン含有基は、

【化11】



、 $-PR^{28}R^{29}$ 、 $-P(O)R^{30}R^{31}$ 又は $-P(O)R^{32}(OR^{33})$ からなる群から選ばれる基であり、

前記酸素含有基は、ヒドロキシル基、 $-OR^{34}$ 及び $-T-OR^{34}$ からなる群から選ばれる基であり、

前記硫黄含有基は、 $-SR^{35}$ 、 $-T-SR^{35}$ 、 $-S(O)R^{36}$ 又は $-T-SO_2R^{37}$ からなる群から選ばれ

50

る基であり、

前記セレン含有基は、 $-\text{SeR}^{38}$ 、 $-\text{T-SeR}^{38}$ 、 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ または $-\text{T-Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ からなる群から選ばれる基であり、

前記T基は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基または不活性な官能基からなる群から選ばれる基であり、

前記 R^{37} 基は、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基または不活性な官能基からなる群から選ばれる基であり、

前記 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルキル基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{50}$ アルキルアリーール基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{50}$ アラルキル基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 環状アルキル基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ アルケニル基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ アルキニル基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アリーール基、 $\text{C}_8 - \text{C}_{30}$ 縮合環基又は $\text{C}_4 - \text{C}_{30}$ ヘテロ環基からなる群から選ばれる基であり、ここで前記ヘテロ環基は窒素原子、酸素原子または硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を1-3含み、

前記置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基は、置換基として前記ハロゲン原子または前記 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルキル基を一つ又は複数有する前記 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基からなる群から選ばれる基であり、

前記不活性な官能基は、前記ハロゲン原子、前記酸素含有基、前記窒素含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、前記硫黄含有基、スズ含有基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ エステル基またはニトロ基からなる群から選ばれる基であり、

前記ケイ素含有基は、 $-\text{SiR}^{42}\text{R}^{43}\text{R}^{44}$ 又は $-\text{T-SiR}^{45}$ からなる群から選ばれる基であり、

前記ゲルマニウム含有基は、 $-\text{GeR}^{46}\text{R}^{47}\text{R}^{48}$ 又は $-\text{T-GeR}^{49}$ からなる群から選ばれる基であり、

前記スズ含有基は、 $-\text{SnR}^{50}\text{R}^{51}\text{R}^{52}$ 、 $-\text{T-SnR}^{53}$ 又は $-\text{T-Sn}(\text{O})\text{R}^{54}$ からなる群から選ばれる基であり、

前記 $\text{R}^{42} \sim \text{R}^{54}$ は、それぞれ独立して水素、前記 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、前記置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基又は前記不活性な官能基からなる群から選ばれる基であり、ここでこれらの基は同じであってもよいし、また互いに異なってもよく、隣接する基は互いに結合したまたは環を形成していてもよく、そして

基Tは、前記規定と同じである。

[8] 前記マグネシウム化合物(Mg元素基準)の前記非メタロセン配位子に対するモル比が1対0.0001-1であり、好ましくは1対0.0002-0.4であり、より好ましくは1対0.0008-0.2であり、さらにより好ましくは1対0.001-0.1であり、前記マグネシウム化合物の前記溶媒に対する割合が1 m o l 対75 - 400 m l であり、好ましくは1 m o l 対150 - 300 m l であり、より好ましくは1 m o l 対200 - 250 m l であり、前記マグネシウム化合物(マグネシウム化合物固体基準)の前記多孔質担体に対する質量比が1対0.1 - 20であり、好ましくは1対0.5 - 10であり、より好ましくは1対1 - 5であり、前記沈殿剤の前記溶媒に対する体積比が1対0.2 - 5であり、好ましくは1対0.5 - 2であり、より好ましくは1対0.8 - 1.5であり、前記マグネシウム化合物(Mg元素基準)の前記化学的処理剤(第IVB族金属元素基準)に対するモル比が1対0.01 - 1であり、好ましくは1対0.01 - 0.50であり、より好ましくは1対0.10 - 0.30である上記のいずれかに記載の方法。

[9] 前記マグネシウム化合物(Mg元素基準)の前記非メタロセン配位子に対するモル比が1対0.0001-1であり、好ましくは1対0.0002-0.4であり、より好ましくは1対0.0008-0.2であり、さらにより好ましくは1対0.001-0.1であり、前記マグネシウム化合物の前記溶媒に対する割合が1 m o l 対75 - 400 m l であり、好ましくは1 m o l 対150 - 300 m l であり、より好ましくは1 m o l 対200 - 250 m l であり、前記沈殿剤の前記溶媒に対する体積比が1対0.2 - 5であり、好ましくは1対0.5 - 2であり、より好ましくは1対0.8 - 1.5であり、前記マグネシウム化合物(Mg元素基準)の前記化学的処理剤(第IVB族金属元素基準)に対するモル比が1対0.01 - 1であり、好ましくは1対0.01 - 0.50であり、より好ましくは1対0.10 - 0.30である上記のいずれかに記載の方法。

[10] 前記第IVB族金属化合物は、第IVB族金属ハロゲン化物、第IVB族金属アルキレート、第IVB族金属アルコキシレート、第IVB族金属アルキルハロゲン化物および第IVB族金属アルコキシハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、好ましくは第I

10

20

30

40

50

VB族金属ハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはTiCl₄、TiBr₄、ZrCl₄、ZrBr₄、HfCl₄及びHfBr₄からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、最も好ましくはTiCl₄及びZrCl₄からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記のいずれかに記載の方法。

[11] 前記アルミノキサンは、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンおよびn-ブチルアルミノキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、好ましくはメチルアルミノキサン及びイソブチルアルミノキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記アルキルアルミニウムは、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、トリイソアミルアルミニウム、トリn-アミルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシルアルミニウム、ジエチルメチルアルミニウムおよびエチルジメチルアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリプロピルアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、最も好ましくはトリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記のいずれかに記載の方法。

10

[12] 前記マグネシウム化合物(Mg元素基準)の前記予備化学的処理剤(Al元素基準)に対するモル比は、1対0-1.0であり、好ましくは1対0-0.5であり、より好ましくは1対0.1-0.5である上記のいずれかに記載の方法。

[13] 前記沈殿剤は、アルカン、環式アルカン、ハロゲン化アルカンおよびハロゲン化環式アルカンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、好ましくはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロヘプタン、シクロデカン、シクロノナン、ジクロロメタン、ジクロロヘキサン、ジクロロヘプタン、トリクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロブタン、ジブromoメタン、ジブromoエタン、ジブromoヘプタン、トリブromoメタン、トリブromoエタン、トリブromoブタン、塩素化シクロペンタン、塩素化シクロヘキサン、塩素化シクロヘプタン、塩素化シクロオクタン、塩素化シクロノナン、塩素化シクロデカン、臭素化シクロペンタン、臭素化シクロヘキサン、臭素化シクロヘプタン、臭素化シクロオクタン、臭素化シクロノナン及び臭素化シクロデカンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはヘキサン、ヘプタン、デカン及びシクロヘキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、最も好ましくはヘキサンである上記のいずれかに記載の方法。

20

30

[14] 担持型非メタロセン触媒であって、上記[1]ないし[13]のいずれかに記載の方法によって製造されたものである担持型非メタロセン触媒。

[15] オレフィンの単独重合/共重合方法であって、[14]に記載された担持型非メタロセン触媒を主触媒とし、アルミノキサン、アルキルアルミニウム、ハロゲン化アルキルアルミニウム、フルオロボラン、アルキルボロンおよびアルキルボロンアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を助触媒とし、オレフィンを単独重合又は共重合させる、オレフィンの単独重合/共重合方法。

[16] オレフィンの単独重合/共重合方法であって、

上記[1]ないし[13]のいずれかに記載の方法によって、担持型非メタロセン触媒を製造する工程、及び

40

得られた担持型非メタロセン触媒を主触媒とし、アルミノキサン、アルキルアルミニウム、ハロゲン化アルキルアルミニウム、フルオロボラン、アルキルボロンおよびアルキルボロンアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を助触媒とし、オレフィンを単独重合又は共重合させる工程

を含む方法。

が提供される。

【発明の効果】

【0027】

本発明の第一実施態様及び第四実施態様により、以下の技術効果が得られる。

50

【0028】

本発明の担持型非メタロセン触媒の製造方法プロセスは、簡単であって容易に実施されるものである。また、非メタロセン配位子の担持量の調節が可能である。オレフィン重合を触媒してポリオレフィン生成物を得る性能を十分に発揮させることができる。しかも、添加量を調節することにより、ポリマー製品の分子量分布及び粘度平均分子量を調節することができる。

【0029】

化学的処理剤の使用量を変えることによって、重合活性が低い値から高い値までの範囲で調節可能な担持型非メタロセン触媒を得ることができる。これによって、異なる、オレフィン重合の要求を満たし、かつ非メタロセン配位子の使用量を変える工程と組み合わせることによって、触媒およびポリマーの性能を調節することが可能である。

10

【0030】

本発明により、予備化学的処理剤で複合担体又は修飾担体を処理してから、さらに化学的処理剤で処理して得られた担持型非メタロセン触媒は、化学的処理剤のみで処理して得られた担持型非メタロセン触媒よりも、比較的高いオレフィン重合活性、比較的高いポリマーの嵩密度、比較的狭いポリマーの分子量分布、比較的高い超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量を示す。

【0031】

本発明に記載された触媒の製造方法（第一実施態様に関する）により、複合担体は、混合スラリーを直接に乾燥した方法で得られたものであるため、触媒における重要な物質の組成及び含有量の制御が可能となる。さらに、こうして得られた触媒は、濾過・洗浄して得られたものよりも、比較的高い重合活性を示す。

20

【0032】

本発明に記載された触媒の製造方法（第二実施態様に関する）により、複合担体は、混合スラリーが沈殿剤の作用で十分に沈殿してから、濾過・洗浄・乾燥して得られたものであるため、触媒における重要な物質の結合が比較的緊密である。

【0033】

本発明に記載された触媒の製造方法（第三実施態様に関する）により、修飾担体は、マグネシウム化合物の溶液を直接に乾燥した方法で得られたものであるため、触媒における重要な物質の組成及び含有量の制御が可能となる。さらに、こうして得られた触媒は、濾過・洗浄して得られたものよりも、比較的高い重合活性を示す。

30

【0034】

本発明に記載された触媒の製造方法（第四実施態様に関する）により、修飾担体は、マグネシウム化合物の溶液が沈殿剤の作用で十分に沈殿してから、濾過・洗浄・乾燥して得られたものであるため、触媒における重要な物質の結合が比較的緊密である。

【0035】

さらに、触媒系が、本発明で得られた担持型非メタロセン触媒と助触媒とを使用することによって構成される場合、比較的少量の助触媒（例えば、メチルアルミノキサンもしくはトリエチルアルミニウム）だけで、比較的高いオレフィン重合活性を達成することができ、共重合に使用される時に、顕著な共重合単量体効果を示し、即ち、相対的同じ条件で、共重合活性が単独重合活性より高く、かつオレフィン単独重合又は共重合を触媒することによって得られたポリエチレンなどのポリマーは、優れたポリマーのモルフォロジーおよび高いポリマーの嵩密度を有することが発見された。

40

【発明を実施するための形態】

【0036】

以下、本発明の実施態様を具体的に説明する。しかしながら、ここで明言したいのは、本発明の保護範囲はこれらの実施態様に制限されなく、添付した特許請求の範囲によって確定される。

【0037】

本発明により、主に以下の第一実施態様ないし第四実施態様の担持型非メタロセン触媒

50

の製造方法に関する。

【0038】

第一実施態様によれば、担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、熱活性化されてもよい多孔質担体と前記マグネシウム化合物の溶液とを混合させて、混合スラリーを得る工程、前記混合スラリーを乾燥して、複合担体を得る工程、ならびに前記複合担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程を含む方法に関する。

【0039】

第二実施態様によれば、担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、熱活性化されてもよい多孔質担体と前記マグネシウム化合物の溶液とを混合させて、混合スラリーを得る工程、前記混合スラリーに沈殿剤を添加して、複合担体を得る工程、ならびに前記複合担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程を含む方法に関する。

10

【0040】

第三実施態様によれば、担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、前記マグネシウム化合物の溶液を乾燥して、修飾担体を得る工程、ならびに前記修飾担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程を含む方法に関する。

20

【0041】

第四実施態様によれば、担持型非メタロセン触媒を製造するための方法であって、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶媒に溶解させて、マグネシウム化合物の溶液を得る工程、前記マグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を添加して、修飾担体を得る工程、ならびに前記修飾担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で処理して、前記担持型非メタロセン触媒を得る工程を含む方法に関する。

【0042】

以下、本発明の第一実施態様ないし第四実施態様において前記マグネシウム化合物の溶液を得るための工程を具体的に説明する。

30

【0043】

具体的には、前記マグネシウム化合物（固体）と前記非メタロセン配位子とを好適な溶媒（マグネシウム化合物を溶解するための溶媒とも呼ばれる。）に溶解させるにより、前記マグネシウム化合物の溶液が得られる。

【0044】

当該溶媒としては、例えば、 $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族炭化水素、ハロゲン化 $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族炭化水素、エステル及びエーテルなどの溶媒が例示される。具体的には、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、クロロ-トルエン、クロロ-エチルベンゼン、プロモ-トルエン、プロモ-エチルベンゼン、エチルアセテート及びテトラヒドロフランなどが例示される。 $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族炭化水素及びテトラヒドロフランが好ましい。テトラヒドロフランが最も好ましい。

40

【0045】

これらの溶媒は、1種でも、または任意の割合で2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0046】

前記マグネシウム化合物の溶液を製造するために、前記マグネシウム化合物と前記非メタロセン配位子とを、前記溶媒に量り加えることにより、溶解させば、特に制限されない。

【0047】

50

前記マグネシウム化合物の溶液を製造する際に、Mg元素としての前記マグネシウム化合物（固体）の前記マグネシウム化合物を溶解するための溶媒に対する割合は、通常1 mol対75 - 400 ml、好ましくは1 mol対150 - 300 ml、より好ましくは1 mol対200 - 250 mlとなる。

【0048】

本発明により、前記非メタロセン配位子の使用量として、Mg元素としての前記マグネシウム化合物（固体）の前記非メタロセン配位子に対するモル比は、1対0.0001-1であり、好ましくは1対0.0002-0.4であり、より好ましくは1対0.0008-0.2であり、さらにより好ましくは1対0.001-0.1となる。

【0049】

前記マグネシウム化合物の溶液の製造が要する時間（即ち、前記マグネシウム化合物と前記非メタロセン配位子との溶解が要する時間）については、特に制限されておらず、通常は0.5 ~ 24時間であり、好ましくは4 ~ 24時間である。この製造プロセスにおいて、前記マグネシウム化合物と前記非メタロセン配位子との溶解を促進するために、攪拌を使用することができる。この攪拌は、いずれの形態であってもよく、例えば、攪拌パドル（回転速度は通常10 ~ 1000 rpmである。）などであってもよい。必要であれば、適当に加熱することにより、溶解を促進させてもよい。

【0050】

以下、前記マグネシウム化合物を具体的に説明する。

【0051】

本発明により、用語“マグネシウム化合物”とは、本分野で周知されるように、担持型オレフィン重合用触媒の担体としてよく使用される有機又は無機の無水マグネシウム含有化合物（固体）を意味する。

【0052】

本発明により、前記マグネシウム化合物として、例えば、マグネシウムハロゲン化物、アルコキシマグネシウムハロゲン化物、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハロゲン化物およびアルキルアルコキシマグネシウムが例示される。

【0053】

具体的に、前記マグネシウムハロゲン化物として、例えば、塩化マグネシウム ($MgCl_2$)、臭化マグネシウム ($MgBr_2$)、ヨウ化マグネシウム (MgI_2) およびフッ化マグネシウム (MgF_2) などが例示される。塩化マグネシウムがこのましい。

【0054】

前記アルコキシマグネシウムハロゲン化物として、例えば、メトキシ塩化マグネシウム ($Mg(OCH_3)Cl$)、エトキシ塩化マグネシウム ($Mg(OC_2H_5)Cl$)、プロポキシ塩化マグネシウム ($Mg(OC_3H_7)Cl$)、n-ブトキシ塩化マグネシウム ($Mg(OC_4H_9)Cl$)、イソブトキシ塩化マグネシウム ($Mg(i-OC_4H_9)Cl$)、メトキシ臭化マグネシウム ($Mg(OCH_3)Br$)、エトキシ臭化マグネシウム ($Mg(OC_2H_5)Br$)、プロポキシ臭化マグネシウム ($Mg(OC_3H_7)Br$)、n-ブトキシ臭化マグネシウム ($Mg(OC_4H_9)Br$)、イソブトキシ臭化マグネシウム ($Mg(i-OC_4H_9)Br$)、メトキシヨウ化マグネシウム ($Mg(OCH_3)I$)、エトキシヨウ化マグネシウム ($Mg(OC_2H_5)I$)、プロポキシヨウ化マグネシウム ($Mg(OC_3H_7)I$)、n-ブトキシヨウ化マグネシウム ($Mg(OC_4H_9)I$) およびイソブトキシヨウ化マグネシウム ($Mg(i-OC_4H_9)I$) などが例示される。メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウムおよびイソブトキシ塩化マグネシウムがこのましい。

【0055】

前記アルコキシマグネシウムとして、例えば、メトキシマグネシウム ($Mg(OCH_3)_2$)、エトキシマグネシウム ($Mg(OC_2H_5)_2$)、プロポキシマグネシウム ($Mg(OC_3H_7)_2$)、ブトキシマグネシウム ($Mg(OC_4H_9)_2$)、イソブトキシマグネシウム ($Mg(i-OC_4H_9)_2$) および2-エチルヘキシルオキシマグネシウム ($Mg(OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9)_2$) などが例示される。エトキシマグネシウムおよびイソブトキシマグネシウムがこのましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

前記アルキルマグネシウムとして、例えば、メチルマグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$)、エチルマグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)、プロピルマグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$)、n-ブチルマグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$) およびイソブチルマグネシウム ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$) などが例示される。エチルマグネシウムおよびn-ブチルマグネシウムがこのましい。

【 0 0 5 7 】

前記アルキルマグネシウムハロゲン化物として、例えば、メチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$)、エチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$)、プロピル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}$)、n-ブチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$)、イソブチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$)、メチル臭化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Br}$)、エチル臭化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}$)、プロピル臭化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Br}$)、n-ブチル臭化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}$)、イソブチル臭化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Br}$)、メチルヨウ化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$)、エチルヨウ化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$)、プロピルヨウ化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{I}$)、n-ブチルヨウ化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{I}$) およびイソブチルヨウ化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{I}$) などが例示される。メチル塩化マグネシウム、エチル塩化マグネシウムおよびイソブチル塩化マグネシウムがこのましい。

【 0 0 5 8 】

前記アルキルアルコキシマグネシウムとして、例えば、メチルメトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)$)、メチルエトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$)、メチルプロポキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)$)、メチルn-ブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)$)、メチルイソブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)$)、エチルメトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、エチルエトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、エチルプロポキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、エチルn-ブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、エチルイソブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、プロピルメトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、プロピルエトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、プロピルプロポキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、プロピルn-ブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、プロピルイソブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、n-ブチルメトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、n-ブチルエトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、n-ブチルプロポキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、n-ブチルn-ブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、n-ブチルイソブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、イソブチルメトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、イソブチルエトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、イソブチルプロポキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、イソブチルn-ブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$) およびイソブチルイソブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$) などが例示される。ブチルエトキシマグネシウムがこのましい。

【 0 0 5 9 】

これらのマグネシウム化合物は、単独でも、また2種以上を併用してもよく、特に制限されない。

【 0 0 6 0 】

例えば、2種以上の混合物として使用する場合、そのマグネシウム化合物の混合物中において、任意の2種のマグネシウム化合物の間のモル比は、例えば、0.25 ~ 4対1、好ましくは0.5 ~ 3対1、最も好ましくは1 ~ 2対1である。

【 0 0 6 1 】

本発明により、用語“非メタロセン錯体”とは、アルミノキサンと組み合わせた際には、オレフィン重合において触媒としての活性を示すことができる金属有機化合物を意味する。そのため、当該非メタロセン錯体は、オレフィン重合性の非メタロセン錯体と記すこともある。当該化合物は、中心金属原子に加えて、前記中心金属原子と配位結合で結合した多座配位子(3配位座又は3配位座以上の配位子が好ましい。)を少なくとも一つ含む。ここで、“非メタロセン配位子”は前記の多座配位子を指す。

【 0 0 6 2 】

10

20

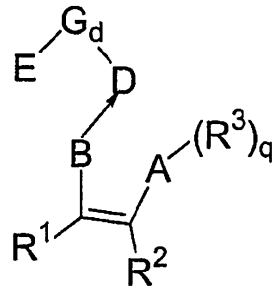
30

40

50

本発明により、前記非メタロセン配位子は、以下の化学構造式を有する化合物からなる群から選ばれる。

【化 1 2】



10

【0063】

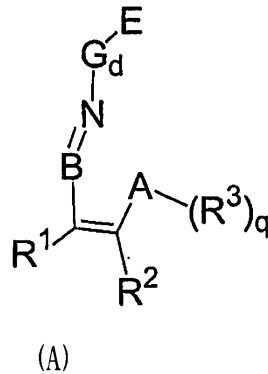
本発明により、この化合物における配位基である基A、D及びEは、これらの基が有する配位原子(例えば、N、O、S、SeおよびPなどのヘテロ原子)で、本発明において化学的処理剤として採用された第IVB族金属化合物における第IVB族金属原子と、配位反応によって、配位結合を形成することにより、当該第IVB族金属原子を中心金属原子とする錯体(本発明でいう非メタロセン錯体)を形成する。

【0064】

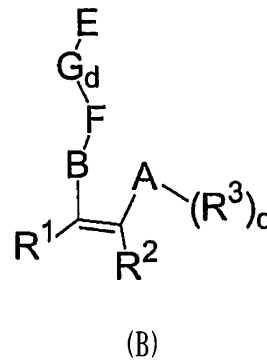
前記非メタロセン配位子は、次の化学構造式を有する化合物(A)および化合物(B)からなる群から選ばれることがより好ましい。

20

【化 1 3】



及び

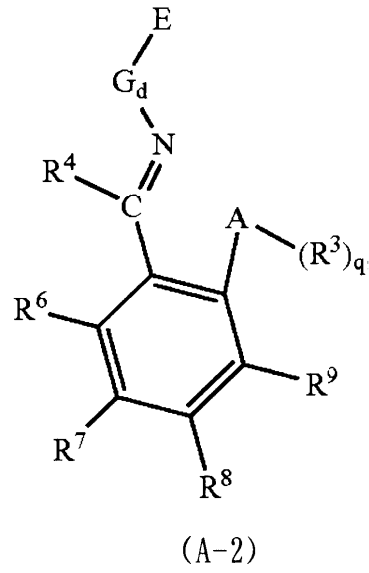
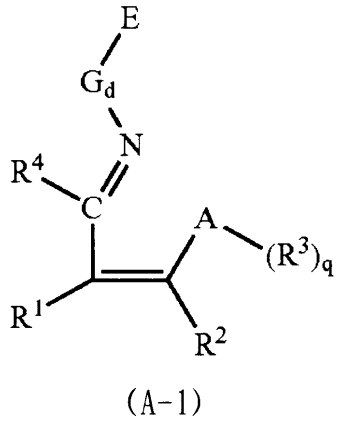


30

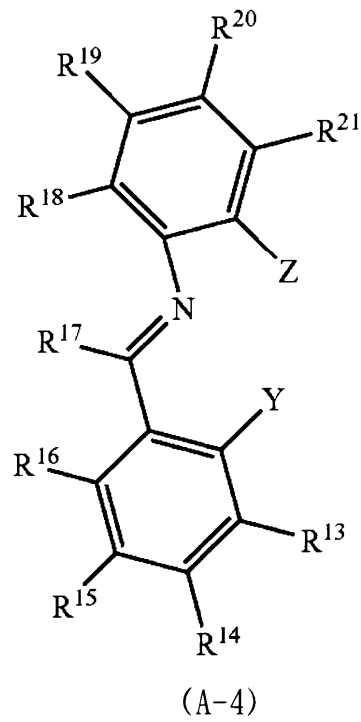
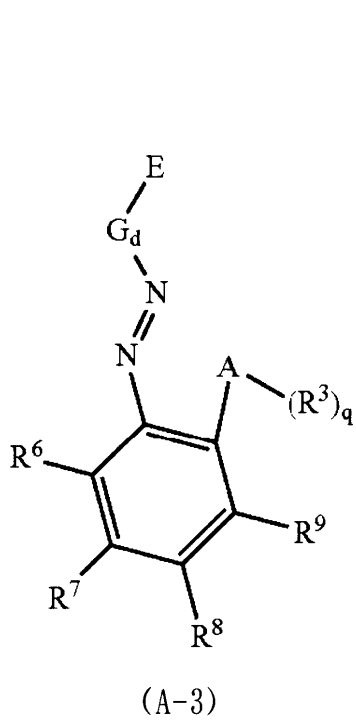
【0065】

前記非メタロセン配位子は、次の化学構造式を有する化合物(A-1)ないし化合物(A-4)および化合物(B-1)ないし化合物(B-4)からなる群から選ばれることがより好ましい。

【化 1 4】

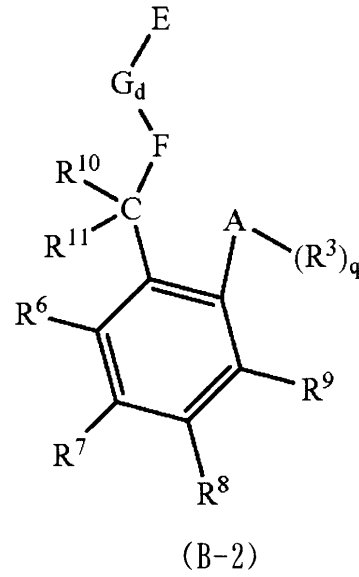
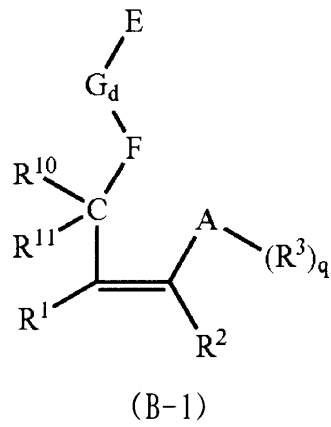


10

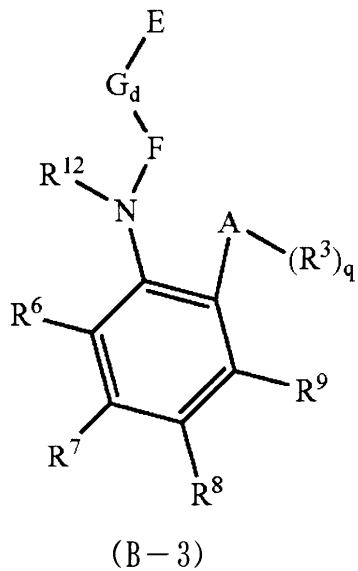


20

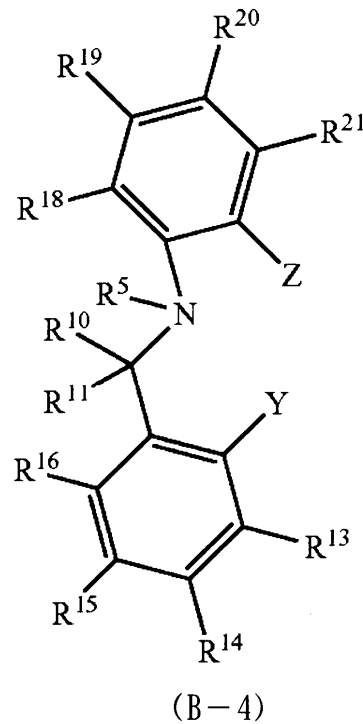
30



10



及び



20

30

【 0 0 6 6 】

前記化学構造式のすべてにおいて、

qは、0もしくは1である。

dは、0もしくは1である。

Aは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、

【 化 1 5 】

40



、 -NR²³R²⁴、 -N(O)R²⁵R²⁶、

【化16】



、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{OR}^{31}$ 、スルホン基、スルホキシド基または $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Bは、窒素原子、窒素含有基、リン含有基または $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基からなる群から選ばれる基である。

Dは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、リン原子、窒素含有基、リン含有基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、スルホン基、スルホキシド基、

【化17】



、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、

【化18】



または $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}$ (OR^{33}) からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Eは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基、リン含有基またはシアノ基（ $-\text{CN}$ ）からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Fは、窒素原子、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Gは、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基または不活性な官能基からなる群から選ばれる基である。

Yは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）である。

Zは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基、リン含有基またはシアノ基（ $-\text{CN}$ ）からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす。）であり、例えば、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 、 $-\text{OR}^{34}$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{36}$ 、 $-\text{SeR}^{38}$ 又は $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ が例示される。

記号 \diagup は、単結合または二重結合を示す。

記号 $-\text{}$ は、共有結合またはイオン結合を示す。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{36}$ 、 R^{38} および R^{39} は、それぞれ独立して水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基（ $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 及び $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ などのハロゲン化炭化水素基が好ましい。）または不活性な官能基の群から選ばれる基である。ここで、これらの基は同じであってもよいし、また互いに異なっていてもよく、 R^1 と R^2 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{20} と R^{21} 、 R^{23} と R^{24} 、又は R^{25} と R^{26} などの隣接する基は、互いに結合しまたは環（芳香族環が好ましい。）を形成していてもよい。当該芳香族環としては、無置換ベンゼン環、又は置換基として、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基、置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 炭化水素基（ $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 及び $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ などのハロゲン化炭化水素基が好ましい。）または不活性な官能基を1 - 4個持つベンゼン環が例示される。

R^5 は、窒素原子上の孤立電子対、水素、 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基、置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれる基であり、 R^5 が、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基、セレン含有基またはリン含有基である場合には、 R^5 基中のN、O、S、PおよびSeは配位原子として前記第IVB族金属原子と配位結合を形成していてもよい。

【0067】

本発明により、前記化学構造式のすべてにおいて、場合によると、任意の二つ又は複数個の隣接する基（例えば、基Zと R^{21} 、又は R^{13} と基Yが例示される。）は、互いに結合して環を形成していてもよく、前記基Z又はYから由来のヘテロ原子を含む $C_6 - C_{30}$ 芳香族ヘテロ環（ピリジン環などが例示される。）を形成することが好ましい。ここで、前記芳香族ヘテロ環は、 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基、置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基及び不活性な官能基の群から選ばれる置換基の一つ又は複数個で置換されていてもよい。

10

【0068】

本発明において、前記ハロゲン原子は、F、Cl、BrまたはIからなる群から選ばれる基であり、前記窒素含有基は、

【化19】



20

、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{T}-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 又は $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ からなる群から選ばれる基であり、前記リン含有基は、

【化20】



、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 又は $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}(\text{OR}^{33})$ からなる群から選ばれる基であり、前記酸素含有基は、ヒドロキシ基、 $-\text{OR}^{34}$ 及び $-\text{T}-\text{OR}^{34}$ からなる群から選ばれる基であり、前記硫黄含有基は、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{T}-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{36}$ または $-\text{T}-\text{SO}_2\text{R}^{37}$ からなる群から選ばれる基であり、前記セレン含有基は、 $-\text{SeR}^{38}$ 、 $-\text{T}-\text{SeR}^{38}$ 、 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ または $-\text{T}-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ からなる群から選ばれる基であり、前記T基は、 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基、置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基または不活性な官能基からなる群から選ばれる基であり、前記 R^{37} 基は、水素、 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基、置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基または不活性な官能基からなる群から選ばれる基である。

30

【0069】

本発明において、前記 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基は、 $C_1 - C_{30}$ アルキル基（イソブチル基などの $C_1 - C_6$ アルキル基が好ましい。）、 $C_7 - C_{50}$ アルキルアリール基（トリル基、キシレン基、ジイソブチルフェニル基などが例示される。）、 $C_7 - C_{50}$ アラルキル基（ベンジル基が例示される。）、 $C_3 - C_{30}$ 環状アルキル基、 $C_2 - C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 - C_{30}$ アルキニル基、 $C_6 - C_{30}$ アリール基（フェニル基、ナフチル基、アントリル基などが例示される。）、 $C_8 - C_{30}$ 縮合環基又は $C_4 - C_{30}$ ヘテロ環基からなる群から選ばれる基である。ここで、前記ヘテロ環基は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を1-3個含む。前記ヘテロ環基としては、ピリジン基、ピロール基、フラン基またはチオフェン基などが例示される。

40

【0070】

当業者が明らかに理解できるのは、本発明において、前記 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基とは、それに結合する基によると、 $C_1 - C_{30}$ ヒドロカーボン-ジ-イル基（二価の基である。 $C_1 - C_{30}$ ヒドロカルビレン基とも呼ばれる）又は $C_1 - C_{30}$ ヒドロカーボン-トリ-イル基（三価の基である。）を意味することもある。

50

【0071】

本発明において、前記置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基とは、不活性な置換基を一つ又は複数個有する前記 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基を意味する。不活性な置換基とは、前記配位基（前記の基A、D、E、F、Y及びZを指す。また、場合によると、基 R^5 をさらに含む。）と中心金属原子（前記第IVB族金属原子）との配位プロセスに対して、実質的な阻害がない基を意味する。言い換えれば、本発明にかかる配位子の化学構造式により制限されて、例えば立体障害などによる被害で、これらの置換基は、前記第IVB族金属原子と配位反応を発生し、配位結合を形成する能力又は機会がない。通常、前記不活性な置換基とは、前記のハロゲン原子又は $C_1 - C_{30}$ アルキル基（イソブチル基などの $C_1 - C_6$ アルキル基が好ましい。）をいい。

10

【0072】

本発明において、前記不活性な官能基の中から、前記の $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基及び前記置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基を排除する。前記不活性な官能基として、前記ハロゲン原子、前記酸素含有基、前記窒素含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、前記硫黄含有基、スズ含有基、 $C_1 - C_{10}$ エステル基またはニトロ基（ $-NO_2$ ）などが例示される。

【0073】

本発明において、本発明にかかる配位子の化学構造式により制限されており、前記不活性な官能基は、

(1) 前記の基A、D、E、F、Y又はZと前記第IVB族金属原子との配位プロセスに対して、実質的な阻害がないことと

20

(2) 前記第IVB族金属原子との配位能は、前記の基A、D、E、F、YおよびZのそれぞれよりも低い。また、それらの基と前記第IVB族金属原子と形成した配位を取り替えないことを特徴とする。

【0074】

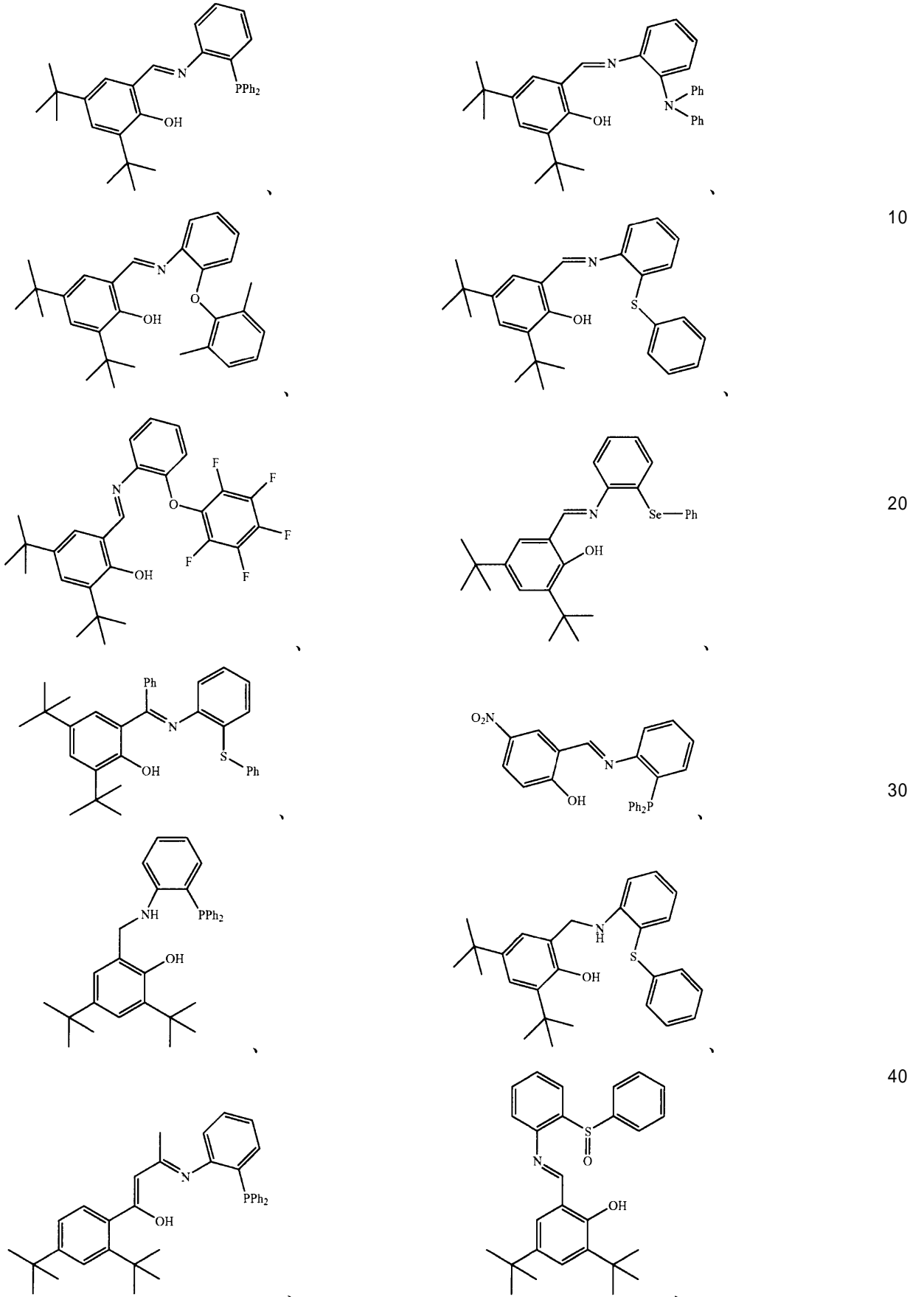
本発明において、前記ケイ素含有基は、 $-SiR^{42}R^{43}R^{44}$ 又は $-T-SiR^{45}$ からなる群から選ばれる基であり、前記ゲルマニウム含有基は、 $-GeR^{46}R^{47}R^{48}$ 又は $-T-GeR^{49}$ からなる群から選ばれる基であり、前記スズ含有基は、 $-SnR^{50}R^{51}R^{52}$ 、 $-T-SnR^{53}$ 又は $-T-Sn(O)R^{54}$ からなる群から選ばれる基であり、前記 $R^{42} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立して水素、前記 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基、前記置換 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基又は前記不活性な官能基からなる群から選ばれる基である（ここで、これらの基は同じであってもよいし、また互いに異なってもよく、隣接する基は互いに結合しまたは環を形成していてもよい。）。また、基Tが前記規定と同じである。

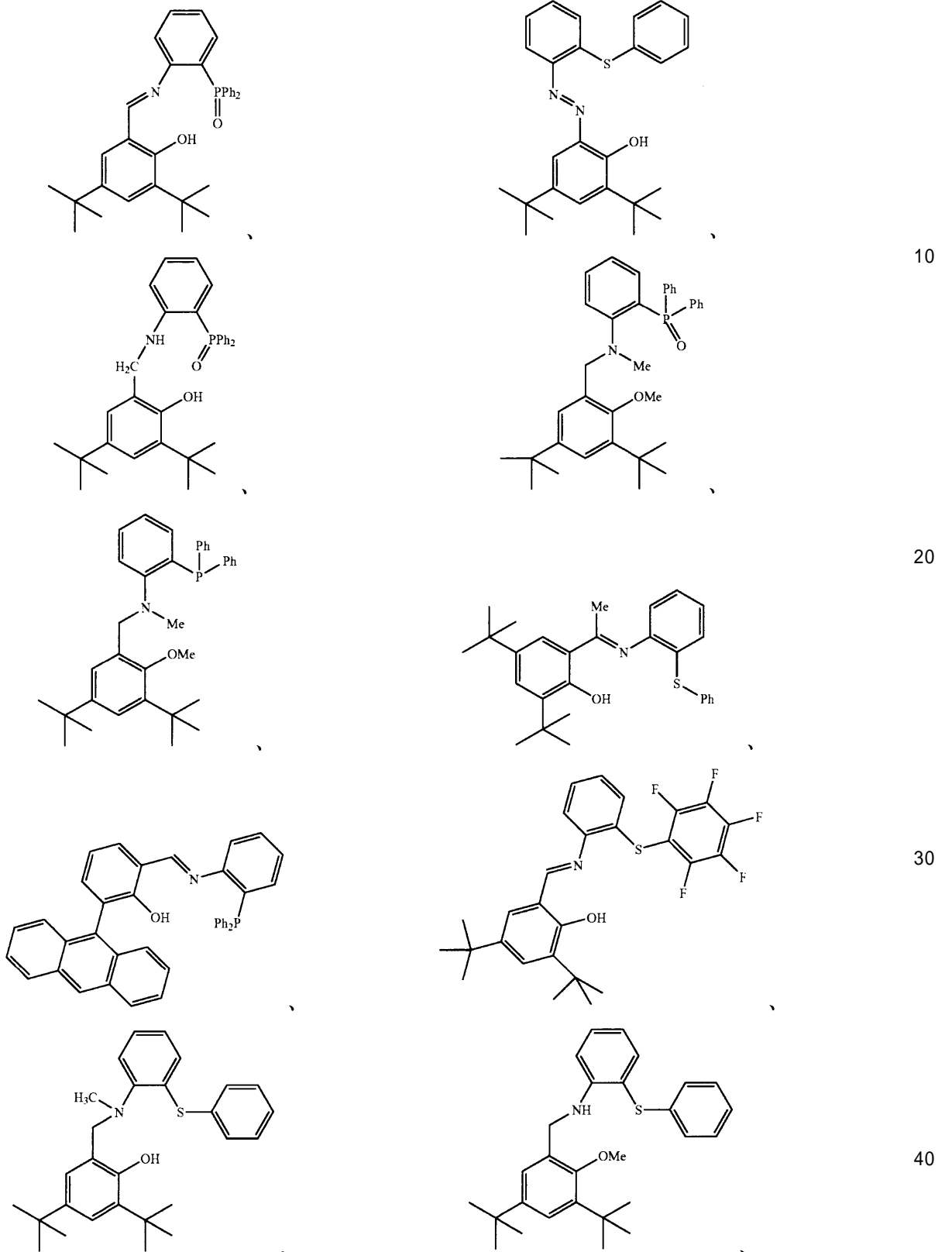
30

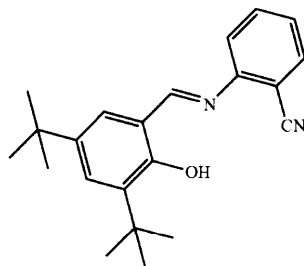
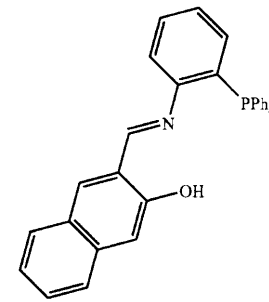
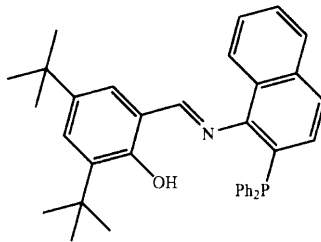
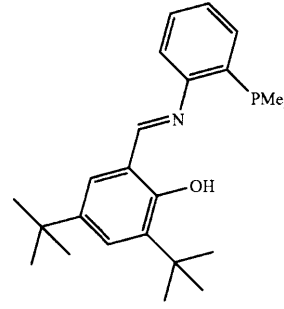
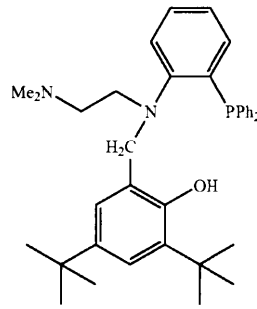
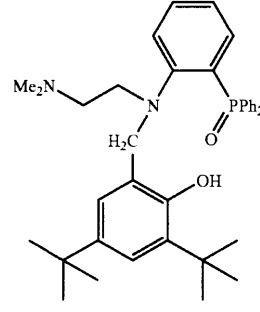
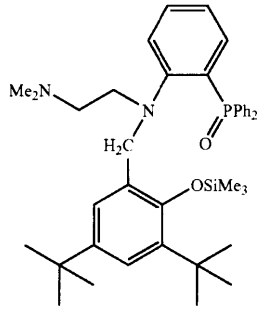
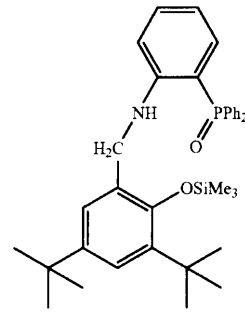
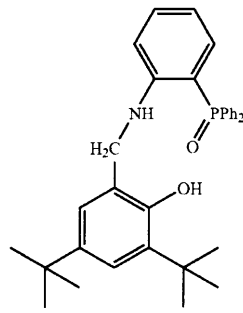
【0075】

前記非メタロセン配位子としては、次の化合物が例示される。

【化 2 1】







及び

10

20

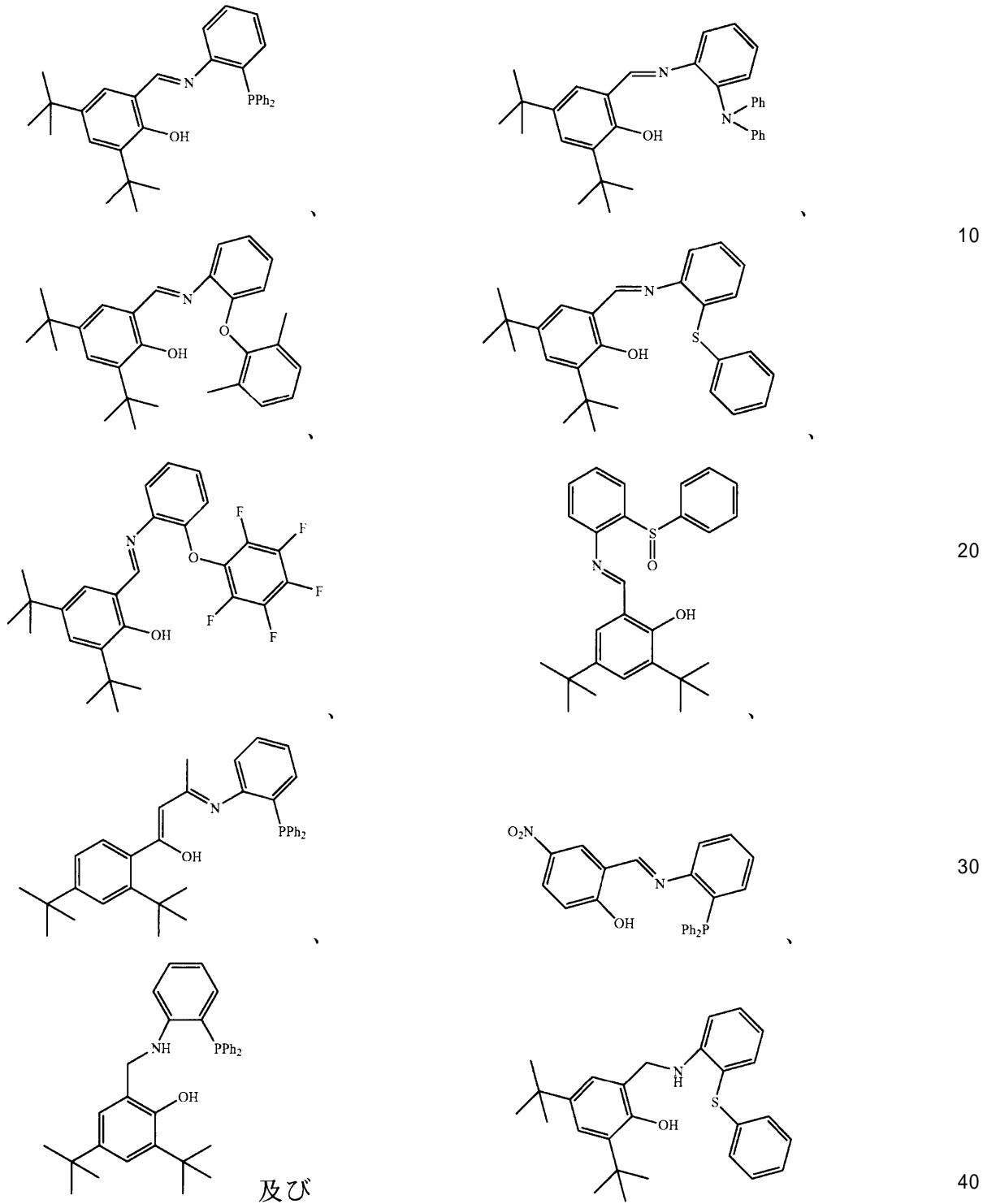
30

40

【 0 0 7 6 】

より好ましくは、前記非メタロセン配位子は、次の化合物の群からなる群から選ばれる。

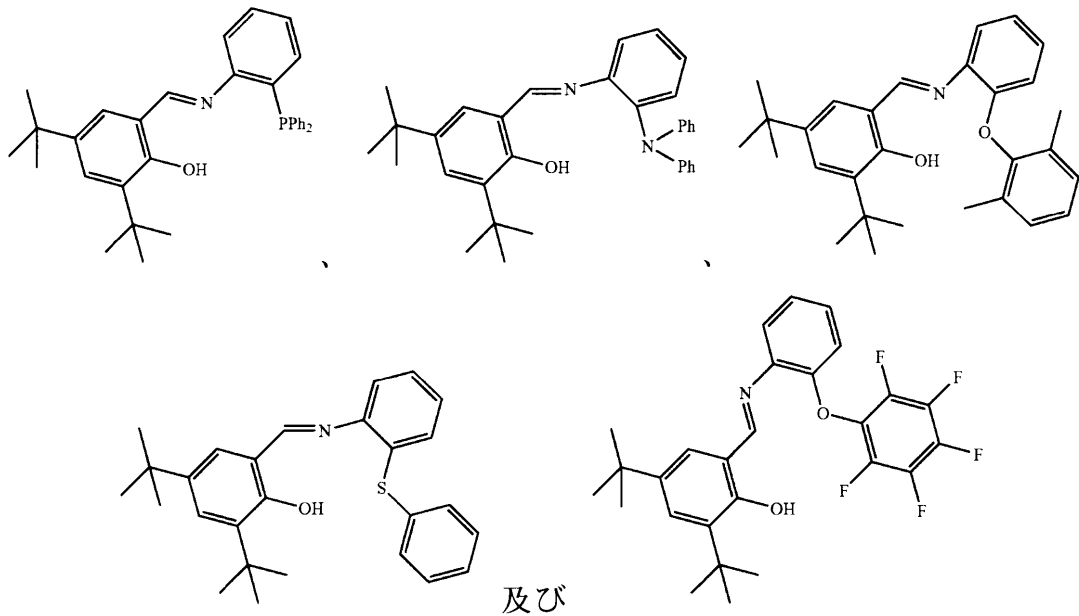
【化 2 2】



【0077】

より好ましくは、前記非メタロセン配位子は、次の化合物の群からなる群から選ばれる。

【化23】



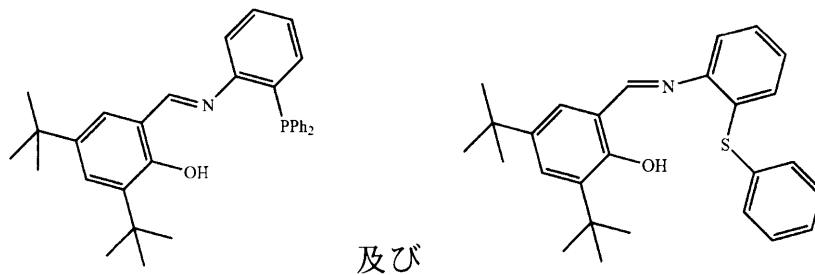
10

【0078】

最も好ましくは、前記非メタロセン配位子は、次の化合物の群からなる群から選ばれる。

20

【化24】



30

【0079】

これらの非メタロセン配位子は、単独でも、または任意の割合で2種以上を併用してもよい。

【0080】

本発明により、前記非メタロセン配位子は、本分野で電子供与体化合物としてよく使用されるジエテル化合物ではない。

【0081】

前記非メタロセン配位子は、当業者が周知される任意の方法で製造される。その製造方法の詳細については、例えば、国際公開W003/010207号ならびに中国特許第ZL01126323.7号及び第ZL02110844.7号などを参照して、これらの文献は本明細書の一部をなすものとしてここに引用する。

40

【0082】

本発明の第一実施態様ないし第二実施態様により、多孔質担体と前記マグネシウム化合物の溶液とを混合させて、混合スラリーが得られる。

【0083】

本発明により、前記多孔質担体と前記マグネシウム化合物の溶液の混合プロセスは、通常の方法で行われてもよく、特に制限されない。例えば、常温から前記マグネシウム化合物の溶液を製造する時にかかる温度までの範囲の温度にて、前記マグネシウム化合物の溶

50

液に前記多孔質担体を量り加え、又は前記多孔質担体に前記マグネシウム化合物の溶液を量り加えて、0.1 - 8時間、好ましくは0.5 - 4時間、最も好ましくは1 - 2時間混合することが例示される。必要であれば、攪拌手段を使用することができる。

【0084】

本発明により、前記多孔質担体の使用量としては、前記マグネシウム化合物（前記マグネシウム化合物の溶液に含まれるマグネシウム化合物の固体に基づいて）の前記多孔質担体に対する質量比が1対0.1 - 20、好ましくは1対0.5 - 10、より好ましくは1対1 - 5となる。

【0085】

こうして得られた混合スラリーは、スラリー状の混合系である。必ず必要ではないが、この系の均一性を確保するため、製造された後で、この混合スラリーをシールして所定の時間（2 - 48時間、好ましくは4 - 24時間、より好ましくは6 - 18時間）静置することが好ましい。

【0086】

以下、前記多孔質担体を具体的に説明する。

【0087】

本発明により、前記多孔質担体として、本分野で担持型触媒を製造する時に担体としてよく使用される有機又は無機多孔質固体が例示される。

【0088】

具体的に、当該有機多孔質固体として、オレフィン単独重合体または共重合体、ポリビニルアルコールまたはその共重合体、シクロデキストリン、ポリエステルまたはコポリエステル、ポリアミドまたはコポリアミド、塩化ビニル単独重合体または共重合体、アクリレート単独重合体または共重合体、メタクリレート単独重合体または共重合体、及びスチレン単独重合体または共重合体など、ならびにこれらの単独重合体または共重合体が部分的に架橋されたものが例示される。部分的に架橋されたスチレン重合体（例えば、架橋度が2%以上100%未満であるもの）が好ましい。

【0089】

本発明により、当該有機多孔質固体の表面上には、ヒドロキシ基、一級アミノ基、二級アミノ基、スルホン酸基、カルボキシ基、アミド基、N - モノ置換アミド基、スルホンアミド基、N - モノ置換スルホンアミド基、メルカプト基、イミド基、及びヒドラジド基から選択される少なくとも1種の活性官能基を有することが好ましい。カルボキシ基及びヒドロキシ基がより好適である。

【0090】

本発明により、使用の前に、前記有機多孔質固体を熱活性化することが好ましい。この熱活性化は、当業者に周知である方法で行われてもよい。例えば、不活性ガス雰囲気または減圧下で、前記有機多孔質固体を加熱することが例示される。ここでいう不活性ガス雰囲気とは、前記有機多孔質固体と反応しうる成分を極めて少量含有する又は含有していない雰囲気を意味する。この不活性ガス雰囲気としては、N₂または希ガスの雰囲気が例示され、N₂の雰囲気が好ましい。有機多孔質固体は熱に弱いので、当該熱活性化は、前記有機多孔質固体それ自体の構造及び基礎組成を破壊させないことを前提とする。通常、当該熱活性化にかかる温度は、50 - 400、好ましくは100 - 250 であるが、当該熱活性化が要する時間は、1 ~ 24時間、好ましくは2 ~ 12時間である。前記有機多孔質固体が熱活性化後に不活性ガス雰囲気下で正圧で保存される必要があることは当業者に周知である。

【0091】

当該無機多孔質固体として、元素周期表において第IIA族、第IIIA族、第IVA族または第IVB族からなる群から選ばれる金属元素の耐火性酸化物（例えば、シリコンダイオキシド（シリカ又はシリカゲルとも呼ばれる）、アルミナ、マグネシア、酸化チタン、ジルコニア又はトリウムオキシドなどが例示される。）またはこれらの金属元素の任意の耐火性複合酸化物（例えば、シリカ・アルミナ、マグネシア・アルミナ、シリカ・チタニア、チ

10

20

30

40

50

タニア・マグネシア及びチタニア・アルミナなどが例示される。)、クレイ、モレキュラーシーブ(ZSM-5及びMCM-41が例示される。)、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト及びケイソウ土などが例示される。当該無機多孔質固体として、さらに、気体状金属ハロゲン化物または気体状ケイ素化合物を高温下で加水分解することによって調製された酸化物(四塩化ケイ素を高温で加水分解することによって調製されたシリカが例示される。)、又は三塩化アルミニウムを高温下で加水分解することによって調製されたアルミナなどが例示される。

【0092】

当該無機多孔質固体として、シリカ、アルミナ、マグネシア、シリカ・アルミナ、マグネシア・アルミナ、チタニア・シリカ、酸化チタン、モレキュラーシーブ及びモンモリロナイトなどが好ましい。より好ましくはシリカである。

10

【0093】

本発明により、適当なシリカは、通常の方法で調製されたものでもよいし、また任意の市販されているものでもよい。例えば、Grace社のGrace 955、Grace 948、Grace SP9-351、Grace SP9-485、Grace SP9-10046、Davison Syloid 245及びAerosil 812、Ineos社のES70、ES70X、ES70Y、ES70W、ES757、EP10X及びEP11、ならびにPQ社のCS-2133及びMS-3040が例示される。

【0094】

本発明により、当該無機多孔質固体の表面上には、ヒドロキシル基などの活性官能基を有することが好ましい。

20

【0095】

本発明により、使用の前に、前記無機多孔質固体を熱活性化することが好ましい。この熱活性化は、当業者に周知である方法で行われてもよい。例えば、不活性ガス雰囲気または減圧下で、前記無機多孔質固体を加熱することが例示される。ここでいう不活性ガス雰囲気とは、前記無機多孔質固体と反応しうる成分を極めて少量含有する又は含有していない雰囲気を意味する。この不活性ガス雰囲気としては、N₂または希ガスの雰囲気が例示され、N₂の雰囲気が好ましい。通常、当該熱活性化にかかる温度は、200 - 800、好ましくは400 - 700、より好ましくは400 - 650であるが、当該熱活性化が要する時間は、0.5 ~ 24時間、好ましくは2 ~ 12時間、より好ましくは4 ~ 8時間である。当該無機多孔質固体が熱活性化後に不活性ガス雰囲気下で正圧で保存される必要があることは当業者に周知である。

30

【0096】

本発明により、前記多孔質担体の表面積については、特に制限されないが、好ましくは、10 ~ 1000 m² / g (BET法による測定)、より好ましくは、100 ~ 600 m² / g (BET法による測定)である。前記多孔質担体の細孔容積(窒素吸着法による測定)は、好ましくは0.1 ~ 4 cm³ / g、より好ましくは0.2 ~ 2 cm³ / gである。前記多孔質担体の平均粒子径(レーザ粒子径分析器による測定)は、好ましくは1 ~ 500 μm、より好ましくは1 ~ 100 μmである。

【0097】

本発明により、前記多孔質担体は、細粉状、粒状、球状、凝結体等の任意の形状にすることができる。

40

【0098】

本発明の第一実施態様により、前記混合スラリーを直接乾燥して、又は濾過・洗浄してから乾燥して、流動性が優れた固体生成物(即ち、本発明の複合担体)が得られる。ここで、直接乾燥が好ましい。

【0099】

本発明の第一実施態様により、前記混合スラリーを直接乾燥する時に、当該直接乾燥は、当業者に周知である方法で行われてもよい。例えば、不活性ガス雰囲気下での乾燥、真空雰囲気下での乾燥又は真空雰囲気下での加熱乾燥などが例示される。ここで、真空雰囲気下での加熱乾燥が好ましい。当該乾燥は、通常、当該混合スラリーにおける溶媒の沸点

50

よりも5 - 15 低い温度（通常は30 - 160 、好ましくは60 - 130 ）で行われ、乾燥の継続時間は、通常、2 - 24時間であるが、これに制限されない。

【0100】

本発明の第一実施態様により、前記混合スラリーを濾過・洗浄・乾燥する時に、濾過・洗浄・乾燥の方法については、特に制限されないが、場合によると、当業者に周知である方法で行われてもよい。必要であれば、当該洗浄は、通常、1 - 6回、好ましくは2 - 3回行われる。ここで、洗浄のための溶媒は、好ましくは前記混合スラリーにおける溶媒と同じであるが、異なってもよい。当該乾燥は、公知の方法で行われるが、前記の直接乾燥の場合と同じようにすることが好ましい。

【0101】

また、本発明の第二実施態様により、前記混合スラリーに沈殿剤を量り加えて、固体物質（固体生成物）が当該混合スラリーから沈殿して析出させることにより、本発明の複合担体が得られる。

【0102】

或いは、本発明の第四実施態様により、前記マグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を量り加えて、固体物質（固体生成物）が当該マグネシウム化合物の溶液から沈殿して析出させることにより、本発明の修飾担体が得られる。

【0103】

以下、当該沈殿剤を具体的に説明する。

【0104】

本発明により、用語“沈殿剤”とは、本分野で周知されるように、溶液における溶質（例えば、前記のマグネシウム化合物）の溶解度を低くさせることによって、当該溶質が当該溶液から固体として析出させる化学的不活性な液体を意味する。

【0105】

本発明により、前記沈殿剤として、前記マグネシウム化合物に対して貧溶媒であり、および前記マグネシウム化合物を溶解するための前記溶媒に対して良溶媒である溶媒が例示され、例えば、アルカン、環式アルカン、ハロゲン化アルカンおよびハロゲン化環式アルカンがさらに例示される。

【0106】

前記アルカンとして、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン及びデカンなどが例示されるが、ヘキサン、ヘプタン及びデカンが好ましく、ヘキサンが最も好ましい。

【0107】

前記環式アルカンとして、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロヘプタン、シクロデカン及びシクロノナンなどが例示されるが、シクロヘキサンが最も好ましい。

【0108】

前記ハロゲン化アルカンとして、ジクロロメタン、ジクロロヘキサン、ジクロロヘプタン、トリクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロブタン、ジプロモメタン、ジプロモエタン、ジプロモヘプタン、トリプロモメタン、トリプロモエタン及びトリプロモブタンなどが例示される。

【0109】

前記ハロゲン化環式アルカンとして、塩素化シクロヘキサン、塩素化シクロペンタン、塩素化シクロヘプタン、塩素化シクロデカン、塩素化シクロノナン、塩素化シクロオクタン、臭素化シクロヘキサン、臭素化シクロペンタン、臭素化シクロヘプタン、臭素化シクロデカン、臭素化シクロノナン及び臭素化シクロオクタンなどが例示される。

【0110】

これらの沈殿剤は、単独でも、または任意の割合で2種以上を併用してもよい。

【0111】

沈殿剤は、一括添加されてもよいし、滴下添加されてもよい。一括添加されることが好ましい。この沈殿プロセスにおいて、当該混合スラリー又は当該マグネシウム化合物の溶

10

20

30

40

50

液の全体への沈殿剤の分散を促進し、ならびに、最終的に固体の沈殿を容易にするために、攪拌手段を使用することができる。攪拌手段はいずれの形態であってもよく、例えば、攪拌パドルなどであってもよく、その回転速度は通常10～1000rpmであってもよい。

【0112】

前記沈殿剤の使用量としては、特に制限されないが、前記沈殿剤の前記溶媒（マグネシウム化合物を溶解するための溶媒）に対する体積比が1対0.2-5、好ましくは1対0.5-2、より好ましくは1対0.8-1.5となる。

【0113】

前記沈殿剤の温度について、特に制限されないが、通常、常温が好ましい。また、前記の沈殿プロセスは、通常、常温で行われることが好ましい。

完全に沈殿させた後で、得られた固体生成物を濾過、洗浄および乾燥する。上述した濾過、洗浄および乾燥については特に制限されなく、場合によると、本分野でよく使用されるものが採用される。

【0114】

必要であれば、当該洗浄は、通常、1-6回、好ましくは2-3回行われる。ここで、洗浄のための溶媒は、好ましくは前記沈殿剤と同じであるが、異なってもよい。

【0115】

上述した乾燥は、当業者に周知である方法で行われてもよい。例えば、不活性ガス雰囲気下での乾燥、真空雰囲気下での乾燥又は真空雰囲気下での加熱乾燥が例示される。不活性ガス雰囲気下での乾燥又は真空雰囲気下での加熱乾燥が好ましい。真空雰囲気下での加熱乾燥が最も好ましい。

【0116】

当該乾燥の温度範囲は、通常、常温から100℃までであり、また乾燥の継続時間は、乾燥中の材料の質量がもう減量しないまでである。例えば、テトラヒドロフランが前記のマグネシウム化合物を溶解するための溶媒として使用されるときに、通常、約80℃の乾燥温度で、真空雰囲気下で2-12時間乾燥してもよいし、またトルエンが前記のマグネシウム化合物を溶解するための溶媒として使用されるときに、通常、約100℃の乾燥温度で、真空雰囲気下で4-24時間乾燥してもよい。

【0117】

また、本発明の第三実施態様により、前記マグネシウム化合物の溶液を直接乾燥して、流動性が優れた固体生成物（修飾担体）が得られる。

【0118】

当該直接乾燥は、当業者に周知である方法で行われてもよい。例えば、不活性ガス雰囲気下での乾燥、真空雰囲気下での乾燥又は真空雰囲気下での加熱乾燥などが例示される。真空雰囲気下での加熱乾燥が好ましい。当該乾燥は、通常、当該マグネシウム化合物の溶液における溶媒の沸点より5-15℃低い温度（通常は30-160℃、好ましくは60-130℃）で行われる。また、乾燥の継続時間は、通常、2-24時間であるが、これに制限されない。

【0119】

次に、本発明の第一実施態様ないし第四実施態様により、前記複合担体又は前記修飾担体を、第IVB族金属化合物の群から選ばれる化学的処理剤で化学的処理して、本発明の担持型非メタロセン触媒が得られる。

【0120】

本発明によれば、前記複合担体又は前記修飾担体を、化学的処理剤によって化学的処理することによって、前記化学的処理剤と、前記複合担体又は前記修飾担体に含まれた非メタロセン配位子と反応させて、担体上で非メタロセン錯体をin-situにて生じさせ（以下、in-situ担持化反応と称する）、それによって本発明の担持型非メタロセン触媒が得られる。

【0121】

以下、当該化学的処理剤を具体的に説明する。

【0122】

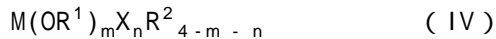
本発明により、第IVB族金属化合物が前記化学的処理剤に使用される。

【0123】

当該第IVB族金属化合物として、第IVB族金属ハロゲン化物、第IVB族金属アルキレート、第IVB族金属アルコキシレート、第IVB族金属アルキルハロゲン化物および第IVB族金属アルコキシハロゲン化物が例示される。

【0124】

前記の第IVB族金属ハロゲン化物、第IVB族金属アルキレート、第IVB族金属アルコキシレート、第IVB族金属アルキルハロゲン化物および第IVB族金属アルコキシハロゲン化物として、例えば、次の一般式(IV)：



[式中、

mは、0、1、2、3もしくは4である。

nは、0、1、2、3もしくは4である。

Mは、元素周期表において第IVB族金属であり、例えばチタン、ジルコニウム及びハフニウムなどが例示される。

Xは、ハロゲン原子、例えばF、Cl、BrおよびIなどである。

R¹およびR²は、それぞれ独立してC₁-C₁₀アルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチル等の群から選ばれ、R¹およびR²は同じであってもよいし、互いに異なってもよい。]

で示される化合物が例示される。

【0125】

具体的には、前記第IVB族金属ハロゲン化物として、例えば、チタンテトラフルオリド(TiF₄)、チタンテトラクロリド(TiCl₄)、チタンテトラブロミド(TiBr₄)、チタンテトラアイオダイド(TiI₄)、ジルコニウムテトラフルオリド(ZrF₄)、ジルコニウムテトラクロリド(ZrCl₄)、ジルコニウムテトラブロミド(ZrBr₄)、ジルコニウムテトラアイオダイド(ZrI₄)、ハフニウムテトラフルオリド(HfF₄)、ハフニウムテトラクロリド(HfCl₄)、ハフニウムテトラブロミド(HfBr₄)、ハフニウムテトラアイオダイド(HfI₄)が例示される。

【0126】

前記第IVB族金属アルキレートとして、例えば、テトラメチルチタン(Ti(CH₃)₄)、テトラエチルチタン(Ti(CH₃CH₂)₄)、テトライソブチルチタン(Ti(i-C₄H₉)₄)、テトラn-ブチルチタン(Ti(C₄H₉)₄)、トリエチルメチルチタン(Ti(CH₃)(CH₃CH₂)₃)、ジエチルジメチルチタン(Ti(CH₃)₂(CH₃CH₂)₂)、トリメチルエチルチタン(Ti(CH₃)₃(CH₃CH₂))、トリイソブチルメチルチタン(Ti(CH₃)(i-C₄H₉)₃)、ジイソブチルジメチルチタン(Ti(CH₃)₂(i-C₄H₉)₂)、トリメチルイソブチルチタン(Ti(CH₃)₃(i-C₄H₉))、トリイソブチルエチルチタン(Ti(CH₃CH₂)(i-C₄H₉)₃)、ジイソブチルジエチルチタン(Ti(CH₃CH₂)₂(i-C₄H₉)₂)、トリエチルイソブチルチタン(Ti(CH₃CH₂)₃(i-C₄H₉))、トリn-ブチルメチルチタン(Ti(CH₃)(C₄H₉)₃)、ジn-ブチルジメチルチタン(Ti(CH₃)₂(C₄H₉)₂)、トリメチルn-ブチルチタン(Ti(CH₃)₃(C₄H₉))、トリn-ブチルメチルチタン(Ti(CH₃CH₂)(C₄H₉)₃)、ジn-ブチルジエチルチタン(Ti(CH₃CH₂)₂(C₄H₉)₂)、トリエチルn-ブチルチタン(Ti(CH₃CH₂)₃(C₄H₉))など、

テトラメチルジルコニウム(Zr(CH₃)₄)、テトラエチルジルコニウム(Zr(CH₃CH₂)₄)、テトライソブチルジルコニウム(Zr(i-C₄H₉)₄)、テトラn-ブチルジルコニウム(Zr(C₄H₉)₄)、トリエチルメチルジルコニウム(Zr(CH₃)(CH₃CH₂)₃)、ジエチルジメチルジルコニウム(Zr(CH₃)₂(CH₃CH₂)₂)、トリメチルエチルジルコニウム(Zr(CH₃)₃(CH₃CH₂))、トリイソブチルメチルジルコニウム(Zr(CH₃)(i-C₄H₉)₃)、ジイソブチルジメチルジルコニウム(Zr(CH₃)₂(i-C₄H₉)₂)、トリメチルイソブチルジルコニウム(Zr(CH₃)₃(i-C₄H₉))、トリイソブチルエチルジルコニウム(Zr(CH₃CH₂)(i-C₄H₉)₃)、ジイソブチルジエチ

10

20

30

40

50

ルジルコニウム ($Zr(CH_3CH_2)_2(i-C_4H_9)_2$)、トリエチルイソブチルジルコニウム ($Zr(CH_3CH_2)_3(i-C_4H_9)$)、トリ*n*-ブチルメチルジルコニウム ($Zr(CH_3)(C_4H_9)_3$)、ジ*n*-ブチルジメチルジルコニウム ($Zr(CH_3)_2(C_4H_9)_2$)、トリメチル*n*-ブチルジルコニウム ($Zr(CH_3)_3(C_4H_9)$)、トリ*n*-ブチルメチルジルコニウム ($Zr(CH_3CH_2)(C_4H_9)_3$)、ジ*n*-ブチルジエチルジルコニウム ($Zr(CH_3CH_2)_2(C_4H_9)_2$)、トリエチル*n*-ブチルジルコニウム ($Zr(CH_3CH_2)_3(C_4H_9)$) など、

テトラメチルハフニウム ($Hf(CH_3)_4$)、テトラエチルハフニウム ($Hf(CH_3CH_2)_4$)、テト라이ソブチルハフニウム ($Hf(i-C_4H_9)_4$)、テトラ*n*-ブチルハフニウム ($Hf(C_4H_9)_4$)、トリエチルメチルハフニウム ($Hf(CH_3)(CH_3CH_2)_3$)、ジエチルジメチルハフニウム ($Hf(C_2H_5)_2(CH_3CH_2)_2$)、トリメチルエチルハフニウム ($Hf(CH_3)_3(CH_3CH_2)$)、トリエチルメチルハフニウム ($Hf(CH_3)(i-C_4H_9)_3$)、ジイソブチルジメチルハフニウム ($Hf(CH_3)_2(i-C_4H_9)_2$)、トリメチルイソブチルハフニウム ($Hf(CH_3)_3(i-C_4H_9)$)、トリエチルエチルハフニウム ($Hf(CH_3CH_2)(i-C_4H_9)_3$)、ジイソブチルジエチルハフニウム ($Hf(CH_3CH_2)_2(i-C_4H_9)_2$)、トリエチルイソブチルハフニウム ($Hf(CH_3CH_2)_3(i-C_4H_9)$)、トリ*n*-ブチルメチルハフニウム ($Hf(CH_3)(C_4H_9)_3$)、ジ*n*-ブチルジメチルハフニウム ($Hf(CH_3)_2(C_4H_9)_2$)、トリメチル*n*-ブチルハフニウム ($Hf(CH_3)_3(C_4H_9)$)、トリ*n*-ブチルメチルハフニウム ($Hf(CH_3CH_2)(C_4H_9)_3$)、ジ*n*-ブチルジエチルハフニウム ($Hf(CH_3CH_2)_2(C_4H_9)_2$)、トリエチル*n*-ブチルハフニウム ($Hf(CH_3CH_2)_3(C_4H_9)$) などが例示される。

【 0 1 2 7 】

前記第IVB族金属アルコキシレートとして、例えば、テトラメトキシチタン ($Ti(OCH_3)_4$)、テトラエトキシチタン ($Ti(OCH_2CH_3)_4$)、テト라이ソプトキシチタン ($Ti(i-OC_4H_9)_4$)、テトラ*n*-プトキシチタン ($Ti(OC_4H_9)_4$)、トリエトキシメトキシチタン ($Ti(OCH_3)(OCH_2CH_3)_3$)、ジエトキシジメトキシチタン ($Ti(OCH_3)_2(OCH_2CH_3)_2$)、トリメトキシエトキシチタン ($Ti(OCH_3)_3(OCH_2CH_3)$)、トリエトキシメトキシチタン ($Ti(OCH_3)(i-OC_4H_9)_3$)、ジイソプトキシジメトキシチタン ($Ti(OCH_3)_2(i-OC_4H_9)_2$)、トリメトキシイソプトキシチタン ($Ti(OCH_3)_3(i-OC_4H_9)$)、トリエトキシエトキシチタン ($Ti(OCH_2CH_3)(i-OC_4H_9)_3$)、ジイソプトキシジエトキシチタン ($Ti(OCH_2CH_3)_2(i-OC_4H_9)_2$)、トリエトキシイソプトキシチタン ($Ti(OCH_2CH_3)_3(i-OC_4H_9)$)、トリ*n*-プトキシメトキシチタン ($Ti(OCH_3)(OC_4H_9)_3$)、ジ*n*-プトキシジメトキシチタン ($Ti(OCH_3)_2(OC_4H_9)_2$)、トリメトキシ*n*-プトキシチタン ($Ti(OCH_3)_3(OC_4H_9)$)、トリ*n*-プトキシメトキシチタン ($Ti(OCH_3CH_2)(OC_4H_9)_3$)、ジ*n*-プトキシジエトキシチタン ($Ti(OCH_2CH_3)_2(OC_4H_9)_2$)、トリエトキシ*n*-プトキシチタン ($Ti(OCH_2CH_3)_3(OC_4H_9)$) など、

テトラメトキシジルコニウム ($Zr(OCH_3)_4$)、テトラエトキシジルコニウム ($Zr(OCH_2CH_3)_4$)、テト라이ソプトキシジルコニウム ($Zr(i-OC_4H_9)_4$)、テトラ*n*-プトキシジルコニウム ($Zr(OC_4H_9)_4$)、トリエトキシメトキシジルコニウム ($Zr(OCH_3)(OCH_2CH_3)_3$)、ジエトキシジメトキシジルコニウム ($Zr(OCH_3)_2(OCH_2CH_3)_2$)、トリメトキシエトキシジルコニウム ($Zr(OCH_3)_3(OCH_2CH_3)$)、トリエトキシメトキシジルコニウム ($Zr(OCH_3)(i-OC_4H_9)_3$)、ジイソプトキシジメトキシジルコニウム ($Zr(OCH_3)_2(i-OC_4H_9)_2$)、トリメトキシイソプトキシジルコニウム ($Zr(OCH_3)_3(i-C_4H_9)$)、トリエトキシエトキシジルコニウム ($Zr(OCH_2CH_3)(i-OC_4H_9)_3$)、ジイソプトキシジエトキシジルコニウム ($Zr(OCH_2CH_3)_2(i-OC_4H_9)_2$)、トリエトキシイソプトキシジルコニウム ($Zr(OCH_2CH_3)_3(i-OC_4H_9)$)、トリ*n*-プトキシメトキシジルコニウム ($Zr(OCH_3)(OC_4H_9)_3$)、ジ*n*-プトキシジメトキシジルコニウム ($Zr(OCH_3)_2(OC_4H_9)_2$)、トリメトキシ*n*-プトキシジルコニウム ($Zr(OCH_3)_3(OC_4H_9)$)、トリ*n*-プトキシメトキシジルコニウム ($Zr(OCH_2CH_3)(OC_4H_9)_3$)、ジ*n*-プトキシジエトキシジルコニウム ($Zr(OCH_2CH_3)_2(OC_4H_9)_2$)、トリエトキシ*n*-プトキシジルコニウム ($Zr(OCH_2CH_3)_3(OC_4H_9)$) など、

テトラメトキシハフニウム ($Hf(OCH_3)_4$)、テトラエトキシハフニウム ($Hf(OCH_2CH_3)_4$)、テト라이ソプトキシハフニウム ($Hf(i-OC_4H_9)_4$)、テトラ*n*-プトキシハフニウム ($Hf(OC_4H_9)_4$)、トリエトキシメトキシハフニウム ($Hf(OCH_3)(OCH_2CH_3)_3$)、ジエトキシジメトキシハフニウム ($Hf(OCH_3)_2(OCH_2CH_3)_2$)、トリメトキシエトキシハフニウム ($Hf(OCH_3)_3$)

10

20

30

40

50

)₃(OCH₃CH₂)₃)、トリイソブトキシメトキシハフニウム (Hf(OCH₃)(i-OC₄H₉)₃)、ジイソブトキシジメトキシハフニウム (Hf(OCH₃)₂(i-OC₄H₉)₂)、トリメトキシイソブトキシハフニウム (Hf(OCH₃)₃(i-OC₄H₉))、トリイソブトキシエトキシハフニウム (Hf(OCH₃CH₂)(i-OC₄H₉)₃)、ジイソブトキシジエトキシハフニウム (Hf(OCH₃CH₂)₂(i-OC₄H₉)₂)、トリエトキシイソブトキシハフニウム (Hf(OCH₃CH₂)₃(i-C₄H₉))、トリn-ブトキシメトキシハフニウム (Hf(OCH₃)(OC₄H₉)₃)、ジn-ブトキシジメトキシハフニウム (Hf(OCH₃)₂(OC₄H₉)₂)、トリメトキシn-ブトキシハフニウム (Hf(OCH₃)₃(OC₄H₉))、トリn-ブトキシメトキシハフニウム (Hf(OCH₃CH₂)(OC₄H₉)₃)、ジn-ブトキシジエトキシハフニウム (Hf(OCH₃CH₂)₂(OC₄H₉)₂)、トリエトキシn-ブトキシハフニウム (Hf(OCH₃CH₂)₃(OC₄H₉))などが例示される。

10

【0128】

前記第IVB族金属アルキルハロゲン化物として、例えば、トリメチルクロロチタン (TiCl(CH₃)₃)、トリエチルクロロチタン (TiCl(CH₃CH₂)₃)、トリイソブチルクロロチタン (TiCl(i-C₄H₉)₃)、トリn-ブチルクロロチタン (TiCl(C₄H₉)₃)、ジメチルジクロロチタン (TiCl₂(CH₃)₂)、ジエチルジクロロチタン (TiCl₂(CH₃CH₂)₂)、ジイソブチルジクロロチタン (TiCl₂(i-C₄H₉)₂)、トリn-ブチルクロロチタン (TiCl(C₄H₉)₃)、メチルトリクロロチタン (Ti(CH₃)Cl₃)、エチルトリクロロチタン (Ti(CH₃CH₂)Cl₃)、イソブチルトリクロロチタン (Ti(i-C₄H₉)Cl₃)、n-ブチルトリクロロチタン (Ti(C₄H₉)Cl₃)、

トリメチルブロモチタン (TiBr(CH₃)₃)、トリエチルブロモチタン (TiBr(CH₃CH₂)₃)、トリイソブチルブロモチタン (TiBr(i-C₄H₉)₃)、トリn-ブチルブロモチタン (TiBr(C₄H₉)₃)、ジメチルジブロモチタン (TiBr₂(CH₃)₂)、ジエチルジブロモチタン (TiBr₂(CH₃CH₂)₂)、ジイソブチルジブロモチタン (TiBr₂(i-C₄H₉)₂)、トリn-ブチルブロモチタン (TiBr(C₄H₉)₃)、メチルトリブロモチタン (Ti(CH₃)Br₃)、エチルトリブロモチタン (Ti(CH₃CH₂)Br₃)、イソブチルトリブロモチタン (Ti(i-C₄H₉)Br₃)、n-ブチルトリブロモチタン (Ti(C₄H₉)Br₃)、

20

トリメチルクロロジルコニウム (ZrCl(CH₃)₃)、トリエチルクロロジルコニウム (ZrCl(CH₃CH₂)₃)、トリイソブチルクロロジルコニウム (ZrCl(i-C₄H₉)₃)、トリn-ブチルクロロジルコニウム (ZrCl(C₄H₉)₃)、ジメチルジクロロジルコニウム (ZrCl₂(CH₃)₂)、ジエチルジクロロジルコニウム (ZrCl₂(CH₃CH₂)₂)、ジイソブチルジクロロジルコニウム (ZrCl₂(i-C₄H₉)₂)、トリn-ブチルクロロジルコニウム (ZrCl(C₄H₉)₃)、メチルトリクロロジルコニウム (Zr(CH₃)Cl₃)、エチルトリクロロジルコニウム (Zr(CH₃CH₂)Cl₃)、イソブチルトリクロロジルコニウム (Zr(i-C₄H₉)Cl₃)、n-ブチルトリクロロジルコニウム (Zr(C₄H₉)Cl₃)、

30

トリメチルブロモジルコニウム (ZrBr(CH₃)₃)、トリエチルブロモジルコニウム (ZrBr(CH₃CH₂)₃)、トリイソブチルブロモジルコニウム (ZrBr(i-C₄H₉)₃)、トリn-ブチルブロモジルコニウム (ZrBr(C₄H₉)₃)、ジメチルジブロモジルコニウム (ZrBr₂(CH₃)₂)、ジエチルジブロモジルコニウム (ZrBr₂(CH₃CH₂)₂)、ジイソブチルジブロモジルコニウム (ZrBr₂(i-C₄H₉)₂)、トリn-ブチルブロモジルコニウム (ZrBr(C₄H₉)₃)、メチルトリブロモジルコニウム (Zr(CH₃)Br₃)、エチルトリブロモジルコニウム (Zr(CH₃CH₂)Br₃)、イソブチルトリブロモジルコニウム (Zr(i-C₄H₉)Br₃)、n-ブチルトリブロモジルコニウム (Zr(C₄H₉)Br₃)、

40

トリメチルクロロハフニウム (HfCl(CH₃)₃)、トリエチルクロロハフニウム (HfCl(CH₃CH₂)₃)、トリイソブチルクロロハフニウム (HfCl(i-C₄H₉)₃)、トリn-ブチルクロロハフニウム (HfCl(C₄H₉)₃)、ジメチルジクロロハフニウム (HfCl₂(CH₃)₂)、ジエチルジクロロハフニウム (HfCl₂(CH₃CH₂)₂)、ジイソブチルジクロロハフニウム (HfCl₂(i-C₄H₉)₂)、トリn-ブチルクロロハフニウム (HfCl(C₄H₉)₃)、メチルトリクロロハフニウム (Hf(CH₃)Cl₃)、エチルトリクロロハフニウム (Hf(CH₃CH₂)Cl₃)、イソブチルトリクロロハフニウム (Hf(i-C₄H₉)Cl₃)、n-ブチルトリクロロハフニウム (Hf(C₄H₉)Cl₃)、

トリメチルブロモハフニウム (HfBr(CH₃)₃)、トリエチルブロモハフニウム (HfBr(CH₃CH₂)₃)、トリイソブチルブロモハフニウム (HfBr(i-C₄H₉)₃)、トリn-ブチルブロモハフ

50

ニウム ($\text{HfBr}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、ジメチルジブromoハフニウム ($\text{HfBr}_2(\text{CH}_3)_2$)、ジエチルジブromoハフニウム ($\text{HfBr}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$)、ジイソブチルジブromoハフニウム ($\text{HfBr}_2(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$)、トリn-ブチルブromoハフニウム ($\text{HfBr}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、メチルトリブromoハフニウム ($\text{Hf}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_3$)、エチルトリブromoハフニウム ($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Br}_3$)、イソブチルトリブromoハフニウム ($\text{Hf}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}_3$)、n-ブチルトリブromoハフニウム ($\text{Hf}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}_3$) が例示される。

【 0 1 2 9 】

前記第IVB族金属アルコキシハロゲン化物として、例えば、トリメトキシクロロチタン ($\text{TiCl}(\text{OCH}_3)_3$)、トリエトキシクロロチタン ($\text{TiCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)、トリイソブトキシクロロチタン ($\text{TiCl}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、トリn-ブトキシクロロチタン ($\text{TiCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、ジメトキシジクロロチタン ($\text{TiCl}_2(\text{OCH}_3)_2$)、ジエトキシジクロロチタン ($\text{TiCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)、ジイソブトキシジクロロチタン ($\text{TiCl}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、トリn-ブトキシクロロチタン ($\text{TiCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、メトキシトリクロロチタン ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}_3$)、エトキシトリクロロチタン ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$)、イソブトキシトリクロロチタン ($\text{Ti}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}_3$)、n-ブトキシトリクロロチタン ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}_3$)、

10

トリメトキシブromoチタン ($\text{TiBr}(\text{OCH}_3)_3$)、トリエトキシブromoチタン ($\text{TiBr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)、トリイソブトキシブromoチタン ($\text{TiBr}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、トリn-ブトキシブromoチタン ($\text{TiBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、ジメトキシジブromoチタン ($\text{TiBr}_2(\text{OCH}_3)_2$)、ジエトキシジブromoチタン ($\text{TiBr}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)、ジイソブトキシジブromoチタン ($\text{TiBr}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、トリn-ブトキシブromoチタン ($\text{TiBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、メトキシトリブromoチタン ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Br}_3$)、エトキシトリブromoチタン ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{Br}_3$)、イソブトキシトリブromoチタン ($\text{Ti}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}_3$)、n-ブトキシトリブromoチタン ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Br}_3$)、

20

トリメトキシクロロジルコニウム ($\text{ZrCl}(\text{OCH}_3)_3$)、トリエトキシクロロジルコニウム ($\text{ZrCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)、トリイソブトキシクロロジルコニウム ($\text{ZrCl}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、トリn-ブトキシクロロジルコニウム ($\text{ZrCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、ジメトキシジクロロジルコニウム ($\text{ZrCl}_2(\text{OCH}_3)_2$)、ジエトキシジクロロジルコニウム ($\text{ZrCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)、ジイソブトキシジクロロジルコニウム ($\text{ZrCl}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、トリn-ブトキシクロロジルコニウム ($\text{ZrCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、メトキシトリクロロジルコニウム ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}_3$)、エトキシトリクロロジルコニウム ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$)、イソブトキシトリクロロジルコニウム ($\text{Zr}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}_3$)、n-ブトキシトリクロロジルコニウム ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}_3$)、

トリメトキシブromoジルコニウム ($\text{ZrBr}(\text{OCH}_3)_3$)、トリエトキシブromoジルコニウム ($\text{ZrBr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)、トリイソブトキシブromoジルコニウム ($\text{ZrBr}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、トリn-ブトキシブromoジルコニウム ($\text{ZrBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、ジメトキシジブromoジルコニウム ($\text{ZrBr}_2(\text{OCH}_3)_2$)、ジエトキシジブromoジルコニウム ($\text{ZrBr}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)、ジイソブトキシジブromoジルコニウム ($\text{ZrBr}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、トリn-ブトキシブromoジルコニウム ($\text{ZrBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、メトキシトリブromoジルコニウム ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_3\text{Br}_3$)、エトキシトリブromoジルコニウム ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{Br}_3$)、イソブトキシトリブromoジルコニウム ($\text{Zr}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}_3$)、n-ブトキシトリブromoジルコニウム ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Br}_3$)、

30

トリメトキシクロロハフニウム ($\text{HfCl}(\text{OCH}_3)_3$)、トリエトキシクロロハフニウム ($\text{HfCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)、トリイソブトキシクロロハフニウム ($\text{HfCl}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、トリn-ブトキシクロロハフニウム ($\text{HfCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、ジメトキシジクロロハフニウム ($\text{HfCl}_2(\text{OCH}_3)_2$)、ジエトキシジクロロハフニウム ($\text{HfCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)、ジイソブトキシジクロロハフニウム ($\text{HfCl}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、トリn-ブトキシクロロハフニウム ($\text{HfCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、メトキシトリクロロハフニウム ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}_3$)、エトキシトリクロロハフニウム ($\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$)、イソブトキシトリクロロハフニウム ($\text{Hf}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}_3$)、n-ブトキシトリクロロハフニウム ($\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}_3$)、

40

トリメトキシブromoハフニウム ($\text{HfBr}(\text{OCH}_3)_3$)、トリエトキシブromoハフニウム ($\text{HfBr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)、トリイソブトキシブromoハフニウム ($\text{HfBr}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、トリn-ブトキシブromoハフニウム ($\text{HfBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、ジメトキシジブromoハフニウム ($\text{HfBr}_2(\text{OCH}_3)_2$)、ジエトキシジブromoハフニウム ($\text{HfBr}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)、ジイソブトキシジブromoハフニウム ($\text{HfBr}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、トリn-ブトキシブromoハフニウム ($\text{HfBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、メトキシ

50

シトリブromoハフニウム ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)\text{Br}_3$)、エトキシトリブromoハフニウム ($\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{Br}_3$)、イソブトキシトリブromoハフニウム ($\text{Hf}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)、n-ブトキシトリブromoハフニウム ($\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$) が例示される。

【0130】

前記第IVB族金属化合物として、前記第IVB族金属ハロゲン化物が好ましく、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 ZrCl_4 、 ZrBr_4 、 HfCl_4 及び HfBr_4 がより好ましく、 TiCl_4 及び ZrCl_4 が最も好ましい。

【0131】

これらの第IVB族金属化合物は、単独でも、または任意の割合で2種以上を併用してもよい。

【0132】

前記化学的処理剤は、常温で液状であれば、前記化学的処理剤で処理されるべき反応対象（前記複合担体又は前記修飾担体）に所定量の前記化学的処理剤を直接滴下添加することにより、前記化学的処理剤を使用してもよい。

【0133】

前記化学的処理剤は、常温で固体状であれば、計量と作業を便利にするため、溶液として当該化学的処理剤を使用することが好ましい。当然なことは、前記化学的処理剤は、常温で液状であるが、場合によると、溶液として当該化学的処理剤を使用できることもあり、特に制限されない。

【0134】

前記化学的処理剤の溶液を調製するとき、ここで用いられる溶媒については、前記化学的処理剤を溶解し得るのであれば、特に制限されない。

【0135】

具体的に、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アルカンもしくはハロゲン化 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アルカンなどが例示され、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、シクロヘキサン、塩素化ペンタン、塩素化ヘキサン、塩素化ヘプタン、塩素化オクタン、塩素化ノナン、塩素化デカン、塩素化ウンデカン、塩素化ドデカン及び塩素化シクロヘキサンなどが例示される。ペンタン、ヘキサン、デカンおよびシクロヘキサンが好ましく、ヘキサンが最も好ましい。

【0136】

これらの溶媒は、単独でも、または任意の割合で2種以上を併用してもよい。

【0137】

当業者によく分かったのは、前記化学的処理剤を溶解する時に、前記のマグネシウム化合物に対して溶出能を示す溶媒（例えば、テトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒）が採用されない。

【0138】

また、溶液中の前記化学的処理剤の濃度については、場合によると、適当に決定されたものであるが、所定量の前記化学的処理剤によって前記化学的処理を行うために十分であれば、特に制限されない。上述したように、化学的処理剤が液状であれば、化学的処理剤をそのまま使用して前記処理を行ってもよいが、化学的処理剤の溶液に調製された後に使用してもよい。便利なのは、溶液における前記化学的処理剤のモル濃度は、通常0.01 - 1.0 mol/Lとするが、これに制限されない。

【0139】

前記化学的処理を行う方法として、例えば、固体状の化学的処理剤（例えば、ジルコニウムテトラクロリド）が使用されるときに、化学的処理剤の溶液を予め調製しており、次に処理すべき前記複合担体又は前記修飾担体に所定量の化学的処理剤を添加し（好ましく滴下添加し）、また液状の化学的処理剤（例えば、チタンテトラクロリド）が使用されるときに、所定量の化学的処理剤を、そのまま又は溶液に調製された後で、処理すべき前記複合担体又は前記修飾担体に添加し（好ましくは滴下添加し）、30 - 60（好ましくは20 - 30）の反応温度で化学的処理反応を0.5 - 24時間、好ましくは1 - 8時間、より好ましくは2 - 6時間行ってから、濾過、洗浄、および乾燥することが例示される。こ

10

20

30

40

50

で、必要であれば、攪拌手段を使用することができる。

【0140】

本発明により、上述した濾過・洗浄・乾燥は、当業者に周知である方法で行われてもよい。ここで、洗浄のための溶媒は、前記化学的処理剤を溶解する時に使用される溶媒と同じであることが好適である。当該洗浄は、通常、1 - 8回、好ましくは2 - 6回、もっとも好ましくは2 - 4回行われる。

【0141】

本発明により、前記化学的処理剤の使用量として、Mg元素としての前記マグネシウム化合物（固体）の前記化学的処理剤（第IVB族金属元素（例えばTi）基準）に対するモル比が1対0.01 - 1、好ましくは1対0.01 - 0.50、より好ましくは1対0.10 - 0.30となる。

10

【0142】

本発明の更なる実施態様により、前記担持型非メタロセン触媒の製造方法は、前記化学的処理剤で前記複合担体又は前記修飾担体を処理する前に、前記複合担体又は前記修飾担体を、アルミノキサン、アルキルアルミニウムまたはその任意の組合せからなる群から選ばれる予備化学的処理剤によって予備処理する工程（予備処理工程）をさらに含む。それから、前記化学的処理において、前記複合担体（又は前記修飾担体）をここで予備処理された複合担体（ここで予備処理された修飾担体）に取り替えた以外は、前記規定とまったく同様にして、前記化学的処理剤で前記化学的処理を行う。

【0143】

以下、当該予備化学的処理剤を具体的に説明する。

20

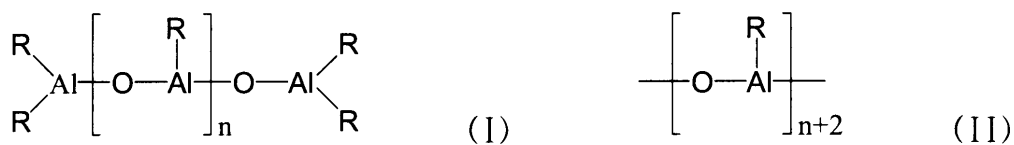
【0144】

本発明により、当該予備化学的処理剤として、アルミノキサンとアルキルアルミニウムが例示される。

【0145】

前記アルミノキサンとして、次の一般式（I）で示される直鎖状のアルミノキサン（ $(R)(R)Al-(Al(R)-O)_n-O-Al(R)(R)$ ）、及び次の一般式（II）で示される環状のアルミノキサン（ $-(Al(R)-O-)_{n+2}-$ ）が例示される。

【化25】



30

[式中、基Rはそれぞれ独立して同一であってもまたは異なってもよく、同一であることが好ましく、 $C_1 - C_8$ アルキルの群から選ばれ、メチル、エチルおよびイソブチルが好ましく、メチルが最も好ましく、nは1から50までの任意の整数であり、好ましくは10から30までの任意の整数である。]

前記アルミノキサンとして、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンおよびn - ブチルアルミノキサンが好ましく、メチルアルミノキサンおよびイソブチルアルミノキサンがより好ましい。

40

【0146】

これらのアルミノキサンは、単独でも、または任意の割合で2種以上を併用してもよい。

【0147】

前記アルキルアルミニウムとして、以下の式（III）で示される化合物が例示される。



[式中、基Rはそれぞれ独立して同一であってもまたは異なってもよく、同一であることが好ましく、 $C_1 - C_8$ アルキルの群から選ばれ、メチル、エチルおよびイソブチルが好ましく、メチルが最も好ましい。]

50

具体的には、前記アルキルアルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)、トリエチルアルミニウム($\text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$)、トリプロピルアルミニウム($\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$)、トリイソブチルアルミニウム($\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、トリ*n*-ブチルアルミニウム($\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、トリイソアミルアルミニウム($\text{Al}(\text{i-C}_5\text{H}_{11})_3$)、トリ*n*-アミルアルミニウム($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$)、トリヘキシルアルミニウム($\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$)、トリイソヘキシルアルミニウム($\text{Al}(\text{i-C}_6\text{H}_{13})_3$)、ジエチルメチルアルミニウム($\text{Al}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$)およびエチルジメチルアルミニウム($\text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2$)などが例示される。ここで好ましいものは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリプロピルアルミニウムであり、最も好ましいものはトリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムである。

10

【0148】

これらのアルキルアルミニウムは、単独でも、または任意の割合で2種以上を併用してもよい。

【0149】

本発明により、当該予備化学的処理剤としては、前記アルキルアルミニウムのみ、もしくは前記アルミノキサンのみ、または前記アルキルアルミニウムと前記アルミノキサンとの任意の混合物を使用することができる。また、このような混合物においてそれぞれ成分の割合について特に制限されなく、必要に応じて決定される。

【0150】

本発明により、当該予備化学的処理剤は、通常、溶液として採用される。当該予備化学的処理剤の溶液を調製するときに、ここで用いられる溶媒については、前記予備化学的処理剤を溶解し得るのであれば、特に制限されない。

20

【0151】

具体的には、当該溶媒として、例えば、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アルカンもしくはハロゲン化 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アルカンなどが例示される。さらに、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、シクロヘキサン、塩素化ペンタン、塩素化ヘキサン、塩素化ヘプタン、塩素化オクタン、塩素化ノナン、塩素化デカン、塩素化ウンデカン、塩素化ドデカン及び塩素化シクロヘキサンなどが例示される。ペンタン、ヘキサン、デカン及びシクロヘキサンがより好ましく、ヘキサンが最も好ましい。

【0152】

当業者によく分かったのは、当該予備化学的処理剤を溶解する時に、前記のマグネシウム化合物に対して溶出能を示す溶媒（例えば、テトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒）が採用されない。

30

【0153】

これらの溶媒は、単独でも、または任意の割合で2種以上を併用してもよい。

【0154】

また、溶液中において前記予備化学的処理剤の濃度は、場合によると、適当に決定されたものであるが、所定量の前記予備化学的処理剤によって前記予備処理を行うために十分なものであれば、特に制限されない。

【0155】

前記予備処理を行うするための方法として、例えば、先ず前記予備化学的処理剤の溶液を予め調製しており、次に、30 - 60（好ましくは20 - 30）の温度で、当該予備化学的処理剤によって予備処理されるべき前記複合担体又は前記修飾担体に、当該溶液（それにおいて所定量の予備化学的処理剤が含まれた）を量り添加し（好ましく滴下添加し）、又は当該溶液に、前記複合担体又は前記修飾担体を量り添加することにより、反応混合物が得られ、それを、（必要な場合には、何らかの攪拌手段を伴って）1 - 8時間、好ましくは2 - 6時間、より好ましくは3 - 4時間反応させることが例示される。次に、濾過、洗浄（1 - 6回、好ましくは1 - 3回）、及び行われてもよい乾燥で、こうして得られた予備処理生成物は、当該反応混合物から分離されてもよいし、又は、分離されなく、後続の反応工程（即ち、前記の化学的処理剤による処理工程）において当該反応混合物をそのまま使

40

50

用してもよい。この場合、当該反応混合物にはある程度の量の溶媒を含んでいるので、上述した後続の反応工程において使用する溶媒の量をその分減少させることができる。

【0156】

本発明により、前記予備化学的処理剤の使用量として、Mg元素としての前記マグネシウム化合物（固体）の前記予備化学的処理剤（Al元素基準）に対するモル比は、1対0 - 1.0、好ましくは1対0 - 0.5、より好ましくは1対0.1 - 0.5となる。

【0157】

上述の方法および工程はすべて、酸素/水が実質的に存在しない条件下で行われることが好ましいということはよく知られている。ここでいう酸素/水が実質的に存在しない条件とは、関与する系において、酸素および水のそれぞれの含量が10ppm未満に継続して制御されることを意味する。更に、本発明の担持型非メタロセン触媒は、製造された後であって、通常、密封条件下、軽い陽圧下にて貯蔵されることが必要である。

【0158】

本発明により、前記非メタロセン配位子の使用量として、Mg元素としての前記マグネシウム化合物（固体）の前記非メタロセン配位子に対するモル比は、1対0.0001-1であり、好ましくは1対0.0002-0.4であり、より好ましくは1対0.0008-0.2であり、さらにより好ましくは1対0.001-0.1となる。

【0159】

本発明により、前記マグネシウム化合物を溶解するための溶媒の使用量としては、前記マグネシウム化合物（固体）の前記溶媒に対する割合は、1mol対75 - 400ml、好ましくは1mol対150 - 300ml、より好ましくは1mol対200 - 250mlとなる。

【0160】

本発明により、前記多孔質担体の使用量としては、前記マグネシウム化合物（マグネシウム化合物固体基準）の前記多孔質担体に対する質量比は、1対0.1 - 20、好ましくは1対0.5 - 10、より好ましくは1対1 - 5となる。

【0161】

本発明により、前記化学的処理剤の使用量としては、Mg元素基準での前記マグネシウム化合物（固体）の前記化学的処理剤（Tiなどの第IVB族金属元素基準）に対するモル比は、1対0.01 - 1、好ましくは1対0.01 - 0.50、より好ましくは1対0.10 - 0.30となる。

【0162】

本発明により、前記予備化学的処理剤の使用量としては、Mg元素基準での前記マグネシウム化合物（固体）の前記予備化学的処理剤（Al元素基準）に対するモル比は、1対0 - 1.0、好ましくは1対0 - 0.5、より好ましくは1対0.1 - 0.5となる。

【0163】

本発明により、前記沈殿剤の使用量としては、前記沈殿剤の前記マグネシウム化合物を溶解するための溶媒に対する体積比は、1対0.2 - 5、好ましくは1対0.5 - 2、より好ましくは1対0.8 - 1.5となる。

【0164】

本発明は、更なる実施態様において、前記の第一実施態様ないし第四実施態様のいずれかにかかるとして製造された担持型非メタロセン触媒（オレフィン重合用の担持型非メタロセン触媒と記すこともある）に関する。

【0165】

本発明は、更なる実施態様において、本発明の担持型非メタロセン触媒をオレフィン重合用触媒とし、オレフィンを単独重合又は共重合させるオレフィンの単独重合/共重合方法に関する。

【0166】

本発明にかかるオレフィンの単独重合/共重合方法においては、以下具体的に言明した内容以外の内容（例えば、重合用反応容器、オレフィンの使用量、触媒及びオレフィンの導入形式など）は、本分野でよく分かったものを直接的に適用することができ、特に制限されないので、ここでそれらについての詳細が省略される。

10

20

30

40

50

【0167】

本発明のオレフィンの単独重合/共重合方法により、本発明の担持型非メタロセン触媒を主触媒とし、アルミノキサン、アルキルアルミニウム、ハロゲン化アルキルアルミニウム、フルオロボラン、アルキルボロンおよびアルキルボロンアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を助触媒とし、オレフィンを単独重合又は共重合させる。

【0168】

主触媒と助触媒の重合反応系への導入形式は、主触媒を導入してから助触媒を導入してもよいし、助触媒を導入してから主触媒を導入してもよいし、助触媒と主触媒とを接触し混合してから一緒に導入してもよいし、又は助触媒と主触媒をそれぞれ同時に導入してもよい。助触媒と主触媒がそれぞれ導入される時に、同じ加料ラインに逐次に導入されてもよいし、複数個の加料ラインに逐次に導入されてもよい。助触媒と主触媒がそれぞれ同時に導入される時に、複数個の加料ラインが必要となる。連続式重合反応については、複数個の加料ラインに同時に連続的に導入することが好ましいが、バッチ式重合反応については、助触媒と主触媒とを混合してから、同じ加料ラインに一緒に導入すること、又は同じ加料ラインに助触媒を導入してから主触媒を導入することが好ましい。

10

【0169】

本発明により、前記オレフィン単独重合/共重合方法をどのような重合プロセスで実施するかという点に関しては、特に制限されなく、当業者に知られている常套の方法を用いることができる。例えば、スラリープロセス、エマルジョンプロセス、溶液プロセス、塊状プロセス及び気相プロセスなどが例示される。ここで、スラリープロセス及び気相プロセスが好ましい。

20

【0170】

本発明により、前記オレフィンとして、 $C_2 \sim C_{10}$ のモノオレフィン、ジオレフィン、環状オレフィン及び他のエチレン性不飽和化合物が例示される。

【0171】

具体的には、例えば、当該 $C_2 \sim C_{10}$ のモノオレフィンとして、エチレン、プロペン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンおよびスチレンなどが例示される。前記環状オレフィンとしては、1-シクロペンテン及びノルボルネンなどが例示される。前記ジオレフィンとしては、1,4-ブタジエン、2,5-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン、ノルボルナジエンおよび1,7-オクタジエンなどが例示される。前記の他のエチレン性不飽和化合物としては、酢酸ビニルおよび(メタ)クリレートなどが例示される。ここで、エチレンの単独重合、或いはエチレンと、プロペン、1-ブテン又は1-ヘキセンとの共重合が好ましい。

30

【0172】

本発明により、単独重合とは、前記オレフィンの1種だけの重合を意味しており、共重合とは、前記オレフィンの2種もしくはそれ以上の重合を意味する。

【0173】

本発明により、当該助触媒は、アルミノキサン、アルキルアルミニウム、ハロゲン化アルキルアルミニウム、フルオロボラン、アルキルボロンおよびアルキルボロンアンモニウム塩からなる群から選ばれる。ここで、アルミノキサン及びアルキルアルミニウムが好ましい。

40

【0174】

前記アルミノキサンとして、次の一般式(I-1)で示される直鎖状のアルミノキサン((R)(R)Al-(Al(R)-O)_n-O-Al(R)(R))、及び次の一般式(II-1)で示される環状のアルミノキサン(-(Al(R)-O-)_{n+2}-)が例示される。

【0182】

当該重合用溶媒としては、 $C_4 \sim C_{10}$ アルカン（例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン又はデカンなど）、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{10}$ アルカン（例えば、ジクロロメタン）、芳香族炭化水素系溶媒（例えば、トルエン、キシレン）などが例示される。ヘキサンが最も好ましく使用される。

【0183】

これらの重合用溶媒は、単独でも、または任意の割合で2種以上を併用してもよい。

【0184】

本発明により、当該オレフィン単独重合/共重合における重合反応圧力は、通常、0.1 - 10 MPa、好ましく0.1 - 4 MPa、より好ましく1 - 3 MPaであるが、これに制限されない。本発明により、当該オレフィン単独重合/共重合における重合反応温度は、通常、40 - 200、好ましく10 - 100、より好ましく40 - 90であるが、これに制限されない。

10

【0185】

また、本発明により、当該オレフィン単独重合/共重合は、水素の存在または不在で行うことができる。水素が存在する場合、水素の分圧は、前記重合反応圧力の0.01% ~ 99%、好ましく0.01% ~ 50%であるが、これに制限されない。

【0186】

本発明により、当該オレフィン単独重合/共重合を行う時に、前記助触媒（Al又はB元素基準）の前記担持型非メタロセン触媒（中心金属原子基準）に対するモル比は、通常、1 - 1000対1、好ましくは10 - 500対1、より好ましくは15 - 300対1であるが、これに制限されない。

20

【実施例】

【0187】

本発明について以下の実施例を用いて更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0188】

ポリマーの高密度（単位： g/cm^3 ）は、中国標準（Chinese Standard）GB 1636 - 79によって測定する。

【0189】

担持型非メタロセン触媒中における第IVB族金属元素（例えば、Ti）およびMg元素のそれぞれの含量は、ICP - AES法によって、非メタロセン配位子の含量は、元素分析法によって、測定する。

30

【0190】

触媒の重合活性は、以下のようにして計算される。

重合反応の終了時に、反応容器内のポリマー生成物を、濾過し、乾燥させて、その重量（質量基準）を計測した。その後、触媒の重合活性は、ポリマー生成物の重量を、重合中に使用した触媒の量（質量基準）で除することによって得られる値（単位： kg ポリマー/ g 触媒、または kg ポリマー/ g Cat）により表現する。

40

【0191】

ポリマーの分子量 M_w 、 M_n 及び分子量分布（ M_w/M_n ）は、150の温度にて、溶媒として o -トリクロロベンゼンを用いて、GPC V2000型ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置（WATERS Co., USA）によって測定する。

【0192】

ポリマーの粘度平均分子量は、以下のようにして計算される。

ASTM D4020 - 00に準拠して、高温希釈型ウベローデ粘度計（毛細管内径は0.44 mmであり、恒温浴の媒介は#300シリコンオイルであり、希釈用溶媒はデカリンであり、温度は135である）により、当該ポリマーの極限粘度を測定する。その後、以下の公式で当該ポリマーの粘度平均分子量 M_v を算出する。

$$M_v = 5.37 \times 10^4 \times [\eta]^{1.37}$$

50

ここで、 は極限粘度である。

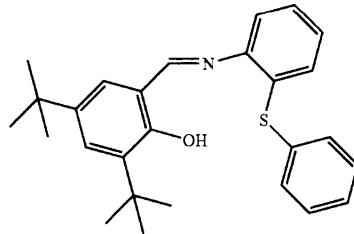
【0193】

実施例I（第一実施態様）

実施例I-1

無水塩化マグネシウムをマグネシウム化合物として使用し、テトラヒドロフランをマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒として使用し、 $TiCl_4$ を化学的処理剤として使用し、シリカゲル(ES757、Ineos社から)を多孔質担体として使用し、

【化27】



10

を非メタロセン配位子として使用した。

【0194】

シリカゲルを、 N_2 雰囲気下で600 で、4時間持続し焼成し、熱活性化を行った。

20

無水塩化マグネシウム5gと非メタロセン配位子を計量し、テトラヒドロフランをそれに添加した後、常温で完全に溶解させた。その後、熱活性化したシリカゲルを添加し、2時間攪拌し、次に、それを、90 まで均一的に加熱し、そのまま真空乾燥して、複合担体を得た。

【0195】

次いで、当該複合担体に、ヘキサン60mlを添加して、攪拌しながら30分の時間で、 $TiCl_4$ を滴下により添加し、60 にて攪拌下で4時間で反応させ、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し(各回60ml)、常温で真空乾燥して、担持型非メタロセン触媒を得た。

【0196】

30

ここで、塩化マグネシウムのテトラヒドロフランに対する割合は1mol対210mlであり、塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.08であり、塩化マグネシウムの多孔質担体に対する質量比は1対2であり、塩化マグネシウムの $TiCl_4$ に対するモル比は1対0.15である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-I-1と称する。

【0197】

実施例I-1-1

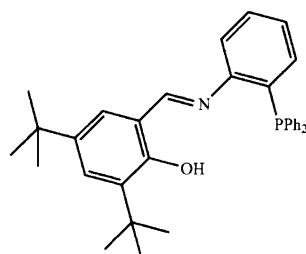
以下の変更点を除いて、実施例I-1と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をシリカゲル(955、Grace社から)に変更した。シリカゲルを、 N_2 雰囲気下で400 で、8時間持続し焼成し、熱活性化を行った。

40

非メタロセン配位子を

【化28】



50

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をトルエンに変更し、化学的処理剤を $ZrCl_4$ に変更した。

【0198】

ここで、マグネシウム化合物のトルエンに対する割合は1 mol対150 mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.15であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対4であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.20である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-I-1-1と称する。

【0199】

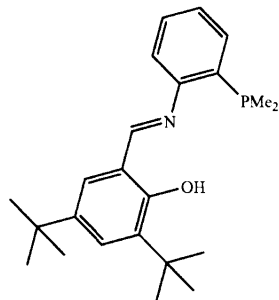
実施例 I-1-2

以下の変更点を除いて、実施例 I-1と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をアルミナに変更した。アルミナを、 N_2 雰囲気下で700 で、6時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物を無水臭化マグネシウム($MgBr_2$)に変更し、非メタロセン配位子を

【化29】



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をエチルベンゼンに変更し、化学的処理剤を $TiBr_4$ に変更した。

【0200】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1 mol対250 mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.20であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対1であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.30である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-I-1-2と称する。

【0201】

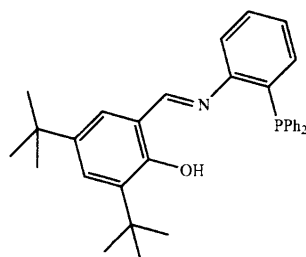
実施例 I-1-3

以下の変更点を除いて、実施例 I-1と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をシリカとマグネシアの混合物(質量基準で1:1)に変更した。シリカとマグネシアの混合物を、 Ar 雰囲気下で600 で、4時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物をエトキシマグネシウムクロリド($MgCl(OC_2H_5)$)に変更し、非メタロセン配位子を

【化30】



10

20

30

40

50

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をキシレンに変更し、化学的処理剤をテトラエチルチタン ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$) に変更した。

【0202】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対300mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.04であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対3であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.05である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-I-1-3と称する。

【0203】

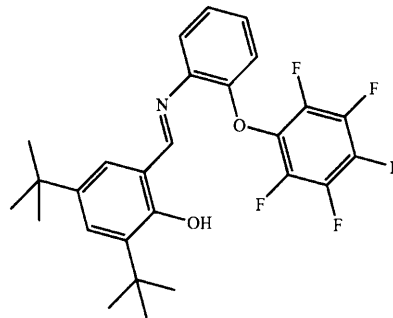
実施例I-1-4

以下の変更点を除いて、実施例I-1と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をモンモリロナイトに変更した。モンモリロナイトを、 N_2 雰囲気下で400で、8時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物をブトキシマグネシウムブロミド ($\text{MgBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化31】



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をジエチルベンゼンに変更し、化学的処理剤をテトラ-n-ブチルチタン ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$) に変更した。

【0204】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対400mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.30であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対5であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.50である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-I-1-4と称する。

【0205】

実施例I-1-5

以下の変更点を除いて、実施例I-1と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をスチレン重合体に変更した。スチレン重合体を、 N_2 雰囲気下で85で、12時間持続し乾燥した。

マグネシウム化合物をメチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$) に変更し、非メタロセン配位子を

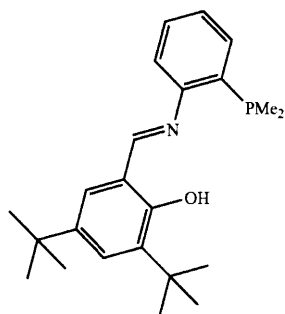
10

20

30

40

【化 3 2】



10

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をクロロトルエンに変更し、化学的処理剤をテトラエチルジルコニウム ($Zr(CH_3CH_2)_4$) に変更した。

【 0 2 0 6 】

ここで、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は 1 対 0.10 であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は 1 対 10 であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は 1 対 0.10 である。

得られた担持型非メタロセン触媒を CAT-I-1-5 と称する。

【 0 2 0 7 】

20

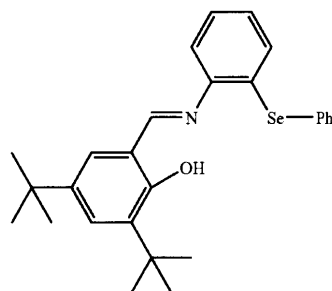
実施例 I-1-6

以下の変更点を除いて、実施例 I-1 と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をケイソウ土に変更した。ケイソウ土を、 N_2 雰囲気下で 500 °C で、8 時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物をエチル塩化マグネシウム ($Mg(C_2H_5)Cl$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化 3 3】



30

に変更し、化学的処理剤をテトラエトキシチタン ($Ti(OCH_2CH_3)_4$) に変更した。

ここで、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は 1 対 0.5 である。

得られた担持型非メタロセン触媒を CAT-I-1-6 と称する。

【 0 2 0 8 】

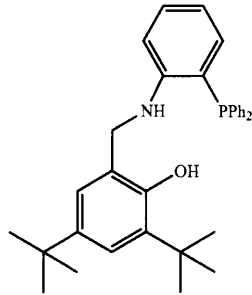
40

実施例 I-1-7

以下の変更点を除いて、実施例 I-1 と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエチルマグネシウム ($Mg(C_2H_5)_2$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化34】



10

に変更し、化学的処理剤をイソブチルトリクロロチタン ($\text{Ti}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$) に変更した。
得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-I-1-7と称する。

【0209】

実施例I-1-8

以下の変更点を除いて、実施例I-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をメチルエトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$) に変更し、化学的処理剤をトリイソブトキシクロロチタン ($\text{TiCl}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-I-1-8と称する。

【0210】

実施例I-1-9

以下の変更点を除いて、実施例I-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエチル*n*-ブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$) に変更し、化学的処理剤をジメトキシジクロロジルコニウム ($\text{ZrCl}_2(\text{OCH}_3)_2$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-I-1-9と称する。

20

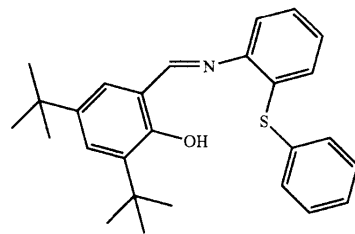
【0211】

実施例I-2

無水塩化マグネシウムをマグネシウム化合物として使用し、テトラヒドロフランをマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒として使用し、 TiCl_4 を化学的処理剤として使用し、シリカゲル(ES757、Ineos社から)を多孔質担体として使用し

30

【化35】



を非メタロセン配位子として使用した。

40

【0212】

シリカゲルを、 N_2 雰囲気下で600 で、4時間持続し焼成し、熱活性化を行った。

無水塩化マグネシウム5gと非メタロセン配位子を計量し、テトラヒドロフランをそれに添加した後、常温で完全に溶解させた。その後、熱活性化したシリカゲルを添加し、2時間攪拌し、次に、それを、90 まで均一的に加熱し、そのまま真空乾燥して、複合担体を得た。

【0213】

次いで、当該複合担体に、ヘキサン60mlを添加して、攪拌下で、予備化学的処理剤としてのトリエチルアルミニウム(濃度15重量%のヘキサン溶液)で複合担体を処理した。30分の時間で、トリエチルアルミニウムを滴下により添加し、60 にて攪拌下で

50

4時間で反応させてから、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し（各回60ml）、常温で真空乾燥した。

【0214】

次いで、こうして予備処理した複合担体に、ヘキサン60mlを添加して、攪拌しながら30分の時間で、 $TiCl_4$ を滴下により添加し、60にて攪拌下で4時間で反応させ、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し（各回60ml）、常温で真空乾燥して、担持型非メタロセン触媒を得た。

【0215】

ここで、塩化マグネシウムのテトラヒドロフランに対する割合は1mol対210mlであり、塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.08であり、塩化マグネシウムの多孔質担体に対する質量比は1対2であり、塩化マグネシウムのトリエチルアルミニウムに対するモル比は1対0.15であり、塩化マグネシウムの $TiCl_4$ に対するモル比は1対0.15である。

10

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-1-2と称する。

【0216】

実施例1-2-1

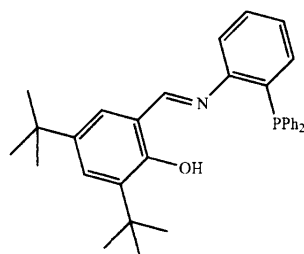
以下の変更点を除いて、実施例1-2と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をシリカゲル(955、Grace社から)に変更した。シリカゲルを、 N_2 雰囲気下で400で、8時間持続し焼成し、熱活性化を行った。

非メタロセン配位子を

20

【化36】



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をトルエンに変更し、予備化学的処理剤をメチルアルミノキサン(MAO、濃度10重量%のトルエン溶液)に変更し、化学的処理剤を $ZrCl_4$ に変更した。

30

【0217】

ここで、マグネシウム化合物のトルエンに対する割合は1mol対150mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.15であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対4であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.15であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.20である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-1-2-1と称する。

【0218】

40

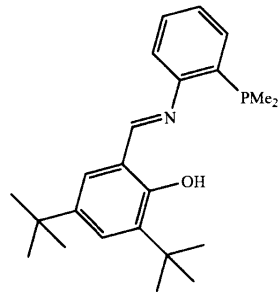
実施例1-2-2

以下の変更点を除いて、実施例1-2と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をアルミナに変更した。アルミナを、 N_2 雰囲気下で700で、6時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物を無水臭化マグネシウム($MgBr_2$)に変更し、非メタロセン配位子を

【化37】



10

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をエチルベンゼンに変更し、予備化学的処理剤をトリメチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) に変更し、化学的処理剤をチタンテトラブロミド (TiBr_4) に変更した。

【0219】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1 mol 対250 ml であり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1 対0.20 であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1 対1 であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1 対0.30 であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1 対0.30 である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-1-2-2 と称する。

20

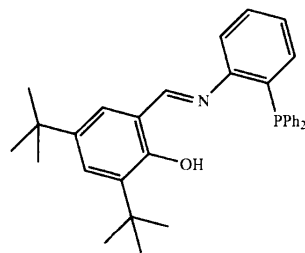
【0220】

実施例1-2-3

以下の変更点を除いて、実施例1-2 と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をシリカとマグネシアの混合物 (質量基準で1 : 1) に変更した。シリカとマグネシアの混合物を、 Ar 雰囲気下で600 °C で、4時間持続し焼成した。マグネシウム化合物をエトキシマグネシウムクロリド ($\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化38】



30

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をキシレンに変更し、予備化学的処理剤をトリイソブチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$) に変更し、化学的処理剤をテトラエチルチタン ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$) に変更した。

【0221】

40

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1 mol 対300 ml であり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1 対0.04 であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1 対3 であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1 対0.05 であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1 対0.05 である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-1-2-3 と称する。

【0222】

実施例1-2-4

以下の変更点を除いて、実施例1-2 と実質的に同じ操作を行った。

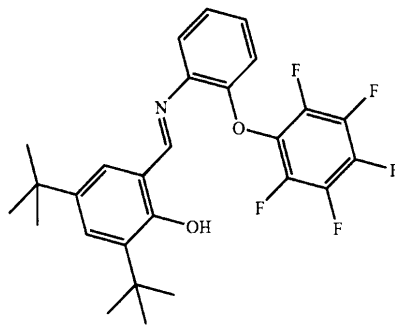
多孔質担体をモンモリロナイトに変更した。モンモリロナイトを、 N_2 雰囲気下で400 °C

50

で、8時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物をブトキシマグネシウムブロミド ($\text{MgBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$) に変更し、非メ
タロセン配位子を

【化39】



10

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をジエチル
ベンゼンに変更し、予備化学的処理剤をイソブチルアルミノキサンに変更し、化学的処理
剤をテトラn-ブチルチタン ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$) に変更した。

【0223】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解する
ための溶媒に対する割合は1m o l対400m lであり、マグネシウム化合物の非メタロセ
ン配位子に対するモル比は1対0.30であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質
量比は1対5であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.50
であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.50である。

20

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-1-2 - 4と称する。

【0224】

実施例1-2-5

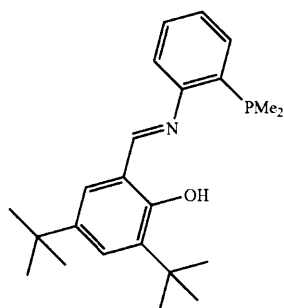
以下の変更点を除いて、実施例1-2と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をスチレン重合体に変更した。スチレン重合体を、 N_2 雰囲気下で85 で、1
2時間持続し乾燥した。

マグネシウム化合物をメチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$) に変更し、非メタロセン
配位子を

30

【化40】



40

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をクロロト
ルエンに変更し、予備化学的処理剤をジエチルメチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$) に
変更し、化学的処理剤をテトラエチルジルコニウム ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$) に変更した。

【0225】

ここで、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.10であり、
マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対10であり、マグネシウム化合物の
予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.10であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤
に対するモル比は1対0.10である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-1-2 - 5と称する。

50

【0226】

参考例 I-A

以下の変更点を除いて、実施例I-1と実質的に同じ操作を行った。
非メタロセン配位子が添加されなくなった。
得られた触媒をCAT-I-Aと称する。

【0227】

参考例 I-B

以下の変更点を除いて、実施例I-1と実質的に同じ操作を行った。
塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比を1対0.16に変更した。
得られた触媒をCAT-I-Bと称する。

10

【0228】

参考例 I-C

以下の変更点を除いて、実施例I-1と実質的に同じ操作を行った。
塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比を1対0.04に変更した。
得られた触媒をCAT-I-Cと称する。

【0229】

参考例 I-D

以下の変更点を除いて、実施例I-1と実質的に同じ操作を行った。
複合担体が $TiCl_4$ で処理されなくなった。
得られた触媒をCAT-I-Dと称する。

20

【0230】

参考例 I-E

以下の変更点を除いて、実施例I-1と実質的に同じ操作を行った。
スラリーにヘキサンを60ml添加し、沈殿させて、次に、ろ過、ヘキサンで3回（各回60ml）洗浄し、最後に、60 で真空乾燥させた。
得られた触媒をCAT-I-Eと称する。

【0231】

応用実施例I

本発明の実施例Iに従って製造した触媒CAT-I-1、CAT-I-2、CAT-I-1-1ないしCAT-I-1-5、CAT-I-2-1ないしCAT-I-2-5、ならびに触媒CAT-I-AないしCAT-I-Eのそれぞれを使用し、以下の条件にて以下の方法で、エチレンの単独重合及び共重合と超高分子量ポリエチレンの製造を行った。

30

【0232】

単独重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.8MPa、重合温度85、水素分圧0.2MPa、ならびに重合時間2時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加し、さらに0.2MPaになるまで水素ガスを供給した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.8MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量（質量基準）を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表I-1に示す。

40

【0233】

共重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.8MPa、重合温度85、水素分圧0.2MPa、ならびに重合時間2時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加し、一括にモノマーとしてのヘキセン-1を50g添加し、さらに0.2MPaになるまで水素ガスを供給した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.8MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量（質量基準）を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表I-1に示す。

50

【 0 2 3 4 】

超高分子量ポリエチレンを製造するための重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.5MPa、重合温度70℃、助触媒の触媒における活性金属に対するモル比100、ならびに重合時間6時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.5MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量（質量基準）を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表I-2に示す。

【 0 2 3 5 】

【表 1】

表I-1：担持型非メタロセン触媒によるオレフィン重合反応の結果

番号	担持型非メタロセン触媒の番号	助触媒	助触媒の触媒における活性金属に対するモル比	重合型	重合活性(kgPE/gCat)	ポリマー高密度(g/cm ³)	分子量分布
1	CAT-I-1	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	5.76	0.30	3.10
2	CAT-I-1	メチルアルミノキサン	100	単体重合	3.54	0.32	2.87
3	CAT-I-1	トリエチルアルミニウム	100	共重合	7.75	0.32	3.52
4	CAT-I-1	トリエチルアルミニウム	500	共重合	8.02	0.32	3.31
5	CAT-I-1-1	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	2.00	0.26	-
6	CAT-I-1-2	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	4.03	0.28	-
7	CAT-I-1-3	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	2.82	0.27	-
8	CAT-I-1-4	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	2.00	0.26	-
9	CAT-I-1-5	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	2.05	0.29	-
10	CAT-I-2	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	6.48	0.31	2.73
11	CAT-I-2	メチルアルミノキサン	100	単体重合	3.98	0.33	2.52

10

20

30

40

12	CAT-I-2	トリエチルアル ≡ニウム	100	共重合	8.72	0.33	3.10
13	CAT-I-2	トリエチルアル ≡ニウム	500	共重合	9.02	0.33	2.91
14	CAT-I-2-1	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	2.25	0.28	-
15	CAT-I-2-2	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	4.53	0.29	-
16	CAT-I-2-3	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	3.17	0.28	-
17	CAT-I-2-4	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	2.25	0.28	-
18	CAT-I-2-5	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	2.31	0.29	-
19	CAT-I-A	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	4.46	0.30	4.75
20	CAT-I-B	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	7.10	0.33	2.95
21	CAT-I-C	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	4.97	0.31	3.84
22	CAT-I-D	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	活性なし	-	-
23	CAT-I-E	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	5.40	0.32	3.15

【表 2】

表I-2：担持型非メタロセン触媒による、超高分子量ポリエチレンを製造するための重合反応の結果

番号	担持型非メタロセン触媒の番号	助触媒	重合活性 (kgPE/gCat)	ポリマー嵩密度 (g/cm ³)	粘度平均分子量 (10 ⁴ g/mol)
1	CAT-I-1	トリエチルアルミニウム	8.15	0.36	400
2	CAT-I-1	メチルアルミニウムキサン	6.02	0.38	460
3	CAT-I-2	トリエチルアルミニウム	9.17	0.37	440
4	CAT-I-2	メチルアルミニウムキサン	6.77	0.38	500
5	CAT-I-A	トリエチルアルミニウム	5.64	0.33	280
6	CAT-I-B	トリエチルアルミニウム	9.28	0.35	480
7	CAT-I-C	トリエチルアルミニウム	6.00	0.35	360
8	CAT-I-D	トリエチルアルミニウム	活性なし	-	-
9	CAT-I-E	トリエチルアルミニウム	7.50	0.38	430

【0237】

表I-1中の番号3と番号4、表I-2中の番号12と番号13での試験結果を対比すると判るように、助触媒の使用量を増えて、即ち、助触媒の触媒における活性金属に対するモ

10

20

30

40

50

ル比を増やしてみた場合、触媒の重合活性とポリマーの嵩密度に対して顕著な影響がなかった。このことから、本発明にかかる方法によって調製された担持型非メタロセン触媒を使用して、比較的少量の助触媒だけで、比較的高いオレフィン重合活性を達成することができ、かつこれによって得られたポリエチレンなどのポリマーは、優れたポリマーのモルフオロジーおよび高いポリマーの嵩密度を示したことがわかる。

【0238】

表I-1中の番号1と3、番号10と12での試験結果を対比すると判るように、共重合に使用される時に、触媒の重合活性は、著しく高くなった。このことから、本発明にかかる方法によって調製された担持型非メタロセン触媒は、比較的顕著な共重合単量体効果を示したことがわかる。

10

【0239】

表I-1中の番号1と参考例番号19-21での試験結果を対比すると判るように、触媒において非メタロセン配位子の使用量を減少又は増加させることにより、その活性がその分低く又は高くなって、ポリマーの分子量分布もその分広く又は狭くなった。触媒において化学的処理剤の使用量を減少又は増加させることにより、その活性がその分低く又は高くなって、ポリマーの分子量分布もその分狭く又は広くなった。このことから、非メタロセン配位子は、ポリマーの分子量分布を狭くさせる作用を発揮したが、化学的処理剤は、触媒の活性を高くさせて、ポリマーの分子量分布を広くさせる作用を発揮したことがわかる。そのため、当業者によく知っているのは、二者の割合を変えることにより、重合活性およびポリマー性能が異なる触媒を得ることができた。

20

【0240】

表I-2から判るように、本発明にかかる方法によって調製された担持型非メタロセン触媒を使用して、超高分子量ポリエチレンを製造することができたことがわかる。また、ポリマーの嵩密度もある程度高くなった。さらに、表I-2中の番号1と2、番号3と4での試験結果を対比すると判るように、メチルアルミノキサンを助触媒として使用し、ポリマーの粘度平均分子量を増えることができた。表I-2中の番号1と参考例番号5-7での試験結果を対比すると判るように、触媒において非メタロセン配位子の使用量を減少又は増加させることにより、ポリマーの粘度平均分子量はその分低く又は高くなった。このことから判るように、非メタロセン配位子も、ポリマーの粘度平均分子量を増える作用を発揮した。

30

【0241】

表I-1中の番号22及び表I-2中の番号8での試験結果から判るように、担持型非メタロセン触媒については、化学的処理剤と反応せず、単純に非メタロセン配位子のみを含む場合には、重合活性を示しなかったことがわかる。

【0242】

表I-1中の番号1と参考例番号23、表I-2中の番号1と9での試験結果を対比すると判るように、直接乾燥して得られた触媒は、濾過洗浄して得られた触媒よりも、比較的高い重合活性を示したがことがわかる。

【0243】

表I-1中の番号1-9と番号10-18、及び表I-2中の番号1-2と番号3-4での試験結果を対比すると判るように、予備化学的処理剤で複合担体を処理してから、さらに化学的処理剤で処理して得られた担持型非メタロセン触媒は、化学的処理剤のみで処理して得られた担持型非メタロセン触媒よりも、比較的高いオレフィン重合活性、比較的高いポリマーの嵩密度、比較的狭いポリマーの分子量分布、比較的高い超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量を示した。

40

【0244】

実施例II(第二実施態様)

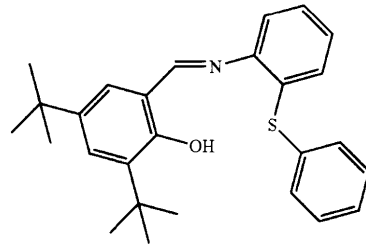
実施例II-1

無水塩化マグネシウムをマグネシウム化合物として使用し、テトラヒドロフランをマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒として使用し、TiCl₄を化

50

学的処理剤として使用し、シリカゲル(ES757、Ineos社から)を多孔質担体として使用し、

【化41】



10

を非メタロセン配位子として使用した。

【0245】

シリカゲルを、 N_2 雰囲気下で600℃で、4時間持続し焼成し、熱活性化を行った。

無水塩化マグネシウム5gと非メタロセン配位子を計量し、テトラヒドロフランをそれに添加した後、常温で完全に溶解させた。その後、熱活性化したシリカゲルを添加し、2時間攪拌し、次に、沈殿剤としてのヘキサンを添加し、沈殿させて、ろ過、沈殿剤で2回(各回ごとに沈殿剤の使用量=添加量)洗浄してから、60℃まで均一的に加熱し、真空乾燥して、複合担体を得た。

【0246】

次いで、当該複合担体に、ヘキサン60mlを添加して、攪拌しながら30分の時間で、 $TiCl_4$ を滴下により添加し、60℃にて攪拌下で4時間で反応させ、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し(各回60ml)、常温で真空乾燥して、担持型非メタロセン触媒を得た。

20

【0247】

ここで、塩化マグネシウムのテトラヒドロフランに対する割合は1mol対210mlであり、塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.08であり、塩化マグネシウムの多孔質担体に対する質量比は1対2であり、沈殿剤のテトラヒドロフランに対する体積比は1対1であり、塩化マグネシウムの $TiCl_4$ に対するモル比は1対0.15である。

30

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-1と称する。

【0248】

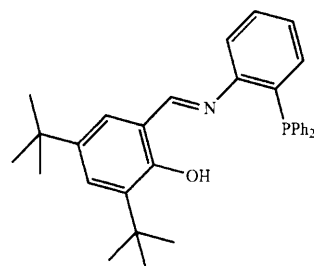
実施例II-1-1

以下の変更点を除いて、実施例II-1と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をシリカゲル(955、Grace社から)に変更した。シリカゲルを、 N_2 雰囲気下で400℃で、8時間持続し焼成し、熱活性化を行った。

非メタロセン配位子を

【化42】



40

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をトルエンに変更し、沈殿剤をシクロヘキサンに変更し、化学的処理剤を $ZrCl_4$ に変更した。

【0249】

ここで、マグネシウム化合物のトルエンに対する割合は1mol対150mlであり、マ

50

マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.15であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1対2であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対4であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.20である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-1-1と称する。

【0250】

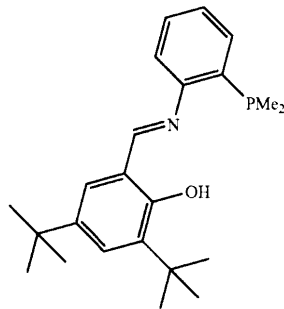
実施例II-1-2

以下の変更点を除いて、実施例II-1と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をアルミナに変更した。アルミナを、 N_2 雰囲気下で700で、6時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物を無水臭化マグネシウム($MgBr_2$)に変更し、非メタロセン配位子を

【化43】



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をエチルベンゼンに変更し、沈殿剤をシクロヘプタンに変更し、化学的処理剤を $TiBr_4$ に変更した。

【0251】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対250mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.20であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対1であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1対0.7であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.30である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-1-2と称する。

【0252】

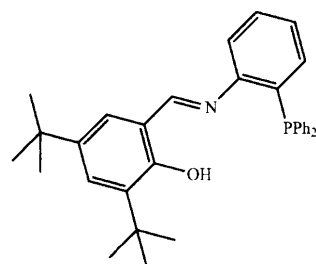
実施例II-1-3

以下の変更点を除いて、実施例II-1と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をシリカとマグネシアの混合物(質量基準で1:1)に変更した。シリカとマグネシアの混合物を、 Ar 雰囲気下で600で、4時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物をエトキシマグネシウムクロリド($MgCl(OC_2H_5)$)に変更し、非メタロセン配位子を

【化44】



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をキシレン

に変更し、沈殿剤をデカンに変更し、化学的処理剤をテトラエチルチタン ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$) に変更した。

【0253】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1 mol 対300ml であり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1 対0.04であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1 対3 であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1 対1.5 であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1 対0.05 である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-1-3 と称する。

10

【0254】

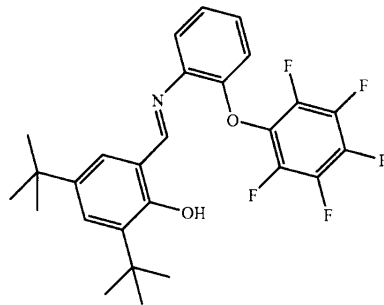
実施例II-1-4

以下の変更点を除いて、実施例II-1 と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をモンモリロナイトに変更した。モンモリロナイトを、 N_2 雰囲気下で400 で、8 時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物をブトキシマグネシウムブロミド ($\text{MgBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化45】



20

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をジエチルベンゼンに変更し、化学的処理剤をテトラn-ブチルチタン ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$) に変更した。

【0255】

30

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1 mol 対400ml であり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1 対0.30 であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1 対5 であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1 対0.50 である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-1-4 と称する。

【0256】

実施例II-1-5

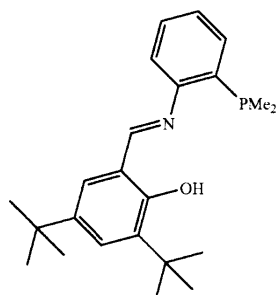
以下の変更点を除いて、実施例II-1 と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をスチレン重合体に変更した。スチレン重合体を、 N_2 雰囲気下で100 で、12 時間持続し乾燥した。

40

マグネシウム化合物をメチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化46】



10

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をクロロトルエンに変更し、化学的処理剤をテトラエチルジルコニウム ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$) に変更した。

【0257】

ここで、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.10であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対10であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.10である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-1-5と称する。

【0258】

実施例II-1-6

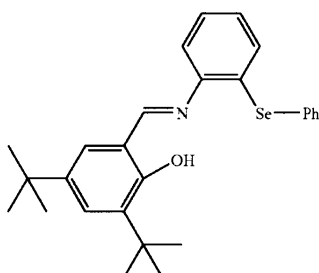
20

以下の変更点を除いて、実施例II-1と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をケイソウ土に変更した。ケイソウ土を、 N_2 雰囲気下で500 で、8時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物をエチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化47】



30

に変更し、化学的処理剤をテトラエトキシチタン ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) に変更した。

ここで、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対0.5である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-1-6と称する。

【0259】

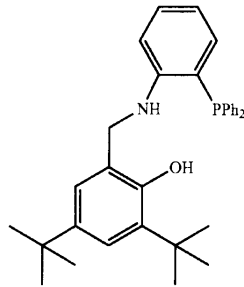
実施例II-1-7

40

以下の変更点を除いて、実施例II-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエチルマグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化48】



10

に変更し、化学的処理剤をイソブチルトリクロロチタン ($\text{Ti}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$) に変更した。
得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-1-7と称する。

【0260】

実施例II-1-8

以下の変更点を除いて、実施例II-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をメチルエトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$) に変更し、化学的処理剤をトリイソブトキシクロロチタン ($\text{TiCl}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-1-8と称する。

【0261】

実施例II-1-9

以下の変更点を除いて、実施例II-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエチル*n*-ブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$) に変更し、化学的処理剤をジメトキシジクロロジルコニウム ($\text{ZrCl}_2(\text{OCH}_3)_2$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-1-9と称する。

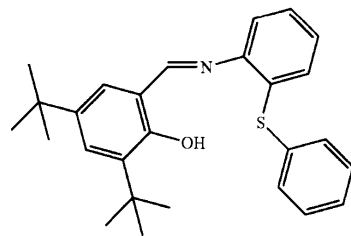
【0262】

実施例II-2

無水塩化マグネシウムをマグネシウム化合物として使用し、テトラヒドロフランをマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒として使用し、 TiCl_4 を化学的処理剤として使用し、シリカゲル(ES757、I neos社から)を多孔質担体として使用し、

30

【化49】



を非メタロセン配位子として使用した。

40

【0263】

シリカゲルを、 N_2 雰囲気下で600 で、4時間持続し焼成し、熱活性化を行った。

無水塩化マグネシウム5gと非メタロセン配位子を計量し、テトラヒドロフランをそれに添加した後、常温で完全に溶解させた。その後、熱活性化したシリカゲルを添加し、2時間攪拌し、次に、沈殿剤としてのヘキサンを添加し、沈殿させて、ろ過、沈殿剤で2回(各回ごとに沈殿剤の使用量=添加量)洗浄してから、60 まで均一的に加熱し、真空乾燥して、複合担体を得た。

【0264】

次いで、当該複合担体に、ヘキサン60mlを添加して、攪拌下で、予備化学的処理剤としてのトリエチルアルミニウム(濃度15重量%のヘキサン溶液)で複合担体を処理し

50

た。30分の時間で、トリエチルアルミニウムを滴下により添加し、60にて攪拌下で4時間で反応させてから、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し(各回60ml)、常温で真空乾燥した。

【0265】

次いで、こうして予備処理した複合担体に、ヘキサン60mlを添加して、攪拌しながら30分の時間で、 $TiCl_4$ を滴下により添加し、60にて攪拌下で4時間で反応させ、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し(各回60ml)、常温で真空乾燥して、担持型非メタロセン触媒を得た。

【0266】

ここで、塩化マグネシウムのテトラヒドロフランに対する割合は1mol対210mlであり、塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.08であり、塩化マグネシウムの多孔質担体に対する質量比は1対2であり、沈殿剤のテトラヒドロフランに対する体積比は1対1であり、塩化マグネシウムのトリエチルアルミニウムに対するモル比は1対0.15であり、塩化マグネシウムの $TiCl_4$ に対するモル比は1対0.15である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-2と称する。

【0267】

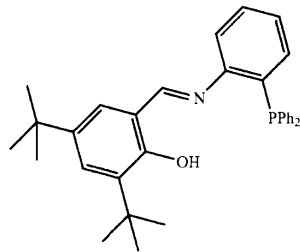
実施例II-2-1

以下の変更点を除いて、実施例II-2と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をシリカゲル(955、Grace社から)に変更した。シリカゲルを、 N_2 雰囲気下で400で、8時間持続し焼成し、熱活性化を行った。

非メタロセン配位子を

【化50】



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をトルエンに変更し、沈殿剤をシクロヘキサンに変更し、予備化学的処理剤をメチルアルミノキサン(MAO、濃度10重量%のトルエン溶液)に変更し、化学的処理剤を $ZrCl_4$ に変更した。

【0268】

ここで、マグネシウム化合物のトルエンに対する割合は1mol対150mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.15であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対4であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1対2であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.15であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.20である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-2-1と称する。

【0269】

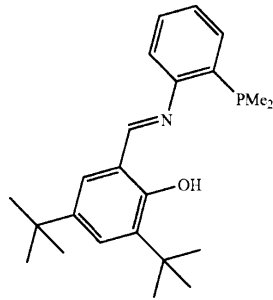
実施例II-2-2

以下の変更点を除いて、実施例II-2と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をアルミナに変更した。アルミナを、 N_2 雰囲気下で700で、6時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物を無水臭化マグネシウム($MgBr_2$)に変更し、非メタロセン配位子を

【化51】



10

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をエチルベンゼンに変更し、沈殿剤をシクロヘプタンに変更し、予備化学的処理剤をトリメチルアルミニウム($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)に変更し、化学的処理剤をチタンテトラブロミド(TiBr_4)に変更した。

【0270】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対250mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.20であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対1であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1対0.7であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.30であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.30である。

20

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-2-2と称する。

【0271】

実施例II-2-3

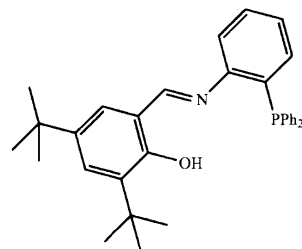
以下の変更点を除いて、実施例II-2と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をシリカとマグネシアの混合物(質量基準で1:1)に変更した。シリカとマグネシアの混合物を、Ar雰囲気下で600℃で、4時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物をエトキシマグネシウムクロリド($\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$)に変更し、非メタロセン配位子を

30

【化52】



40

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をキシレンに変更し、沈殿剤をデカンに変更し、予備化学的処理剤をトリイソブチルアルミニウム($\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)に変更し、化学的処理剤をテトラエチルチタン($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$)に変更した。

【0272】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対300mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.04であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対3であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1対1.5であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.05であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対

50

0.05である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-11-2 - 3 と称する。

【0273】

実施例11-2-4

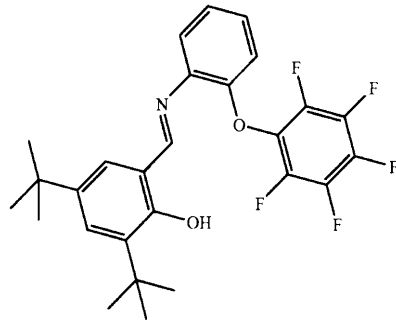
以下の変更点を除いて、実施例11-2 と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をモンモリロナイトに変更した。モンモリロナイトを、 N_2 雰囲気下で400で、8時間持続し焼成した。

マグネシウム化合物をブトキシマグネシウムブロミド ($MgBr(OC_4H_9)$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化53】

10



20

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をジエチルベンゼンに変更し、予備化学的処理剤をイソブチルアルミノキサンに変更し、化学的処理剤をテトラn-ブチルチタン ($Ti(C_4H_9)_4$) に変更した。

【0274】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対400mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.30であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対5であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.50であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.50である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-11-2 - 4 と称する。

30

【0275】

実施例11-2-5

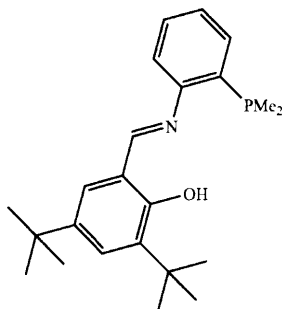
以下の変更点を除いて、実施例11-2 と実質的に同じ操作を行った。

多孔質担体をスチレン重合体に変更した。スチレン重合体を、 N_2 雰囲気下で100で、12時間持続し乾燥した。

マグネシウム化合物をメチル塩化マグネシウム ($Mg(CH_3)Cl$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化54】

40



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をクロロトルエンに変更し、予備化学的処理剤をジエチルメチルアルミニウム ($Al(CH_3)(CH_3CH_2)_2$) に変更し、化学的処理剤をテトラエチルジルコニウム ($Zr(CH_3CH_2)_4$) に変更した。

50

【0276】

ここで、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.10であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する質量比は1対10であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.10である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-II-2-5と称する。

【0277】

参考例 II-A

以下の変更点を除いて、実施例II-1と実質的に同じ操作を行った。

非メタロセン配位子が添加されなかった。

得られた触媒をCAT-II-Aと称する。

10

【0278】

参考例 II-B

以下の変更点を除いて、実施例II-1と実質的に同じ操作を行った。

塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比を1対0.16に変更した。

得られた触媒をCAT-II-Bと称する。

【0279】

参考例 II-C

以下の変更点を除いて、実施例II-1と実質的に同じ操作を行った。

塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比を1対0.04に変更した。

得られた触媒をCAT-II-Cと称する。

20

【0280】

参考例 II-D

以下の変更点を除いて、実施例II-1と実質的に同じ操作を行った。

複合担体が $TiCl_4$ で処理されなかった。

得られた触媒をCAT-II-Dと称する。

【0281】

実施例 II-3 (応用実施例 II)

本発明の実施例IIに従って製造した触媒CAT-II-1、CAT-II-2、CAT-II-1-1ないしCAT-II-1-5、CAT-II-2-1ないしCAT-II-2-5、ならびに触媒CAT-II-AないしCAT-II-Dのそれぞれを使用し、以下の条件にて以下の方法で、エチレンの単独重合及び共重合と超高分子量ポリエチレンの製造を行った。

30

【0282】

単独重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.8MPa、重合温度85、水素分圧0.2MPa、ならびに重合時間2時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加し、さらに0.2MPaになるまで水素ガスを供給した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.8MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量(質量基準)を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表II-1に示す。

40

【0283】

共重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.8MPa、重合温度85、水素分圧0.2MPa、ならびに重合時間2時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加し、一括にモノマーとしてのヘキセン-1を50g添加し、さらに0.2MPaになるまで水素ガスを供給した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.8MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量(質量基準)を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表II-1に示す。

【0284】

50

超高分子量ポリエチレンを製造するための重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.5MPa、重合温度70℃、助触媒の触媒における活性金属に対するモル比100、ならびに重合時間6時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.5MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量（質量基準）を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表II-2に示す。

【 0 2 8 5 】

【 表 3 】

表II-1：担持型非メタロセン触媒によるオレフィン重合反応の結果

番号	担持型非メタロセン触媒の番号	助触媒	Al/Tiモル比	重合型	重合活性 (kgPE/gCat)	ポリマー高密度 (g/cm ³)	分子量分布
1	CAT-II-1	トリエチルアルミニウム	100	単独重合	5.40	0.32	3.15
2	CAT-II-1	メチルアルミノキサン	100	単独重合	3.34	0.34	2.72
3	CAT-II-1	トリエチルアルミニウム	100	共重合	7.30	0.34	3.33
4	CAT-II-1	トリエチルアルミニウム	500	共重合	7.51	0.34	3.10
5	CAT-II-1-1	トリエチルアルミニウム	100	単独重合	1.88	0.28	-
6	CAT-II-1-2	トリエチルアルミニウム	100	単独重合	3.80	0.30	-
7	CAT-II-1-3	トリエチルアルミニウム	100	単独重合	2.62	0.29	-
8	CAT-II-1-4	トリエチルアルミニウム	100	単独重合	1.89	0.28	-
9	CAT-II-1-5	トリエチルアルミニウム	100	単独重合	4.80	0.31	-
10	CAT-II-2	トリエチルアルミニウム	100	単独重合	6.07	0.33	2.77
11	CAT-II-2	メチルアルミノキサン	100	単独重合	3.76	0.35	2.39
12	CAT-II-2	トリエチルアルミニウム	100	共重合	8.21	0.35	2.93

10

20

30

40

13	CAT-II-2	トリエチルアル ≡ニウム	500	共重合	8.45	0.34	2.73
14	CAT-II-2-1	トリエチルアル ≡ニウム	100	単重合	2.11	0.29	-
15	CAT-II-2-2	トリエチルアル ≡ニウム	100	単重合	4.27	0.30	-
16	CAT-II-2-3	トリエチルアル ≡ニウム	100	単重合	2.95	0.29	-
17	CAT-II-2-4	トリエチルアル ≡ニウム	100	単重合	2.13	0.29	-
18	CAT-II-2-5	トリエチルアル ≡ニウム	100	単重合	5.40	0.31	-
19	CAT-II-A	トリエチルアル ≡ニウム	100	単重合	4.20	0.31	4.60
20	CAT-II-B	トリエチルアル ≡ニウム	100	単重合	6.72	0.35	2.78
21	CAT-II-C	トリエチルアル ≡ニウム	100	単重合	4.72	0.32	3.60
22	CAT-II-D	トリエチルアル ≡ニウム	100	単重合	活性なし	-	-

【表 4】

表II-2：担持型非メタロセレン触媒による、超高分子量ポリエチレンを製造するための重合反応の結果

番号	担持型非メタロセレン触媒の番号	助触媒	重合活性 (kgPE/gCat)	ポリマー嵩密度 (g/cm ³)	粘度平均分子量 (10 ⁴ g/mol)
1	CAT-II-1	トリエチルアルミニウム	7.50	0.38	430
2	CAT-II-1	メチルアルミニウムノキサン	5.54	0.38	480
3	CAT-II-2	トリエチルアルミニウム	7.50	0.39	440
4	CAT-II-2	メチルアルミニウムノキサン	5.54	0.39	500
5	CAT-II-1-A	トリエチルアルミニウム	5.52	0.36	310
6	CAT-II-1-B	トリエチルアルミニウム	8.54	0.36	490
7	CAT-II-1-C	トリエチルアルミニウム	5.19	0.34	700
8	CAT-II-1-D	トリエチルアルミニウム	活性なし	-	-

【0287】

表II-1中の番号3と番号4、表II-2中の番号12と番号13での試験結果から判るように、助触媒の使用量を増えて、即ち、助触媒の触媒における活性金属に対するモル比を

10

20

30

40

50

増えてみた場合、触媒の重合活性とポリマーの嵩密度に対して顕著な影響がなかった。このことから、本発明にかかる方法によって調製された担持型非メタロセン触媒を使用して、比較的少量の助触媒だけで、比較的高いオレフィン重合活性を達成することができ、かつこれによって得られたポリエチレンなどのポリマーは、優れたポリマーのモルフォロジーおよび高いポリマーの嵩密度を示したことがわかる。

【0288】

表II-1中の番号1と3、番号10と12での試験結果を対比すると判るように、共重合に使用される時に、触媒の重合活性は、著しく高くなった。このことから、本発明にかかる方法によって調製された担持型非メタロセン触媒は、比較的顕著な共重合単量体効果を示したことがわかる。

10

【0289】

表II-1中の番号1と参考例番号19-21での試験結果を対比すると判るように、触媒において非メタロセン配位子の使用量を減少又は増加させることにより、その活性がその分低く又は高くなって、ポリマーの分子量分布もその分広く又は狭くなった。触媒において化学的処理剤の使用量を減少又は増加させることにより、その活性がその分低く又は高くなって、ポリマーの分子量分布もその分狭く又は広くなった。このことから、非メタロセン配位子は、ポリマーの分子量分布を狭くさせる作用を発揮したが、化学的処理剤は、触媒の活性を高くさせて、ポリマーの分子量分布を広くさせる作用を発揮したことがわかる。そのため、当業者によく知っているのは、二者の割合を変えることにより、重合活性およびポリマー性能が異なる触媒を得ることができた。

20

【0290】

表II-2から判るように、本発明にかかる方法によって調製された担持型非メタロセン触媒を使用して、超高分子量ポリエチレンを製造することができたことがわかる。また、ポリマーの嵩密度もある程度高くなった。さらに、表II-2中の番号1と2、番号3と4での試験結果を対比すると判るように、メチルアルミノキサンを助触媒として使用し、ポリマーの粘度平均分子量を増えることができた。表II-2中の番号1と参考例番号5-7での試験結果を対比すると判るように、触媒において非メタロセン配位子の使用量を減少又は増加させることにより、ポリマーの粘度平均分子量はその分低く又は高くなった。このことから判るように、非メタロセン配位子も、ポリマーの粘度平均分子量を増える作用を発揮した。

30

【0291】

表II-1中の番号22及び表II-2中の番号8での試験結果から判るように、担持型非メタロセン触媒については、化学的処理剤と反応せず、単純に非メタロセン配位子のみを含む場合には、重合活性を示しなかったことがわかる。

【0292】

表II-1中の番号1-9と番号10-18、及び表II-2中の番号1-2と番号3-4での試験結果を対比すると判るように、予備化学的処理剤で複合担体を処理してから、さらに化学的処理剤で処理して得られた担持型非メタロセン触媒は、化学的処理剤のみで処理して得られた担持型非メタロセン触媒よりも、比較的高いオレフィン重合活性、比較的高いポリマーの嵩密度、比較的狭いポリマーの分子量分布、比較的高い超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量を示した。

40

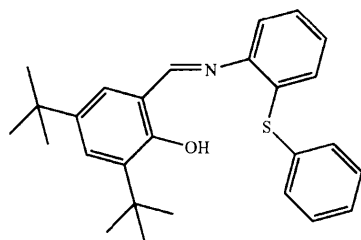
【0293】

実施例III(第三実施態様)

実施例III-1

無水塩化マグネシウムをマグネシウム化合物として使用し、テトラヒドロフランをマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒として使用し、 $TiCl_4$ を化学的処理剤として使用し、

【化55】



を非メタロセン配位子として使用した。

10

【0294】

無水塩化マグネシウム 5 g と非メタロセン配位子を計量し、テトラヒドロフランをそれに添加した後、常温で完全に溶解させた。2時間攪拌し、次に、それを、60℃まで加熱し、そのまま真空乾燥して、修飾担体を得た。

【0295】

次いで、当該修飾担体に、ヘキサン 60 ml を添加して、攪拌しながら 30 分の時間で、 $TiCl_4$ を滴下により添加し、60℃にて攪拌下で 4 時間で反応させ、濾過し、ヘキサンによって 2 回洗浄し（各回 60 ml）、常温で真空乾燥して、担持型非メタロセン触媒を得た。

【0296】

20

ここで、塩化マグネシウムのテトラヒドロフランに対する割合は 1 mol 対 210 ml であり、塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比は 1 対 0.08 であり、塩化マグネシウムの $TiCl_4$ に対するモル比は 1 対 0.15 である。

得られた担持型非メタロセン触媒を CAT-III-1 と称する。

【0297】

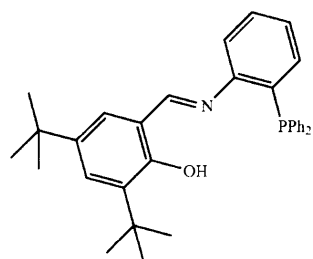
実施例 III-1-1

以下の変更点を除いて、実施例 III-1 と実質的に同じ操作を行った。

非メタロセン配位子を

【化56】

30



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をトルエンに変更し、化学的処理剤を $ZrCl_4$ に変更した。

マグネシウム化合物の溶液は、90℃で真空乾燥された。

40

【0298】

ここで、マグネシウム化合物のトルエンに対する割合は 1 mol 対 150 ml であり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は 1 対 0.15 であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は 1 対 0.20 である。

得られた担持型非メタロセン触媒を CAT-III-1-1 と称する。

【0299】

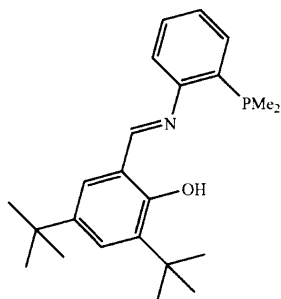
実施例 III-1-2

以下の変更点を除いて、実施例 III-1 と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物を無水臭化マグネシウム ($MgBr_2$) に変更し、非メタロセン配位子を

50

【化57】



10

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をエチルベンゼンに変更し、化学的処理剤を $TiBr_4$ に変更した。

マグネシウム化合物の溶液は、130 で真空乾燥された。

【0300】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対250mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.20であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.30である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-1-2と称する。

20

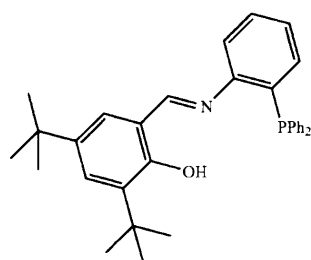
【0301】

実施例III-1-3

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエトキシマグネシウムクロリド ($MgCl(OC_2H_5)$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化58】



30

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をキシレンに変更し、化学的処理剤をテトラエチルチタン ($Ti(CH_3CH_2)_4$) に変更した。

マグネシウム化合物の溶液は、110 で真空乾燥された。

【0302】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対300mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.04であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.05である。

40

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-1-3と称する。

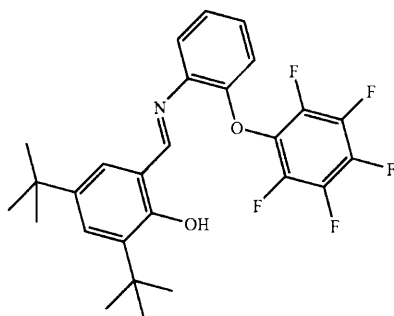
【0303】

実施例III-1-4

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をブトキシマグネシウムブロミド ($MgBr(OC_4H_9)$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化59】



10

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をジエチルベンゼンに変更し、化学的処理剤をテトラ n -ブチルチタン ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$) に変更した。

マグネシウム化合物の溶液は、100 で真空乾燥された。

【0304】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1 mol 対400 ml であり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1 対0.30であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1 対0.50である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-1-4と称する。

20

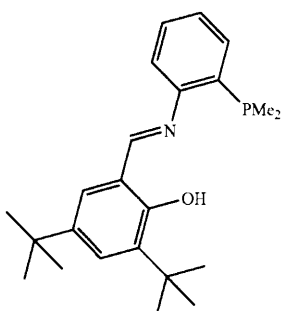
【0305】

実施例III-1-5

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をメチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化60】



30

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をクロロトルエンに変更し、化学的処理剤をテトラエチルジルコニウム ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$) に変更した。

マグネシウム化合物の溶液は、130 で真空乾燥された。

40

【0306】

ここで、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1 対0.10であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1 対0.10である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-1-5と称する。

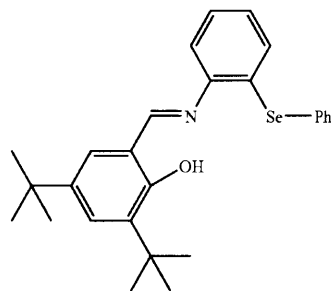
【0307】

実施例III-1-6

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化61】



10

に変更し、化学的処理剤をテトラエトキシチタン ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-1-6と称する。

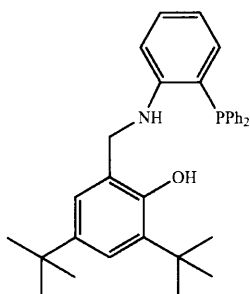
【0308】

実施例III-1-7

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエチルマグネシウム ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化62】



20

に変更し、化学的処理剤をイソブチルトリクロロチタン ($\text{Ti}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-1-7と称する。

【0309】

実施例III-1-8

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をメチルエトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$) に変更し、化学的処理剤をトリイソブトキシクロロチタン ($\text{TiCl}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-1-8と称する。

【0310】

実施例III-1-9

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエチル*n*-ブトキシマグネシウム ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$) に変更し、化学的処理剤をジメトキシジクロロジルコニウム ($\text{ZrCl}_2(\text{OCH}_3)_2$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-1-9と称する。

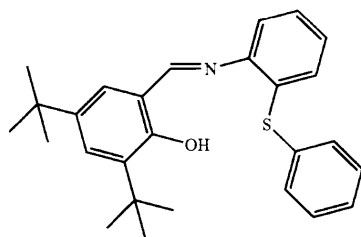
40

【0311】

実施例III-2

無水塩化マグネシウムをマグネシウム化合物として使用し、テトラヒドロフランをマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒として使用し、 TiCl_4 を化学的処理剤として使用し、

【化63】



を非メタロセン配位子として使用した。

10

【0312】

無水塩化マグネシウム 5 g と非メタロセン配位子を計量し、テトラヒドロフランをそれに添加した後、常温で完全に溶解させた。2時間攪拌し、次に、それを、60℃まで加熱し、そのまま真空乾燥して、修飾担体を得た。

【0313】

次いで、当該修飾担体に、ヘキサン 60 ml を添加して、攪拌下で、予備化学的処理剤としてのトリエチルアルミニウム（濃度 15 重量%のヘキサン溶液）で修飾担体を処理した。30分の時間で、トリエチルアルミニウムを滴下により添加し、60℃にて攪拌下で4時間で反応させてから、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し（各回 60 ml）、常温で真空乾燥した。

20

【0314】

次いで、こうして予備処理した修飾担体に、ヘキサン 60 ml を添加して、攪拌しながら30分の時間で、 $TiCl_4$ を滴下により添加し、60℃にて攪拌下で4時間で反応させ、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し（各回 60 ml）、常温で真空乾燥して、担持型非メタロセン触媒を得た。

【0315】

ここで、塩化マグネシウムのテトラヒドロフランに対する割合は 1 mol 対 210 ml であり、塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比は 1 対 0.08 であり、塩化マグネシウムのトリエチルアルミニウムに対するモル比は 1 対 0.15 であり、塩化マグネシウムの $TiCl_4$ に対するモル比は 1 対 0.15 である。

30

得られた担持型非メタロセン触媒を CAT-III-2 と称する。

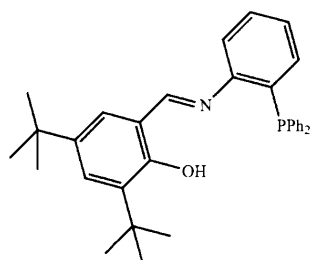
【0316】

実施例 III-2-1

以下の変更点を除いて、実施例 III-2 と実質的に同じ操作を行った。

非メタロセン配位子を

【化64】



40

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をトルエンに変更し、予備化学的処理剤をメチルアルミノキサン（MAO、濃度 10 重量%のトルエン溶液）に変更し、化学的処理剤を $ZrCl_4$ に変更した。

マグネシウム化合物の溶液は、90℃で真空乾燥された。

【0317】

ここで、マグネシウム化合物のトルエンに対する割合は 1 mol 対 150 ml であり、マ

50

マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.15であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.15であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.20である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-2-1と称する。

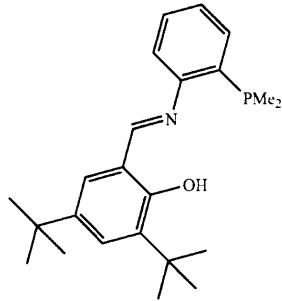
【0318】

実施例III-2-2

以下の変更点を除いて、実施例III-2と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物を無水臭化マグネシウム (MgBr_2) に変更し、非メタロセン配位子を

【化65】



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をエチルベンゼンに変更し、予備化学的処理剤をトリメチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) に変更し、化学的処理剤をチタントetraブロミド (TiBr_4) に変更した。

マグネシウム化合物の溶液は、130で真空乾燥された。

【0319】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対250mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.20であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.30であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.30である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-2-2と称する。

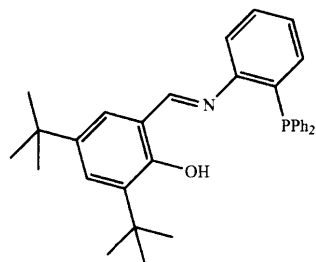
【0320】

実施例III-2-3

以下の変更点を除いて、実施例III-2と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエトキシマグネシウムクロリド ($\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化66】



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をキシレンに変更し、予備化学的処理剤をトリイソブチルアルミニウム ($\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$) に変更し、化学的処理剤をテトラエチルチタン ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$) に変更した。

マグネシウム化合物の溶液は、110で真空乾燥された。

【0321】

10

20

30

40

50

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1 mol対300mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.04であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.05であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.05である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-2-3と称する。

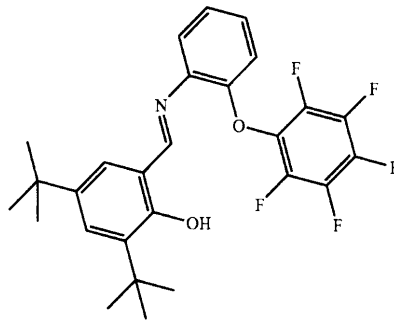
【0322】

実施例III-2-4

以下の変更点を除いて、実施例III-2と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をブトキシマグネシウムブロミド ($\text{MgBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化67】



10

20

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をジエチルベンゼンに変更し、予備化学的処理剤をイソブチルアルミノキサンのに変更し、化学的処理剤をテトラ-n-ブチルチタン ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$) に変更した。

マグネシウム化合物の溶液は、100 で真空乾燥された。

【0323】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1 mol対400mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.30であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.50であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.50である。

30

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-2-4と称する。

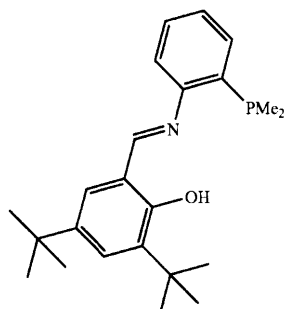
【0324】

実施例III-2-5

以下の変更点を除いて、実施例III-2と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をメチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化68】



40

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をクロロト

50

ルエンに変更し、予備化学的処理剤をジエチルメチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$) に変更し、化学的処理剤をテトラエチルジルコニウム ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$) に変更した。

マグネシウム化合物の溶液は、130 で真空乾燥された。

【0325】

ここで、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.10であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.10であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.10である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-III-2-5と称する。

【0326】

参考例 III-A

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

非メタロセン配位子が添加されなかった。

得られた触媒をCAT-III-Aと称する。

【0327】

参考例 III-B

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比を1対0.16に変更した。

得られた触媒をCAT-III-Bと称する。

【0328】

参考例 III-C

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比を1対0.04に変更した。

得られた触媒をCAT-III-Cと称する。

【0329】

参考例 III-D

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

修飾担体が TiCl_4 で処理されなかった。

得られた触媒をCAT-III-Dと称する。

【0330】

参考例 III-E

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物の溶液にヘキサンを60ml添加し、沈殿させて、次に、ろ過、ヘキサンで3回(各回60ml)洗浄させ、最後に60 で真空乾燥され、修飾担体を得た。

得られた触媒をCAT-III-Eと称する。

【0331】

参考例 III-F

以下の変更点を除いて、実施例III-1と実質的に同じ操作を行った。

無水塩化マグネシウムを、そのまま、非メタロセン配位子のジクロロメタン溶液に添加して、30 にて4時間で反応させて、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し(各回25ml)してから、真空乾燥した。

【0332】

次いで、それに、ヘキサン60mlを添加して、攪拌しながら30分の時間で、 TiCl_4 を滴下により添加し、60 にて攪拌下で4時間で反応させ、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し(各回60ml)、常温で真空乾燥して、触媒を得た。

得られた触媒をCAT-III-Fと称する。

【0333】

応用実施例 III

本発明の実施例IIIに従って製造した触媒CAT-III-1、CAT-III-2、CAT-III-1-1ないしCAT-III-1-5、CAT-III-2-1ないしCAT-III-2-5、ならびに触媒CAT-III-AないしCAT-III

10

20

30

40

50

- Fのそれぞれを使用し、以下の条件にて以下の方法で、エチレンの単独重合及び共重合と超高分子量ポリエチレンの製造を行った。

【0334】

単独重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.8MPa、重合温度85、水素分圧0.2MPa、ならびに重合時間2時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加し、さらに0.2MPaになるまで水素ガスを供給した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.8MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量（質量基準）を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表III-1に示す。

10

【0335】

共重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.8MPa、重合温度85、水素分圧0.2MPa、ならびに重合時間2時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加し、一括にモノマーとしてのヘキセン-1を50g添加し、さらに0.2MPaになるまで水素ガスを供給した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.8MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量（質量基準）を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表III-1に示す。

20

【0336】

超高分子量ポリエチレンを製造するための重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.5MPa、重合温度70、助触媒の触媒における活性金属に対するモル比100、ならびに重合時間6時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.5MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量（質量基準）を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表III-2に示す。

30

【0337】

【 表 5 】

表III-1: 担持型非メタロセン触媒によるオレフィン重合反応の結果

番号	担持型非メタロセン触媒の番号	助触媒	助触媒の触媒における活性金属に対するモル比	重合型	重合活性 (kgPE/gCat)	ポリマー高密度 (g/cm ³)	分子量分布
1	CAT-III-1	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	83.10	0.29	3.36
2	CAT-III-1	メチルアルミニウムキサン	100	単体重合	84.32	0.30	2.91
3	CAT-III-1	トリエチルアルミニウム	100	共重合	91.26	0.30	3.13
4	CAT-III-1	トリエチルアルミニウム	500	共重合	96.30	0.30	3.18
5	CAT-III-1-1	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	32.16	0.25	-
6	CAT-III-1-2	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	63.05	0.26	-
7	CAT-III-1-3	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	41.65	0.26	-
8	CAT-III-1-4	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	30.11	0.25	-
9	CAT-III-1-5	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	78.96	0.28	-
10	CAT-III-2	トリエチルアルミニウム	100	単体重合	93.47	0.30	2.96
11	CAT-III-2	メチルアルミニウムキサン	100	単体重合	94.84	0.31	2.56

10

20

30

40

12	CAT-III-2	トリエチルアル ≡ニウム	100	共重合	102.65	0.31	2.75
13	CAT-III-2	トリエチルアル ≡ニウム	500	共重合	108.32	0.31	2.80
14	CAT-III-2-1	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	36.17	0.26	-
15	CAT-III-2-2	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	70.92	0.27	-
16	CAT-III-2-3	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	46.85	0.27	-
17	CAT-III-2-4	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	33.87	0.26	-
18	CAT-III-2-5	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	88.81	0.29	-
19	CAT-III-A	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	66.85	0.28	4.35
20	CAT-III-B	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	96.67	0.31	2.84
21	CAT-III-C	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	75.11	0.29	3.61
22	CAT-III-D	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	活性なし	-	-
23	CAT-III-E	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	31.96	0.32	3.28
24	CAT-III-F	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	6.92	0.26	3.74

【表 6】

表III-2：担持型非メタロセン触媒による、超高分子量ポリエチレンを製造するための重合反応の結果

番号	担持型非メタロセン触媒の番号	助触媒	重合活性 (kgPE/gCat)	ポリマー嵩密度 (g/cm ³)	ポリマーの粘度平均分子量 (10 ⁴ g/mol)
1	CAT-III-1	トリエチルアルミニウム	88.92	0.34	380
2	CAT-III-1	メチルアルミニウムキサン	76.44	0.34	410
3	CAT-III-2	トリエチルアルミニウム	100.02	0.35	430
4	CAT-III-2	メチルアルミニウムキサン	85.98	0.36	480
5	CAT-III-1-A	トリエチルアルミニウム	74.10	0.31	315
6	CAT-III-1-B	トリエチルアルミニウム	93.60	0.33	475
7	CAT-III-1-C	トリエチルアルミニウム	79.32	0.32	382
8	CAT-III-1-D	トリエチルアルミニウム	活性なし	-	-
9	CAT-III-1-E	トリエチルアルミニウム	34.20	0.36	440
10	CAT-III-1-F	トリエチルアルミニウム	69.16	0.31	340

【0339】

表III-1中の番号3と番号4、表III-2中の番号12と番号13での試験結果から判るよう
に、助触媒の使用量を増えて、即ち、助触媒の触媒における活性金属に対するモル比を増
えてみた場合、触媒の重合活性とポリマーの嵩密度に対して顕著な影響がなかった。この

10

20

30

40

50

ことから、本発明にかかる方法によって調製された担持型非メタロセン触媒を使用して、比較的少量の助触媒だけで、比較的高いオレフィン重合活性を達成することができ、かつこれによって得られたポリエチレンなどのポリマーは、優れたポリマーのモルフォロジーおよび高いポリマーの嵩密度を示したことがわかる。

【0340】

表III-1中の番号1と3、番号10と12での試験結果を対比すると判るように、共重合に使用される時に、触媒の重合活性は、著しく高くなった。このことから、本発明にかかる方法によって調製された担持型非メタロセン触媒は、比較的顕著な共重合単量体効果を示したことがわかる。

【0341】

表III-1中の番号1と参考例番号19-21での試験結果を対比すると判るように、触媒において非メタロセン配位子の使用量を減少又は増加させることにより、その活性がその分低く又は高くなって、ポリマーの分子量分布もその分広く又は狭くなった。触媒において化学的処理剤の使用量を減少又は増加させることにより、その活性がその分低く又は高くなって、ポリマーの分子量分布もその分狭く又は広くなった。このことから、非メタロセン配位子は、ポリマーの分子量分布を狭くさせる作用を発揮したが、化学的処理剤は、触媒の活性を高くさせて、ポリマーの分子量分布を広くさせる作用を発揮したことがわかる。当業者がこのことから知っているのは、二者の割合を変えることにより、重合活性及びポリマー性能が異なる触媒を得ることができた。

【0342】

表III-1中の番号22及び表III-2中の番号8での試験結果から判るように、担持型非メタロセン触媒については、化学的処理剤と反応せず、単純に非メタロセン配位子のみを含む場合には、重合活性を示しなかったことがわかる。

【0343】

表III-1中の番号1と参考例番号23、表III-2中の番号1と9での試験結果を対比すると判るように、直接乾燥して得られた触媒は、濾過洗浄して得られた触媒よりも、比較的高い重合活性を示したがことがわかる。

【0344】

表III-1中の番号1-9と番号10-18、及び表III-2中の番号1-2と番号3-4での試験結果を対比すると判るように、予備化学的処理剤で修飾担体を処理してから、さらに化学的処理剤で処理して得られた担持型非メタロセン触媒は、化学的処理剤のみで処理して得られた担持型非メタロセン触媒よりも、比較的高いオレフィン重合活性、比較的高いポリマーの嵩密度、比較的狭いポリマーの分子量分布、比較的高い超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量を示した。

【0345】

表III-1中の番号1と番号24、及び表III-2中の番号1と番号10での試験結果を対比すると判るように、エチレンの重合においても、超高分子量ポリエチレンの製造においても、本発明にかかる製造方法で得られた触媒は、マグネシウム化合物(固体)がマグネシウム化合物の溶液に形成する工程を通せず、そのまま担体として得られた触媒よりも、重合活性、ポリマーの嵩密度、ポリマーの分子量分布や超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量などの面で、より優れた結果を示した。

【0346】

表III-2から、本発明にかかる触媒を採用することにより、超高分子量ポリエチレンを製造することができ、その嵩密度もある程度高くなった。表III-2中の番号1と番号2、番号3と番号4での試験結果を対比すると判るように、メチルアルミノキサンを助触媒に使用することにより、ポリマーの粘度平均分子量を高くさせることができたことがわかる。表III-2中の番号1と参考例番号5-7での試験結果を対比すると判るように、触媒において非メタロセン配位子の使用量を減少又は増加させることにより、ポリマーの粘度平均分子量もその分低く又は高くなった。このことから、非メタロセン配位子は、ポリマーの粘度平均分子量を高くさせる作用を発揮したことがわかる。

10

20

30

40

50

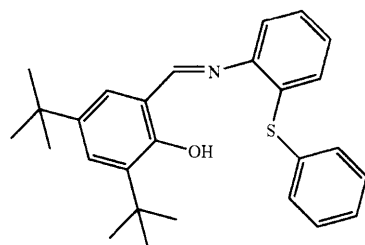
【0347】

実施例Ⅴ（第四実施態様）

実施例Ⅴ-1

無水塩化マグネシウムをマグネシウム化合物として使用し、テトラヒドロフランをマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒として使用し、 $TiCl_4$ を化学的処理剤として使用し、

【化69】



10

を非メタロセン配位子として使用した。

【0348】

無水塩化マグネシウム 5 g と非メタロセン配位子を計量し、テトラヒドロフランをそれに添加した後、常温で完全に溶解させた。2時間攪拌し、次に、沈殿剤としてのヘキサンを添加し、沈殿させて、ろ過、沈殿剤で2回（各回ごとに沈殿剤の使用量 = 添加量）洗浄し、60℃まで均一的に加熱し、真空乾燥して、修飾担体を得た。

20

【0349】

次いで、当該修飾担体に、ヘキサン 60 ml を添加して、攪拌しながら30分の時間で、 $TiCl_4$ を滴下により添加し、60℃にて攪拌下で4時間で反応させ、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し（各回 60 ml）、常温で真空乾燥して、担持型非メタロセン触媒を得た。

【0350】

ここで、塩化マグネシウムのテトラヒドロフランに対する割合は 1 mol 対 210 ml であり、塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比は 1 対 0.08 であり、沈殿剤のテトラヒドロフランに対する体積比は 1 対 1 であり、塩化マグネシウムの $TiCl_4$ に対するモル比は 1 対 0.15 である。

30

得られた担持型非メタロセン触媒を CAT-Ⅴ-1 と称する。

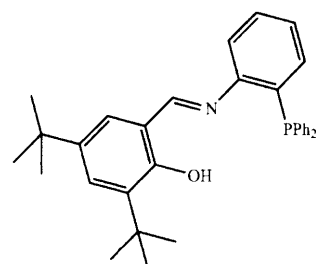
【0351】

実施例Ⅴ-1-1

以下の変更点を除いて、実施例Ⅴ-1と実質的に同じ操作を行った。

非メタロセン配位子を

【化70】



40

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をトルエンに変更し、沈殿剤をシクロヘキサンに変更し、化学的処理剤を $ZrCl_4$ に変更した。

【0352】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は 1 mol 対 250 ml であり、マグネシウム化合物の非メタロセ

50

ン配位子に対するモル比は1対0.15であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1対2であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.20である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT- I V -1-1と称する。

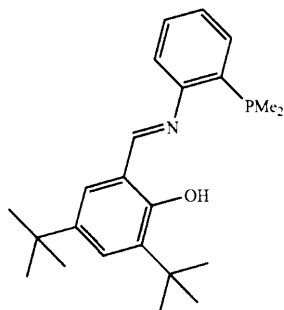
【0353】

実施例 I V -1-2

以下の変更点を除いて、実施例 I V -1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物を無水臭化マグネシウム ($MgBr_2$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化71】



10

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をエチルベンゼンに変更し、沈殿剤をシクロヘプタンに変更し、化学的処理剤を $TiBr_4$ に変更した。

【0354】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対300mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.20であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1対0.7であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.30である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT- I V -1 -2と称する。

30

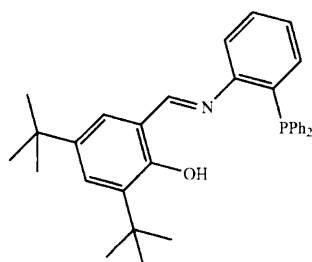
【0355】

実施例 I V -1-3

以下の変更点を除いて、実施例 I V -1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエトキシマグネシウムクロリド ($MgCl(OC_2H_5)$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化72】



40

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をキシレンに変更し、沈殿剤をデカンに変更し、化学的処理剤をテトラエチルチタン ($Ti(CH_3CH_2)_4$) に変更した。

【0356】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解する

50

ための溶媒に対する割合は1 mol対300mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.04であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1対1.5であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.05である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT- I V - 1 - 3と称する。

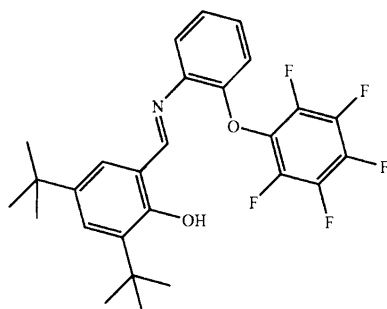
【 0 3 5 7 】

実施例 I V - 1 - 4

以下の変更点を除いて、実施例 I V - 1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をブトキシマグネシウムブロミド ($\text{MgBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$) に変更し、非メタロセン配位子を

【 化 7 3 】



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をジエチルベンゼンに変更し、化学的処理剤をテトラn-ブチルチタン ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$) に変更した。

【 0 3 5 8 】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1 mol対400mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.30であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.50である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT- I V - 1 - 4と称する。

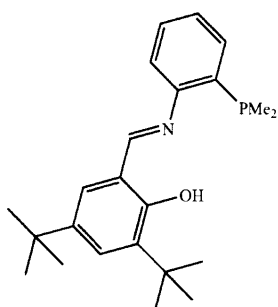
【 0 3 5 9 】

実施例 I V - 1 - 5

以下の変更点を除いて、実施例 I V - 1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をメチル塩化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$) に変更し、非メタロセン配位子を

【 化 7 4 】



に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をクロロトルエンに変更し、化学的処理剤をテトラエチルジルコニウム ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$) に変更した。

【 0 3 6 0 】

ここで、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.10であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.10である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT- I V - 1 - 5と称する。

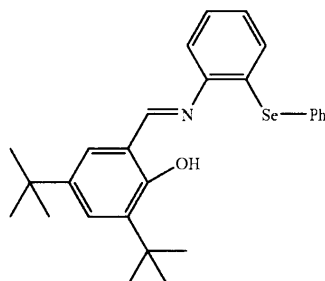
【 0 3 6 1 】

実施例 I V - 1 - 6

以下の変更点を除いて、実施例 I V - 1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエチル塩化マグネシウム ($Mg(C_2H_5)Cl$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化 7 5】



10

に変更し、化学的処理剤をテトラエトキシチタン ($Ti(OCH_2CH_3)_4$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT- I V - 1 - 6と称する。

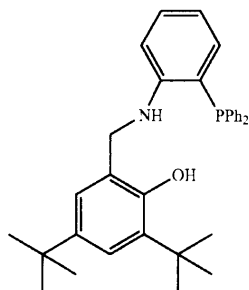
【 0 3 6 2 】

実施例 I V - 1 - 7

以下の変更点を除いて、実施例 I V - 1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエチルマグネシウム ($Mg(C_2H_5)_2$) に変更し、非メタロセン配位子を

【化 7 6】



30

に変更し、化学的処理剤をイソブチルトリクロロチタン ($Ti(i-C_4H_9)Cl_3$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT- I V - 1 - 7と称する。

【 0 3 6 3 】

実施例 I V - 1 - 8

以下の変更点を除いて、実施例 I V - 1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をメチルエトキシマグネシウム ($Mg(OC_2H_5)(CH_3)$) に変更し、化学的処理剤をトリイソブトキシクロロチタン ($TiCl(i-OC_4H_9)_3$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT- I V - 1 - 8と称する。

【 0 3 6 4 】

実施例 I V - 1 - 9

以下の変更点を除いて、実施例 I V - 1と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエチルn - ブトキシマグネシウム ($Mg(OC_4H_9)(C_2H_5)$) に変更し、化学的処理剤をジメトキシジクロロジルコニウム ($ZrCl_2(OCH_3)_2$) に変更した。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT- I V - 1 - 9と称する。

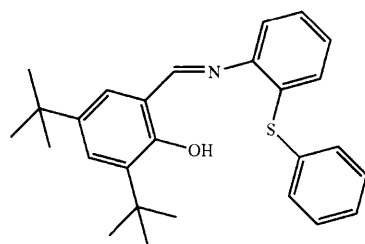
【 0 3 6 5 】

実施例 I V - 2

50

無水塩化マグネシウムをマグネシウム化合物として使用し、テトラヒドロフランをマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒として使用し、 $TiCl_4$ を化学的処理剤として使用し、

【化77】



10

を非メタロセン配位子として使用した。

【0366】

無水塩化マグネシウム 5 g と非メタロセン配位子を計量し、テトラヒドロフランをそれに添加した後、常温で完全に溶解させた。2 時間攪拌し、次に、沈殿剤としてのヘキサンを添加し、沈殿させて、ろ過、沈殿剤で 2 回（各回ごとに沈殿剤の使用量 = 添加量）洗浄し、60 まで均一的に加熱し、真空乾燥して、修飾担体を得た。

【0367】

次いで、当該修飾担体に、ヘキサン 60 ml を添加して、攪拌下で、予備化学的処理剤としてのトリエチルアルミニウム（濃度 15 重量%のヘキサン溶液）で修飾担体を処理した。30 分の時間で、トリエチルアルミニウムを滴下により添加し、60 にて攪拌下で 4 時間で反応させてから、濾過し、ヘキサンによって 2 回洗浄し（各回 60 ml）、常温で真空乾燥した。

20

【0368】

次いで、こうして予備処理した修飾担体に、ヘキサン 60 ml を添加して、攪拌しながら 30 分の時間で、 $TiCl_4$ を滴下により添加し、60 にて攪拌下で 4 時間で反応させ、濾過し、ヘキサンによって 2 回洗浄し（各回 60 ml）、常温で真空乾燥して、担持型非メタロセン触媒を得た。

【0369】

ここで、塩化マグネシウムのテトラヒドロフランに対する割合は 1 mol 対 210 ml であり、塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比は 1 対 0.08 であり、沈殿剤のテトラヒドロフランに対する体積比は 1 対 1 であり、塩化マグネシウムのトリエチルアルミニウムに対するモル比は 1 対 0.15 であり、塩化マグネシウムの $TiCl_4$ に対するモル比は 1 対 0.15 である。

得られた担持型非メタロセン触媒を CAT- I V - 2 と称する。

【0370】

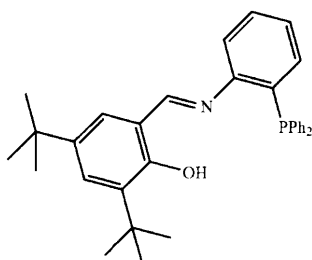
実施例 I V - 2 - 1

以下の変更点を除いて、実施例 I V - 2 と実質的に同じ操作を行った。

非メタロセン配位子を

40

【化78】



50

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をトルエンに変更し、沈殿剤をシクロヘキサンに変更し、予備化学的処理剤をメチルアルミノキサン(MAO、濃度10重量%のトルエン溶液)に変更し、化学的処理剤を $ZrCl_4$ に変更した。

【0371】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対250mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.15であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1対2であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.15であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.20である。

10

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-IV-2-1と称する。

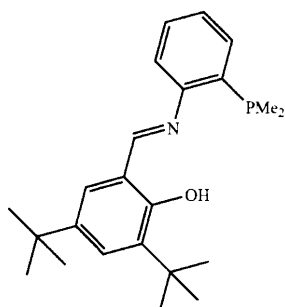
【0372】

実施例IV-2-2

以下の変更点を除いて、実施例IV-2と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物を無水臭化マグネシウム($MgBr_2$)に変更し、非メタロセン配位子を

【化79】



20

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をエチルベンゼンに変更し、沈殿剤をシクロヘプタンに変更し、化学的処理剤をチタンテトラブロミド($TiBr_4$)に変更した。

30

【0373】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対300mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.20であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1対0.7であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.30であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.30である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-IV-2-2と称する。

【0374】

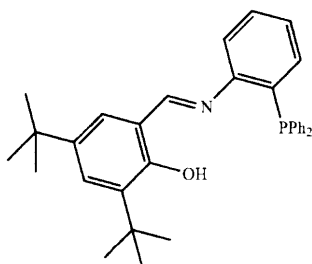
実施例IV-2-3

以下の変更点を除いて、実施例IV-2と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をエトキシマグネシウムクロリド($MgCl(OC_2H_5)$)に変更し、非メタロセン配位子を

40

【化 8 0】



10

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をキシレンに変更し、沈殿剤をデカンに変更し、予備化学的処理剤をトリイソブチルアルミニウム($\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)に変更し、化学的処理剤をテトラエチルチタン($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$)に変更した。

【0375】

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対300mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.04であり、沈殿剤のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する体積比は1対1.5であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.05であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.05である。

20

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-IV-2-3と称する。

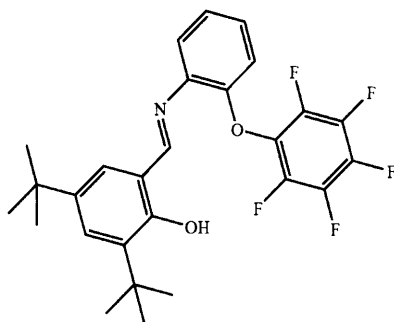
【0376】

実施例IV-2-4

以下の変更点を除いて、実施例IV-2と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をブトキシマグネシウムブロミド($\text{MgBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$)に変更し、非メタロセン配位子を

【化 8 1】



30

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をジエチルベンゼンに変更し、予備化学的処理剤をイソブチルアルミノキサンのに変更し、化学的処理剤をテトラn-ブチルチタン($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$)に変更した。

【0377】

40

ここで、マグネシウム化合物のマグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒に対する割合は1mol対400mlであり、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.30であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.50であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.50である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-IV-2-4と称する。

【0378】

実施例IV-2-5

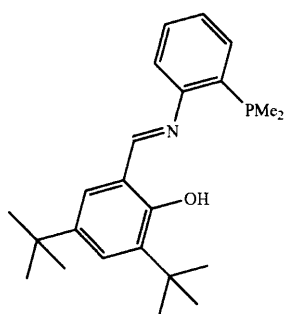
以下の変更点を除いて、実施例IV-2と実質的に同じ操作を行った。

マグネシウム化合物をメチル塩化マグネシウム($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$)に変更し、非メタロセン

50

配位子を

【化 8 2】



10

に変更し、マグネシウム化合物と非メタロセン配位子とを溶解するための溶媒をクロロトルエンに変更し、予備化学的処理剤をジエチルメチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$) に変更し、化学的処理剤をテトラエチルジルコニウム ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$) に変更した。

【0379】

ここで、マグネシウム化合物の非メタロセン配位子に対するモル比は1対0.10であり、マグネシウム化合物の予備化学的処理剤に対するモル比は1対0.10であり、マグネシウム化合物の化学的処理剤に対するモル比は1対0.10である。

得られた担持型非メタロセン触媒をCAT-IV-2-5と称する。

【0380】

20

参考例 IV-A

以下の変更点を除いて、実施例IV-1と実質的に同じ操作を行った。

非メタロセン配位子が添加されなかった。

得られた触媒をCAT-IV-Aと称する。

【0381】

参考例 IV-B

以下の変更点を除いて、実施例IV-1と実質的に同じ操作を行った。

塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比を1対0.16に変更した。

得られた触媒をCAT-IV-Bと称する。

【0382】

30

参考例 IV-C

以下の変更点を除いて、実施例IV-1と実質的に同じ操作を行った。

塩化マグネシウムの非メタロセン配位子に対するモル比を1対0.04に変更した。

得られた触媒をCAT-IV-Cと称する。

【0383】

参考例 IV-D

以下の変更点を除いて、実施例IV-1と実質的に同じ操作を行った。

修飾担体が TiCl_4 で処理されなかった。

得られた触媒をCAT-IV-Dと称する。

【0384】

40

参考例 IV-E

以下の変更点を除いて、実施例IV-1と実質的に同じ操作を行った。

無水塩化マグネシウムを、そのまま、非メタロセン配位子のジクロロメタン溶液に添加して、30 にて4時間で反応させ、沈殿剤としてのヘキサンを添加し、沈殿させ、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し(各回25ml)てから、真空乾燥した。

【0385】

次いで、それに、ヘキサン60mlを添加して、攪拌しながら30分の時間で、 TiCl_4 を滴下により添加し、60 にて攪拌下で4時間で反応させ、濾過し、ヘキサンによって2回洗浄し(各回60ml)、常温で真空乾燥して、触媒を得た。

得られた触媒をCAT-IV-Eと称する。

50

【0386】

応用実施例 I V

本発明の実施例 I V に従って製造した触媒CAT- I V -1、CAT- I V -2、CAT- I V -1-1ないしCAT- I V -1-5、CAT- I V -2-1ないしCAT- I V -2-5、ならびに触媒CAT- I V - AないしCAT- I V - Dのそれぞれを使用し、以下の条件にて以下の方法で、エチレンの単独重合及び共重合と超高分子量ポリエチレンの製造を行った。

【0387】

単独重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.8MPa、重合温度85、水素分圧0.2MPa、ならびに重合時間2時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加し、さらに0.2MPaになるまで水素ガスを供給した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.8MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量（質量基準）を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表 I V -1に示す。

10

【0388】

共重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.8MPa、重合温度85、水素分圧0.2MPa、ならびに重合時間2時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加し、一括にモノマーとしてのヘキセン-1を50g添加し、さらに0.2MPaになるまで水素ガスを供給した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.8MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量（質量基準）を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表 I V -1に示す。

20

【0389】

超高分子量ポリエチレンを製造するための重合：重合用の5Lオートクレーブ、スラリー重合プロセス、重合用溶媒としてのヘキサン2.5L、重合全圧0.5MPa、重合温度70、助触媒の触媒における活性金属に対するモル比100、ならびに重合時間6時間。まず、オートクレーブにヘキサン2.5Lを入れ、攪拌手段を始動させた。次に、担持型非メタロセン触媒および助触媒の混合物50mgを添加した後、エチレンを連続的に供給して、重合全圧を0.5MPaに維持した。重合反応が終了した後、オートクレーブの内部を大気に開放して、内容物としてのポリマーを排出し、乾燥後にその重量（質量基準）を計量した。当該重合反応の詳細及び重合の評価結果を以下の表 I V -2に示す。

30

【0390】

【表7】

表IV-1：担持型非メタロセン触媒によるオレフィン重合反応の結果

番号	担持型非メタロセン触媒の番号	助触媒	助触媒の触媒における活性金属に対するモル比	重合型	重合活性 (kgPE/gCat)	ポリマー高密度 (g/cm ³)	分子量分布
1	CAT-IV-1	トリエチルアルミニウム	100	単重合	31.96	0.32	3.28
2	CAT-IV-1	メチルアルミニウムキサン	100	単重合	32.43	0.33	2.87
3	CAT-IV-1	トリエチルアルミニウム	100	共重合	35.10	0.33	3.02
4	CAT-IV-1	トリエチルアルミニウム	500	共重合	37.04	0.33	3.24
5	CAT-IV-1-1	トリエチルアルミニウム	100	単重合	12.37	0.27	-
6	CAT-IV-1-2	トリエチルアルミニウム	100	単重合	24.25	0.29	-
7	CAT-IV-1-3	トリエチルアルミニウム	100	単重合	16.02	0.28	-
8	CAT-IV-1-4	トリエチルアルミニウム	100	単重合	11.58	0.27	-
9	CAT-IV-1-5	トリエチルアルミニウム	100	単重合	30.37	0.30	-
10	CAT-IV-2	トリエチルアルミニウム	100	単重合	35.95	0.33	2.90
11	CAT-IV-2	メチルアルミニウムキサン	100	単重合	36.48	0.34	2.53

12	CAT-IV-2	トリエチルアル ≡ニウム	100	共重合	39.42	0.33	2.68
13	CAT-IV-2	トリエチルアル ≡ニウム	500	共重合	41.66	0.34	2.87
14	CAT-IV-2-1	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	13.91	0.28	-
15	CAT-IV-2-2	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	27.28	0.30	-
16	CAT-IV-2-3	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	18.02	0.29	-
17	CAT-IV-2-4	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	13.03	0.29	-
18	CAT-IV-2-5	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	34.16	0.30	-
19	CAT-IV-A	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	25.71	0.31	4.16
20	CAT-IV-B	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	37.18	0.34	2.67
21	CAT-IV-C	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	28.89	0.32	3.44
22	CAT-IV-D	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	活性なし	-	-
23	CAT-IV-D	トリエチルアル ≡ニウム	100	単独重合	活性なし	-	-

【 0 3 9 1 】

10

20

30

40

【 表 8 】

表 I V-2：担持型非メタロセン触媒による、超高分子量ポリエチレンを製造するための重合反応の結果

番号	担持型非メタロセン触媒の番号	助触媒	重合活性 (kgPE/gCat)	ポリマー嵩密度 (g/cm ³)	ポリマーの粘度平均分子量 (10 ⁴ g/mol)
1	CAT-IV-1	トリエチルアルミニウム	34.2	0.36	440
2	CAT-IV-1	メチルアルミニウムノキサン	29.4	0.36	500
3	CAT-IV-2	トリエチルアルミニウム	38.47	0.38	470
4	CAT-IV-2	メチルアルミニウムノキサン	33.07	0.38	550
5	CAT-IV-1-A	トリエチルアルミニウム	26.5	0.33	220
6	CAT-IV-1-B	トリエチルアルミニウム	36.0	0.35	520
7	CAT-IV-1-C	トリエチルアルミニウム	28.2	0.34	280
8	CAT-IV-1-D	トリエチルアルミニウム	活性なし	-	-
9	CAT-IV-1-E	トリエチルアルミニウム	20.5	0.32	400

【 0 3 9 2 】

表 I V-1中の番号3と番号4、表 I V-2中の番号12と番号13での試験結果から判るように、助触媒の使用量を増えて、即ち、助触媒の触媒における活性金属に対するモル比を増えてみた場合、触媒の重合活性とポリマーの嵩密度に対して顕著な影響がなかった。このことから、本発明にかかる方法によって調製された担持型非メタロセン触媒を使用して

10

20

30

40

50

、比較的少量の助触媒だけで、比較的高いオレフィン重合活性を達成することができ、かつこれによって得られたポリエチレンなどのポリマーは、優れたポリマーのモルフォロジーおよび高いポリマーの嵩密度を示したことがわかる。

【0393】

表IV-1中の番号1と3、番号10と12での試験結果を対比すると判るように、共重合に使用される時に、触媒の重合活性は、著しく高くなった。このことから、本発明にかかる方法によって調製された担持型非メタロセン触媒は、比較的顕著な共重合単量体効果を示したことがわかる。

【0394】

表IV-1中の番号1と参考例番号19-21での試験結果を対比すると判るように、触媒において非メタロセン配位子の使用量を減少又は増加させることにより、その活性がその分低く又は高くなって、ポリマーの分子量分布もその分広く又は狭くなった。触媒において化学的処理剤の使用量を減少又は増加させることにより、その活性がその分低く又は高くなって、ポリマーの分子量分布もその分狭く又は広くなった。このことから、非メタロセン配位子は、ポリマーの分子量分布を狭くさせる作用を発揮したが、化学的処理剤は、触媒の活性を高くさせて、ポリマーの分子量分布を広くさせる作用を発揮したことがわかる。当業者がこのことから知っているのは、二者の割合を変えることにより、重合活性およびポリマー性能が異なる触媒を得ることができた。

【0395】

表IV-1中の番号22及び表IV-2中の番号8での試験結果から判るように、担持型非メタロセン触媒については、化学的処理剤と反応せず、単純に非メタロセン配位子のみを含む場合には、重合活性を示しなかったことがわかる。

【0396】

表IV-1中の番号1-9と番号10-18、及び表IV-2中の番号1-2と番号3-4での試験結果を対比すると判るように、予備化学的処理剤で修飾担体を処理してから、さらに化学的処理剤で処理して得られた担持型非メタロセン触媒は、化学的処理剤のみで処理して得られた担持型非メタロセン触媒よりも、比較的高いオレフィン重合活性、比較的高いポリマーの嵩密度、比較的狭いポリマーの分子量分布、比較的高い超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量を示した。

【0397】

表IV-1中の番号1と番号23、及び表IV-2中の番号1と番号9での試験結果を対比すると判るように、エチレンの重合においても、超高分子量ポリエチレンの製造においても、本発明にかかる製造方法で得られた触媒は、マグネシウム化合物(固体)がマグネシウム化合物の溶液に形成する工程を通せず、そのまま担体として得られた触媒よりも、重合活性、ポリマーの嵩密度、ポリマーの分子量分布や超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量などの面で、より優れた結果を示した。

【0398】

表IV-2から、本発明にかかる触媒を採用することにより、超高分子量ポリエチレンを製造することができ、その嵩密度もある程度高くなった。番号1と番号2、番号3と番号4での試験結果を対比すると判るように、メチルアルミノキサンを助触媒に使用することにより、ポリマーの粘度平均分子量を高くさせることができたことがわかる。表IV-2中の番号1と参考例番号5-7での試験結果を対比すると判るように、触媒において非メタロセン配位子の使用量を減少又は増加させることにより、ポリマーの粘度平均分子量もその分低く又は高くなった。このことから、非メタロセン配位子は、ポリマーの粘度平均分子量を高くさせる作用を発揮したことがわかる。

【0399】

本発明の範囲または精神から離れることなく、本発明について種々の変更および変形を行うことができるということは、当業者には明らかであろう。従って、特許請求の範囲に記載された範囲およびその均等の範囲に含まれるのであれば、本発明についての種々の変更および変形も本発明の範囲内のものであると解されたい。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 200910210989.8
(32)優先日 平成21年11月13日(2009.11.13)
(33)優先権主張国 中国(CN)
- (31)優先権主張番号 200910210986.4
(32)優先日 平成21年11月13日(2009.11.13)
(33)優先権主張国 中国(CN)
- (74)代理人 100111730
弁理士 伊藤 武泰
- (72)発明者 姚 小 利
中華人民共和国江蘇省南京市六合区大廠新華路777号
- (72)発明者 李 傅 峰
中華人民共和国江蘇省南京市六合区大廠新華路777号
- (72)発明者 任 鴻 平
中華人民共和国江蘇省南京市六合区大廠新華路777号
- (72)発明者 馬 忠 林
中華人民共和国江蘇省南京市六合区大廠新華路777号
- (72)発明者 郭 峰
中華人民共和国江蘇省南京市六合区大廠新華路777号
- (72)発明者 汪 升 秀
中華人民共和国江蘇省南京市六合区大廠新華路777号
- (72)発明者 劉 經 偉
中華人民共和国江蘇省南京市六合区大廠新華路777号
- (72)発明者 王 並 明
中華人民共和国江蘇省南京市六合区大廠新華路777号

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 国際公開第2009/052700(WO, A1)
特表2008-524344(JP, A)
米国特許出願公開第2005/0004331(US, A1)
国際公開第2009/052701(WO, A1)
特表2009-537573(JP, A)
特表2013-506038(JP, A)
中国特許出願公開第1461756(CN, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F4/60-4/70