

明 細 書

オレフィン重合体の製造方法

5 技術分野

本発明は、オレフィン重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、メタロセン錯体に代表される遷移金属化合物を用いるオレフィン重合体の製造方法において、芳香族炭化水素を溶媒として用いる必要の無い方法に関する。

- 10 なお、本発明において、オレフィン重合体はオレフィンの単独重合体および複数種類のオレフィンの共重合体を含む。

背景技術

- 15 遷移金属化合物、中でもジイミン錯体や、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を2個もしくは1個有する遷移金属錯体、いわゆる非メタロセン錯体やメタロセン錯体とアルミノキサンとを用いてなる重合用触媒がオレフィン重合において高活性を示すことが報告されており、特にメタロセン錯体を用いると、分子量分布および組成分布の狭いオレフィン重合体を生成するなど、工業的にも極めて有用な特徴を示すことから、近年多くの報告がなされている（例えば、特開昭58-19309号公報等）。また、アルミノキサンを用いない系、即ち特
- 20 定のホウ素化合物を用いる方法においても、オレフィン重合において高活性を示すことも報告されている（例えば、特表平1-502036号公報、特開平6-157651号公報、特開平3-163088号公報、特開平3-188092号公報等）。

- 25 既知の遷移金属化合物、例えば、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリル（tert-ブチルアミド）（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライドなどは、トルエンのような芳香族炭化水素溶媒には可溶であるが脂肪族炭化水素溶媒にはほとんど溶解しないため、芳香族炭化水素溶媒の溶液として扱うのが通常であった。

また、前記のホウ素化合物は粒状の固体であって、トルエンのような芳香族炭化水素溶媒にはある程度は溶解するが、他の溶媒、特に脂肪族炭化水素系溶媒に対する溶解度は非常に低いという問題があり、総じて、従来の遷移金属化合物を用いるオレフィンの重合においては、トルエンなどの芳香族炭化水素溶媒の使用を余儀なくされていた。かかる溶媒は、製品としてのポリマーに残留して臭気を伴う恐れがあり、大きな問題である。

発明の開示

本発明の目的は、遷移金属化合物を用いるオレフィン重合体の製造方法において、製品としてのポリマーに残留し、臭気を伴う恐れのある芳香族炭化水素溶媒を用いる必要のない方法を提供することにある。

本発明によれば、触媒成分として下記 (A) および (C) を用いてなるオレフィン重合用触媒、あるいは触媒成分として下記 (A)、(B) および (C) を用いてなるオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを単独重合または共重合するオレフィン重合体の製造方法にかかるものである。

(A) 脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した遷移金属化合物

(B) 脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した下記 (B 1) ~ (B 3) から選ばれる化合物

(B 1) 一般式 $E^1_a Al Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(B 2) 一般式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(B 3) 一般式 $E^3 \{-Al(E^3)-O-\}_c Al E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(上記各一般式においてそれぞれ、 $E^1 \sim E^3$ は炭素原子数 1 ~ 8 の炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は同じであっても異なっても良い。Z は水素原子又はハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なっても良い。a は $0 < a \leq 3$ を満足する数で、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

(C) 脂肪族炭化水素化合物に懸濁またはスラリー化した下記 (C 1) ~ (C 3

）から選ばれる一種以上のホウ素化合物

(C 1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

(C 2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(C 3) 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

- 5 (上記各一般式においてそれぞれ、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ はハロゲン原子、1～20個の炭素原子を含む炭化水素基、1～20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、1～20個の炭素原子を含む置換シリル基、1～20個の炭素原子を含むアルコキシ基又は2～20個の炭素原子を含むアミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。G⁺は無機または有機のカチオンであり、Lは中性ルイス塩基であり、(L-H)⁺はブレンステッド酸である。)
- 10

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

- 本発明のオレフィン重合用触媒を構成する成分(A)および成分(C)、あるいはさらに成分(B)は、全て芳香族炭化水素化合物を溶媒として必要としない。
- 15 。これらの触媒成分を溶解、懸濁またはスラリー化させる溶媒としては、脂肪族炭化水素溶媒を用いる。

(A) 遷移金属成分

本発明で使用するオレフィン重合用触媒の成分(A)は、脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した遷移金属化合物である。

- 20 遷移金属化合物として好ましくは、元素の周期率表(1993年、IUPAC)の第3～12族またはランタノイド族の遷移金属の化合物であり、種々のオレフィン重合活性を有する遷移金属化合物、例えばメタロセン錯体や非メタロセン錯体が利用可能である。より好ましくは、第4族またはランタナイド系列の遷移金属化合物であり、さらに好ましくは少なくとも一つのシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を持つ遷移金属化合物、即ちメタロセン系遷移金属化合物である。
- 25

メタロセン系遷移金属化合物は、例えば下記一般式(3)で表される化合物である。

一般式(3) $ML_aR^{3}_{p-a}$

(式中、Mは元素の周期律表(1993年、IUPAC)の第4族またはランタナイド系列の遷移金属原子である。Lはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基またはヘテロ原子を含有する基であり、少なくとも1つはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。複数のLは同じであっても異なっており、また互いに架橋していても良い。R³はハロゲン原子あるいは炭素原子数1~20個の炭化水素基である。aは0<a≤pなる数字、pは遷移金属原子Mの原子価である。)

メタロセン系遷移金属化合物を表す一般式(3)において、Mは元素の周期律表(1993年、IUPAC)の第4族またはランタナイド系列の遷移金属原子である。その具体例としては、周期律表の第4族の遷移金属原子としてはチタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子等が挙げられ、ランタナイド系列の遷移金属原子としてはサマリウム原子等が挙げられる。好ましくは、チタニウム原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である。

メタロセン系遷移金属化合物を表す一般式(3)において、Lはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基またはヘテロ原子を含有する基であり、少なくとも1つはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。複数のLは同じであっても異なっており、また互いに架橋していても良い。

シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -置換シクロペンタジエニル基、またはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する多環式基等が挙げられる。 η^5 -置換シクロペンタジエニル基の置換基としては炭素原子数1~20個の炭化水素基、炭素原子数1~20個のハロゲン化炭化水素基、あるいは炭素原子数1~20個のシリル基等が挙げられる。また、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する多環式基としては η^5 -インデニル基や η^5 -フルオレニル基等が挙げられる。

ヘテロ原子を含有する基におけるヘテロ原子としては窒素原子、リン原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。かかるヘテロ原子を含有する基の例としては、炭化水素アミノ基、炭化水素ホスフィノ基、炭化水素オキシ基、炭化水素チオ基などが挙げられ、好ましくは、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアルキル

ホスフィノ基またはジアリールホスフィノ基である。

- η^5 -置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ノルマルプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ノルマルブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -第2級ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -第3級ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリメチルシリルシクロペンタジエニル基等が挙げられる。

- シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する多環式基の具体例としては、 η^5 -インデニル基、 η^5 -2-メチルインデニル基、 η^5 -4-メチルインデニル基、 η^5 -4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、 η^5 -フルオレニル基等が挙げられる。

- ヘテロ原子を含有する基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリル基、ジメチルホスフィノ基等が挙げられる。

- シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基同士、またはシクロペンタジエニル骨格を有する基とヘテロ原子を含有する基は架橋されていても良く、その場合、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、ジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基等の置換アルキレン基、またはシリレン基、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基などの置換シリレン基等が介在していてもよい。

メタロセン系遷移金属化合物を表す一般式(3)における R^3 は、ハロゲン原子、または炭素原子数1~20個の炭化水素基である。 a は $0 < a \leq p$ なる数字、 p は遷移金属原子Mの原子価である。 R^3 の具体例としては、ハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素原子数1~20個の炭

化水素基としてメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、フェニル基、ベンジル基等が挙げられる。R³として好ましくは塩素原子、メチル基またはベンジル基である。

上記、一般式(3)で表されるメタロセン系遷移金属化合物の内、遷移金属原子Mがジルコニウム原子である化合物の具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル)(ジメチルアミド)ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル)(フェノキシ)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリル(*tert*-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル(*tert*-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル等が挙げられる。

また、上記のジルコニウム化合物においてジルコニウムをチタニウムまたはハ

フニウムに置き換えた化合物も同様に例示することができる。

これらのメタロセン系遷移金属化合物は一種類のみを用いてもよく、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

- 5 本発明で使用するオレフィン重合用触媒の成分(A)は、脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した遷移金属化合物であるが、好ましくは、脂肪族炭化水素化合物に溶解した遷移金属化合物が用いられる。

- 10 かかる脂肪族炭化水素化合物に可溶な遷移金属化合物としては、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド等が挙げられる。

(B) 有機金属成分

本発明において用いる成分(B)は、脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した下記(B1)～(B3)から選ばれる化合物である。

- 15 (B1) 一般式 $E^1_a Al Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(B2) 一般式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(B3) 一般式 $E^3 \{-Al(E^3)-O-\}_c Al E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

- 20 (上記各一般式においてそれぞれ、 $E^1 \sim E^3$ は炭素原子数1～8の炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は同じであっても異なっても良い。 Z は水素原子又はハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なっても良い。 a は $0 < a \leq 3$ を満足する数で、 b は2以上の整数を、 c は1以上の整数を表す。)

- 25 一般式 $E^1_a Al Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物(B1)の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウム

クロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；

5 メチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。

好ましくはトリアルキルアルミニウムであり、より好ましくはトリエチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムである。

10

一般式 $\{-A 1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン (B 2)、一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}_c A 1 E^3$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン (B 3) における、 E^2 および E^3 の具体例としてはそれぞれ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-

15 チル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。*b* は 2 以上の整数であり、*c* は 1 以上の整数である。好ましくは、 E^2 及び E^3 はメチル基、またはイソブチル基であり、*b* は 2 ~ 40、*c* は 1 ~ 40 である。

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限

20 はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させて作る方法が例示できる。

25 (C) 第三成分

本発明において成分 (C) としては、下記 (C 1) ~ (C 3) から選ばれる一種以上のホウ素化合物が用いられる。

(C 1) 一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物

(C 2) 一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(C 3) 一般式 $(L-H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物 (C 1) において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、1～20個の炭素原子を含む炭化水素基、1～20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、1～
5 20個の炭素原子を含む置換シリル基、1～20個の炭素原子を含むアルコキシ基又は2～20個の炭素原子を含むアミノ基であり、それらは同じであっても異なっているいても良い。好ましい $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、1～20個の炭素原子を含む炭化水素基、1～20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。

化合物 (C 1) の具体例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン
10 、トリス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等が挙げられるが、最も好ましくは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。

15 一般式 $G^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 (C 2) において、 G^+ は無機または有機のカチオンであり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の (C 1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

一般式 $G^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表される化合物の具体例としては、無機のカチオンである G^+ には、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである G^+ には、トリフェニルメチルカチオンなどが挙げられる。 G^+ として好ましくは、カルベニウムカチオンである。 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ には、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボレート、
20 テトラキス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボレート、フェニルトリス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートなどが挙げられる。

これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス (ペンタフ

ルオロフェニル) ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、銀テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートである。

また、一般式 $(L-H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 (C 3) においては、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の (C 1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

一般式 $(L-H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表される化合物の具体例としては、ブレンステッド酸である $(L-H)^+$ には、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ には、前述と同様のものが挙げられる。

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムテ

ラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリ（ノルマルブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、もしくは、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

- 5 成分（C）として好ましくは（C 2）または（C 3）であり、特に好ましくはトリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートまたはN，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートであり、最も好ましくはN，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

10 [オレフィン重合用触媒]

- 本発明においてオレフィン重合用触媒としては、触媒成分として上記の（A）および（C）を用いてなるオレフィン重合用触媒、あるいは触媒成分として上記の（A）、（B）および（C）を用いてなるオレフィン重合用触媒を用いる。好ましくは、上記の各触媒成分それぞれの一部または全部を連続的に触媒調合装置
- 15 に供給して調整したオレフィン重合用触媒、あるいは上記の各触媒成分を連続的にオレフィン重合装置に供給して調整したオレフィン重合用触媒が用いられる。触媒調合装置またはオレフィン重合装置に供給する際には、各触媒成分を任意の順序で投入し使用することができるが、またそれらの任意の組合せを予め接触させてから用いても良い。

- 20 本発明においては各触媒成分を、脂肪族炭化水素化合物に懸濁もしくはスラリー化した状態で用いることがある。ここで、本発明において溶媒に懸濁もしくはスラリー化した状態とは、固体が溶媒に完全には溶解せず、固体粒子が溶媒中に分散している状態をいう。本発明においては、懸濁状態とスラリー化状態とは特に区別して扱わない。

- 25 本発明においては、上記の各触媒成分を溶媒に懸濁もしくはスラリー化した状態で供給する際に、例えば配管内で各触媒成分が沈積しないように、懸濁もしくはスラリー化した状態での各触媒成分の沈降速度が配管内流速よりも遅いことが好ましい。

本発明において、溶媒に溶解、懸濁またはスラリー化に用いる溶媒としては、

各触媒成分の使用に際し問題とならない脂肪族炭化水素化合物であれば特に限定されず、例えばブタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ドデカン、流動パラフィン等を挙げることができる。

本発明においては、懸濁もしくはスラリー化した状態での各触媒成分の沈降速度が配管内流速よりも遅くなるよう、粘度の高い溶媒を用いることが好ましい。
5 溶媒の粘度として好ましくは、0.8 cp（センチポアズ）以上であり、より好ましくは1.4～1200 cpであり、さらに好ましくは1.6～50 cpである。

かかる高粘度溶媒の具体例としては、ドデカン、各種の流動パラフィンなどや
10 、これらと他の溶媒との混合溶媒が挙げられる。流動パラフィンとしては例えば2～2000 cp程度のさまざまな粘度の市販されているものを使用できる。

なお、ここでいう粘度は20℃における粘度をいう。

かかる高粘度溶媒は、特に上記の成分（C）の溶媒として用いるのが好ましく、さらには上記の成分（C）および（A）の溶媒として用いるのが好ましい。

15 本発明において、各触媒成分を触媒調合装置またはオレフィン重合装置に供給する場合に配管を用いる際の配管の管径には特に制限はないが、0.5～100 mm、好ましくは1～50 mm、さらに好ましくは1.5～30 mmである。

各触媒成分の濃度は、重合反応器に各触媒成分を供給する装置の性能などの条件により、適宜選択されるが、一般に、成分（A）が、通常0.01～500 $\mu\text{mol/g}$
20 mol/g で、より好ましくは、0.05～100 $\mu\text{mol/g}$ 、さらに好ましくは、0.05～50 $\mu\text{mol/g}$ 、成分（B）が、Al原子換算で、通常0.01～10000 $\mu\text{mol/g}$ で、より好ましくは、0.1～5000 $\mu\text{mol/g}$ 、さらに好ましくは、0.1～2000 $\mu\text{mol/g}$ 、成分（C）は、通常0.01～500 $\mu\text{mol/g}$ で、より好ましくは、0.05～200 $\mu\text{mol/g}$
25 mol/g 、さらに好ましくは、0.05～100 $\mu\text{mol/g}$ の範囲にあるように各成分を用いることが望ましい。

上記の成分（C）や多くの成分（A）はトルエンなどの芳香族炭化水素化合物にはある程度は溶解するが、脂肪族炭化水素化合物への溶解度は低く、溶液に含まれる上記の成分（C）は少量であるが、各触媒成分を溶媒に懸濁もしくはスラ

リー化した状態で供給する方法により、特に成分（C）を多量かつより小さい容積で供給することが可能であり、好ましい。

上記の成分（C）と溶媒との使用量の比は、溶媒容積に対するホウ素化合物のモル数として、0.0001～800ミリモル／リットルで供給することが可能であり、より好ましくは0.001～500ミリモル／リットルで供給可能である。

本発明で使用するオレフィン重合用触媒における各触媒成分の使用量は、成分（B）／成分（A）のモル比が0.1～10000で、好ましくは5～2000、成分（C）／成分（A）のモル比が0.01～100で、好ましくは0.5～10の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

本発明において重合に適用できるオレフィンとしては、炭素原子数2～20個のオレフィン類のいずれをも用いることができ、同時に2種類以上のオレフィンを用いることもできる。かかるオレフィンの具体例としては、エチレン；プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、ヘプテンー1、オクテンー1、ノネンー1、デセンー1等の直鎖状 α -オレフィン類；3-メチルブテンー1、3-メチルペンテンー1、4-メチルペンテンー1、5-メチル-2-ペンテンー1等の分岐 α -オレフィン類；ビニルシクロヘキサン等が例示されるが、本発明は上記化合物に限定されるべきものではない。共重合を行うときのモノマーの組み合わせの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンとブテンー1、エチレンとヘキセンー1、エチレンとオクテンー1、プロピレンとブテンー1等が例示されるが、本発明はこれらの組み合わせに限定されるべきものではない。

本発明は、特にエチレンとプロピレン、ブテンー1、4-メチルペンテンー1、ヘキセンー1、オクテンー1等の α -オレフィンとの共重合体の製造に有効に適用できる。

重合方法も、特に限定されるべきものではないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合またはスラリー重合、無溶媒・高温高圧下で行う高圧イオン重合、ガス状のモノマー中での気相重合などが可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちら

でも可能である。

本発明における好ましい重合方法は、シクロヘキサン等の溶媒を用いて重合体が溶融する120～250℃、5～50 kg/cm²の条件下でオレフィンの重合を行う高温溶液法や、無溶媒で、高温高压下で超臨界流体状態のオレフィンを生成した重合体が溶融した状態で重合させる高压イオン重合法である。

さらに好ましくは、少なくとも300 kg/cm²、好ましくは350～3500 kg/cm²の圧力、少なくとも130℃、好ましくは135～350℃の温度で重合を行う。その際、重合形式としてはバッチ式あるいは連続式のいずれでも可能であるが、連続式で行う方が好ましい。反応器は通常、攪拌式槽型反応器あるいは管型反応器が使用できる。重合は単一反応域でも行なわれるが、1つの反応器を複数の反応帯域に区切って行なうかあるいは複数の反応器を直列または並列に連絡して行うこともできる。複数の反応器を使用する場合には槽型—槽型あるいは槽型—管型のいずれの組合せでもよい。複数反応帯域あるいは複数反応器で重合させる方法では、各反応帯域ごとに温度、圧力、ガス組成を変えることにより、特性の異なったポリマーを生産することも可能である。

各触媒成分は通常、高压ポンプで反応器に供給される。このような高压下での重合においては、触媒をポンプで高压部に注入するため、触媒は液状であるか、溶媒に均一に溶解するか、あるいは溶媒に不溶固体である場合、その粒径が小さく、溶媒に対して分散性の良いものが好ましい。その際の粒径は、通常、最大粒径が50 μm以下であることが好ましく、より好ましくは30 μm以下、特に好ましくは10 μm以下、最も好ましくは5 μm以下である。成分(C)などの粒径を制御するには粉碎や、トルエンなどに溶解した溶液をヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒に滴下して析出させるなどの方法を適用することができる。

触媒液は水および空気と接触しないように窒素、アルゴン等の不活性気体雰囲気下で取扱うことが通常である。

重合時間は、一般的に、目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜決定され、特に制限すべき条件はない。また、本発明は共重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

図面の簡単な説明

図1は本発明の理解を助けるためのフローチャート図である。本フローチャート図は本発明の実施態様の代表例であり、本発明は何らこれに限定されるものではない。

5

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例における重合体の性質は、下記の方法によって測定した。

10 (1) メルトインデックス (MFR) は、JIS K-6760に規定された方法に従い、190℃にて測定した。

(2) 密度は、JIS K-6760に従って求めた。ただし、密度 (アニール無) と記載した密度の値は、JIS K-6760においてアニーリング処理をせずに測定した値であり、密度 (アニール有) と記載した密度の値はアニーリング処理をした測定値である。

15 (3) 共重合体の融点: Perkin-Elmer社製DSC7を用いて、以下の条件により求めた。

昇温: 150℃まで昇温、熱量の変化が安定になるまで保持

冷却: 150℃から40℃ (5℃/分)、2分間保持

20 測定: 10℃から150℃ (5℃/分)

(4) α -オレフィン含有量: 赤外分光光度計 (日本分光工業社製 FT-IR 7300) を用いて、エチレンと α -オレフィンの特性吸収より求め、1000炭素当たりの短鎖分岐数 (SCB) として表した。

25 (5) 分子量及び分子量分布: ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフ (ウォーターズ社製 150, C) を用い、以下の条件により求めた。

カラム: TSK gel GMH-HT

測定温度: 145℃ 設定

測定濃度: 10mg/10ml-オルトジクロロベンゼン

参考例 (遷移金属化合物・ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニ

ル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ
ライドの合成)

(1) 1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノールの合成
窒素雰囲気下、攪拌機を備えた500ml 4つ口フラスコ中で、2-tert
5 -ブチル-4-メチルフェノール20.1g (123mmol) をトルエン15
0ml に溶かし、続いてtert-ブチルアミン25.9ml (18.0g、2
46mmol) を加えた。この溶液を-70℃に冷却し、そこへ臭素10.5m
l (32.6g、204mmol) を加えた。この溶液を-70℃に保ち、2時
間攪拌した。その後、室温まで昇温し、1回につき10%希塩酸100ml を加
10 えて3回洗浄した。洗浄後得られる有機層を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥さ
せエバポレーターを使用して溶媒を除去した後、シリカゲルカラムを用いて精製
し、無色のオイルである1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチル-2-
フェノール 18.4g (75.7mmol) を得た。収率は62%であった。

(2) 1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン
15 の合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた100ml 4つ口フラスコ中で、上記(1)で
合成した1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノール13
.9g (57.2mmol) をアセトニトリル40ml に溶かし、続いて水酸化
カリウム3.8g (67.9mmol) を加えた。さらにヨウ化メチル17.8
20 ml (40.6g、286mmol) を加え12時間攪拌を続けた。その後、エ
バポレーターで溶媒を除去し、残さにヘキサン40ml を加えヘキサン可溶分を
抽出した。抽出は3回繰り返した。抽出分から溶媒を除去し、淡黄色のオイルで
ある1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン
13.8g (53.7mmol) を得た。収率は、94%であった。

(3) (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) クロロジ
25 メチルシランの合成

テトラヒドロフラン(31.5ml)、ヘキサン(139ml)及び上記(2)
)で合成した1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベ
ンゼン(45g)からなる溶液に、-40℃で、n-ブチルリチウムの1.6モ

ル／リットルのヘキサン溶液（115ml）を20分かけて滴下した。得られた混合物を -40°C にて1時間保温した後、テトラヒドロフラン（31.5ml）を滴下した。

ジクロロジメチルシラン（131g）及びヘキサン（306ml）からなる溶液中に、 -40°C で、上で得た混合物を滴下した。得られた混合物を室温まで2時間かけて昇温し、更に室温にて12時間攪拌した。

反応混合物から減圧下にて溶媒及び余剰のジクロロジメチルシランを留去し、残さからヘキサンを用いてヘキサン可溶分を抽出し、得られたヘキサン溶液から溶媒を留去して淡黄色オイル状の（3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル）クロロジメチルシラン 41.9gを得た。収率は、84%であった。

（4）（3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル）ジメチル（テトラメチルシクロペンタジエニル）シランの合成

上記（3）で合成した（3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル）クロロジメチルシラン（5.24g）及びテトラヒドロフラン（50ml）からなる溶液中に、 -35°C にて、テトラメチルシクロペンタジエニル リチウム（2.73g）を添加し、2時間かけて室温まで昇温し、更に室温にて10時間攪拌した。

得られた反応混合物から減圧下に溶媒を留去し、残さからヘキサンを用いてヘキサン可溶分を抽出し、得られたヘキサン溶液から減圧下に溶媒を留去して黄色オイル状の（3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル）ジメチル（テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン 6.69gを得た。収率は、97%であった。

（5）ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドの合成

上記（4）で合成した（3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル）ジメチル（テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン（10.04g）とトルエン（100ml）とトリエチルアミン（6.30g）とからなる溶液に、 -70°C で、n-ブチルリチウムの1.63モル／リットルのヘキサン溶液

(19.0 ml) を滴下し、その後2時間かけて室温まで昇温し、更に室温で12時間保温した。

窒素雰囲気下で0℃で、四塩化チタニウム(4.82 g)のトルエン溶液(50 ml)に上で得られた混合物を滴下し、その後1時間かけて室温まで昇温した後、10時間加熱還流した。

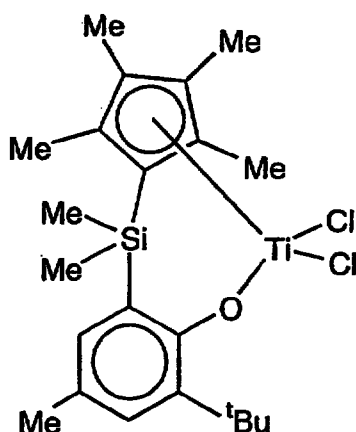
反応混合物を濾過し、濾液から溶媒を留去し、残さをトルエン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して橙色柱状結晶のジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド 3.46 gを得た。収率は、27%であった。

10 スペクトルデータは次のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ 0.57 (s, 6H)、1.41 (s, 9H)、2.15 (s, 6H)、2.34 (s, 6H)、2.38 (s, 3H)、7.15 (s, 1H)、7.18 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) δ 1.25、14.48、16.28、22.47、31.25、36.29、120.23、130.62、131.47、133.86、135.50、137.37、140.82、142.28、167.74

マスマスペクトル (CI, m/e) 458



20 実施例 1

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとブ

テン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を800 kg/cm²Gに、ブテン-1濃度を29mol%、水素濃度を0.12mol%に設定した。ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドのヘキサン溶液（0.7μmol/g）を、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（35μmol/g）を、更にヘプタンと流動パラフィン（エッソ石油(株)製クリストール202。18℃における粘度=130cp）の混合液（体積比ヘプタン：流動パラフィン=1：4。）中に分散させたN，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（トルエンとヘプタンを用いた再析出法により微粒子化したもの。粒子径は2～3μmであり、10μm以上の粒子は観察されないもの。1.2μmol/g）をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを300g/時間、360g/時間及び750g/時間の供給速度で、管径3.175mmの配管を通して反応器に連続的に供給した。重合反応温度が230℃に、Al原子とTi原子のモル比が60に、ホウ素原子とTi原子の比が4.4になるようにした。その結果、融点が90.6℃、分子量（Mw）が64000、分子量分布（Mw/Mn）が1.7であるエチレン-ブテン-1共重合体を1時間当たり、Ti原子1モル当たり10ton製造した。

実施例2

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとブテン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を800 kg/cm²Gに、ブテン-1濃度を45.9mol%に設定した。ヘプタンと流動パラフィン（エッソ石油(株)製クリストール202）の混合液（体積比ヘプタン：流動パラフィン=1：4）中にジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドを溶解させ（0.066μmol/g）、該液中にN，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（トルエンとヘプタンを用いた再析出法により微粒子化したもの。粒子径は2～3μmであり、10μm以上の粒子は観察されないもの。）を分散させ（0.4μmol/g）、ホウ素原子とTi原子の比が6.0となるように調整した。この混合懸濁溶

液とトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 ($5.47 \mu\text{mol/g}$) とをそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを 323 g/時間 及び 240 g/時間 の供給速度で管径 3.175 mm の配管を通して反応器に連続的に供給した。重合反応温度が 205°C に、Al 原子と Ti 原子のモル比が 61.7 になるようにした。その結果、密度 (アニール無) が 0.873 g/cm^3 、MFR が 6.8 g/10分 、分子量 (Mw) が 72000 、分子量分布 (Mw/Mn) が 1.7 であるエチレン-ブテン-1 共重合体を 1 時間当たり、Ti 原子 1 モル当たり 98.4 ton 製造した。

実施例 3

10 内容積 1 リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとブテン-1 を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を $800 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ に、ブテン-1 濃度を $47.0 \text{ mol}\%$ に設定した。ヘプタンと流動パラフィン (エッソ石油 (株) 製クリストール 202) の混合液 (体積比ヘプタン: 流動パラフィン = $1:4$) 中にジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドを溶解させ ($0.066 \mu\text{mol/g}$)、該液中に N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (トルエンとヘプタンを用いた再析出法により微粒子化したもの。粒子径は $2\sim3 \mu\text{m}$ であり、 $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子は観察されないもの。) を分散させ ($0.4 \mu\text{mol/g}$)、

15)、ホウ素原子と Ti 原子の比が 6.0 となるように調整した。この混合懸濁溶液とトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 ($5.47 \mu\text{mol/g}$) とをそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを 373 g/時間 及び 283 g/時間 の供給速度で管径 3.175 mm の配管を通して反応器に連続的に供給した。重合反応温度が 206°C に、Al 原子と Ti 原子のモル比が 63.3 になるようにした。その結果、密度 (アニール無) が 0.867 g/cm^3 、融点が 42.6°C 、MFR が 11.8 g/10分 であるエチレン-ブテン-1 共重合体を 1 時間当たり、Ti 原子 1 モル当たり 106.3 ton 製造した。

実施例 4

内容積 1 リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとブ

テン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を800 kg/cm² Gに、ブテン-1濃度を43.9 mol%に設定した。ヘプタンと流動パラフィン（エッソ石油(株)製クリストール202）の混合液（体積比ヘプタン：流動パラフィン=1：4）中にジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドを溶解させ（0.066 μmol/g）、該液中にN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（トルエンとヘプタンを用いた再析出法により微粒子化したもの。粒子径は2~3 μmであり、10 μm以上の粒子は観察されないもの。）を分散させ（0.4 μmol/g）、

10)、ホウ素原子とTi原子の比が6.0となるように調整した。この混合懸濁溶液とトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（5.47 μmol/g）とをそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを290 g/時間及び270 g/時間の供給速度で管径3.175 mmの配管を通して反応器に連続的に供給した。重合反応温度が205℃に、Al原子とTi原子のモル比が77.2になるようにした。その結果、MFRが13.3 g/10分であるエチレン-ブテン-1共重合体を1時間当たり、Ti原子1モル当たり104.5 ton製造した。

実施例5

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとヘキセン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を796 kg/cm² Gに、ヘキセン-1濃度を29.7 mol%に設定した。ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドと、トリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液（該錯体及びトリイソブチルアルミニウムの濃度はそれぞれ、0.37 μmol/g及び18.5 μmol/gで、Al原子とTi

25 i原子のモル比が50である）を、更に湿式粉碎により微粒子化したN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（最大粒径20 μm以下）のヘプタン/流動パラフィン（エッソ石油(株)製クリストール202）混合液（体積比でヘプタン：流動パラフィン=1：4）への懸濁液（0.71 μmol/g）をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを246 g/時間

及び484 g/時間の供給速度で管径3.175 mmの配管を通して反応器に連続的に供給した。重合反応温度が210℃に、ホウ素原子とTi原子の比が3.6になるようにした。その結果、MFRが3.8 g/10分、密度（アニール無）が0.889 g/cm³であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を1時間当たり、Ti原子1モル当たり28 ton製造した。

実施例6

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとヘキセン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を796 kg/cm² Gに、ヘキセン-1濃度を31.6 mol%に設定した。ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドと、トリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液（該錯体、及び、トリイソブチルアルミニウムの濃度はそれぞれ、2 μmol/g、及び、200 μmol/gで、Al原子とTi原子のモル比が100である）を、更に湿式粉碎により微粒子化したN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（最大粒径20 μm以下）の流動パラフィン（エッソ石油（株）製クリストール202（18℃における粘度=130 cp）：出光石油化学製IPソルベント2028（19℃における粘度=3.2 cp）=60：40（体積%）の混合物）懸濁液（7.0 μmol/g）をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを90 g/時間、及び、195 g/時間の供給速度で、管径3.175 mmの配管を通して反応器に連続的に供給した。重合反応温度が220℃に、ホウ素原子とTi原子の比が7.6になるようにした。その結果、MFRが5.8 g/10分、密度（アニール無）が0.888 g/cm³、融点が69.8℃、SCBが32.6であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を1時間当たり、Ti原子1モル当たり11 ton製造した。

実施例7

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとヘキセン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を796 kg/cm² Gに、ヘキセン-1濃度を31.1 mol%に設定した。ジメチル

ルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドと、トリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液（該錯体及びトリイソブチルアルミニウムの濃度はそれぞれ、 $0.37 \mu\text{mol/g}$ 及び $18.5 \mu\text{mol/g}$ で、Al原子とTi原子のモル比が50である）を、更に湿式粉碎により微粒子化したN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（最大粒径 $20 \mu\text{m}$ 以下）の流動パラフィン（エッソ石油（株）製クリストール202：出光石油化学製IPソルベント2028=60：40（体積%）の混合物）懸濁液（ $1.39 \mu\text{mol/g}$ ）をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを 745 g/ 時間及び 1235 g/ 時間の供給速度で管径 3.175 mm の配管を通して反応器に連続的に供給した。重合反応温度が 247°C に、ホウ素原子とTi原子の比が6.22になるようにした。その結果、MFRが 55 g/10分 、密度（アニール無）が 0.886 g/cm^3 であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を1時間当たり、Ti原子1モル当たり13ton製造した。

15

産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明によれば、遷移金属化合物を用いるオレフィン重合体の製造方法において、製品としてのポリマーに残留し、臭気を伴う恐れのある芳香族炭化水素溶媒を用いる必要のない方法が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 触媒成分として下記 (A) および (C) を用いてなるオレフィン重合用触媒
 5 、または触媒成分として下記 (A)、(B) および (C) を用いてなるオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを単独重合または2種以上のオレフィンを共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

(A) 脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した遷移金属化合物

(B) 脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した下記 (B 1) ~

10 (B 3) から選ばれる化合物

(B 1) 一般式 $E^1_a Al Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(B 2) 一般式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状の
 アルミノキサン

(B 3) 一般式 $E^3 \{-Al(E^3)-O-\}_c Al E^3_2$ で示される構造を有
 15 する線状のアルミノキサン

(上記各一般式においてそれぞれ、 $E^1 \sim E^3$ は炭素原子数 1 ~ 8 の炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は同じであっても異なっても良い。 Z は水素原子又はハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なっても良い。 a は $0 < a \leq 3$ を満足する数で、 b は 2 以上の整数を、 c は 1 以上
 20 の整数を表す。)

(C) 脂肪族炭化水素化合物に懸濁またはスラリー化した下記 (C 1) ~ (C 3) から選ばれる一種以上のホウ素化合物

(C 1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

(C 2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

25 (C 3) 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(上記各一般式においてそれぞれ、 B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ はハロゲン原子、1 ~ 20 個の炭素原子を含む炭化水素基、1 ~ 20 個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、1 ~ 20 個の炭素原子を含む置換シリル基、1 ~ 20 個の炭素原子を含むアルコキシ基又は 2 ~ 20 個の炭素原子を含



むアミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。G⁺は無機または有機のカチオンであり、Lは中性ルイス塩基であり、(L-H)⁺はブレンステッド酸である。)

2. (A) が、脂肪族炭化水素化合物に溶解した遷移金属化合物である請求の範囲第1項記載のオレフィン重合体の製造方法

3. 遷移金属化合物が、少なくとも一つのシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を持つ遷移金属化合物である請求の範囲第1項記載のオレフィン重合体の製造方法

4. (B) が、脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルミノキサンまたはイソブチルアルミノキサンである請求の範囲第1項記載のオレフィン重合体の製造方法。

5. (C) が、脂肪族炭化水素化合物に懸濁またはスラリー化した、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートまたはトリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートであることを特徴とする請求の範囲第1項記載のオレフィン重合体の製造方法。

6. オレフィン重合用触媒が、各触媒成分それぞれの一部または全部を連続的に触媒調合装置に供給して調整したオレフィン重合用触媒、あるいは各触媒成分を連続的にオレフィン重合装置に供給して調整したオレフィン重合用触媒である請求の範囲第1～5項記載のオレフィン重合体の製造方法。

7. (C) における脂肪族炭化水素化合物が、粘度が0.8 c p以上の脂肪族炭化水素化合物である請求の範囲第1～5項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

なお、ここでいう粘度は20℃における粘度をいう。

8. (C) および(A) における脂肪族炭化水素化合物が、粘度が0.8 c p以上の脂肪族炭化水素化合物である請求の範囲第1～5項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

なお、ここでいう粘度は20℃における粘度をいう。

9. (C) におけるホウ素化合物の最大粒径が、50 μm以下であることを特徴

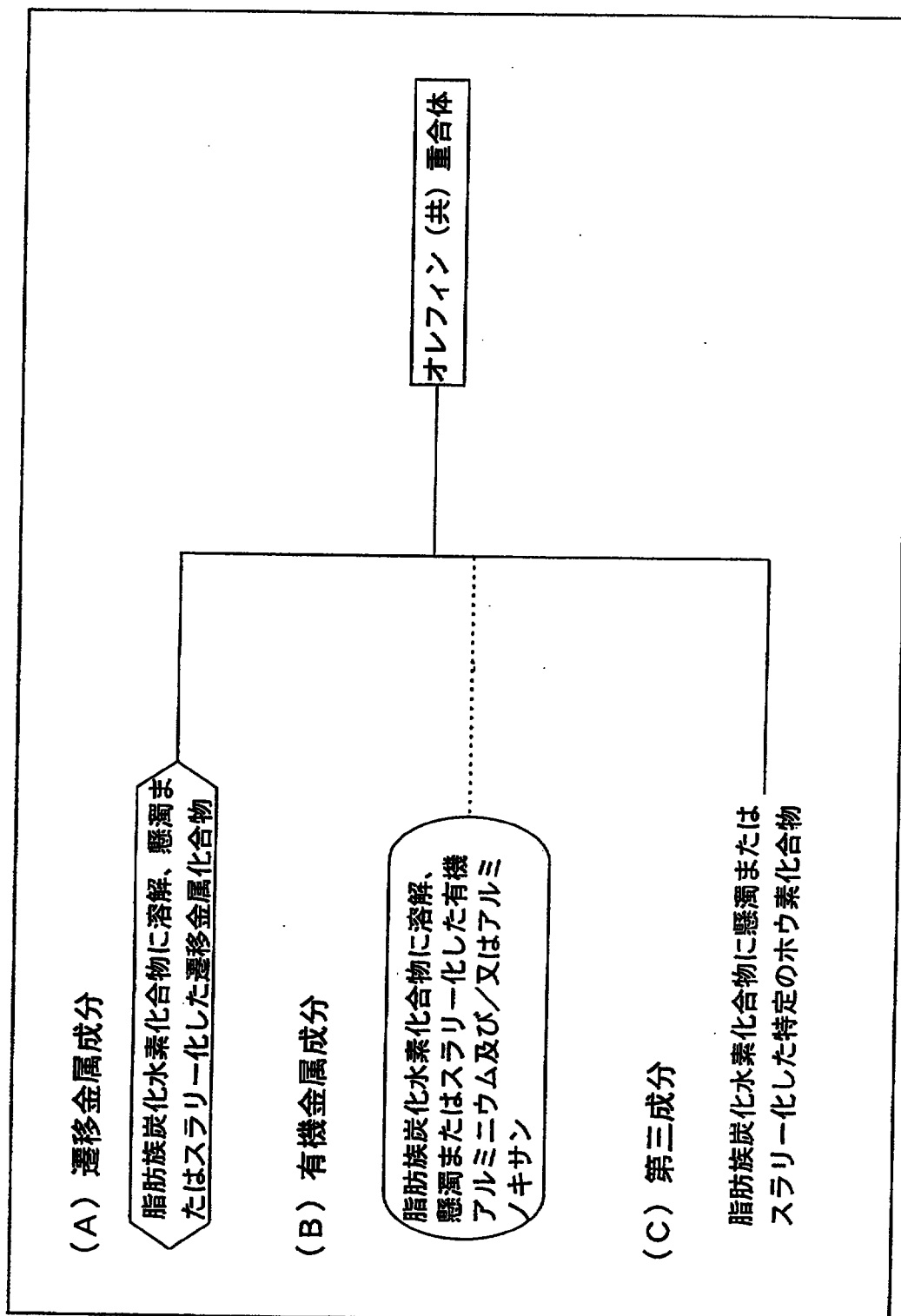


とする請求の範囲第1～5項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

10. オレフィン重合体が、エチレンと α -オレフィンとの共重合体である請求の範囲第1～5項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。



1/1



SPECIFICATION

METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER

5 TECHNICAL FIELD

The present invention relates to a method for producing an olefin polymer. More particularly, the present invention relates to a method for producing an olefin polymer using a transition metal compound represented by
10 a metallocene complex, which does not require use of an aromatic hydrocarbon as a solvent.

In the present invention, the olefin polymer includes a homopolymer of an olefin and a copolymer of a plurality of olefins.

15

BACKGROUND ART

It has been reported that a catalyst for polymerization, comprising a transition metal compound, particularly a diimine complex or a transition metal complex containing
20 one or two groups having a cyclopentadiene type anionic skeleton, e.g. a so-called non-metallocene complex or metallocene complex, respectively, and aluminoxane exhibits a high activity. Particularly, when the metallocene complex is used, an olefin polymer having
25 narrow molecular weight distribution and composition distribution, that is, the resulting olefin polymer exhibits considerably useful feature from industrial point

of view. Therefore, a lot of reports have recently been made (e.g. Japanese Patent Publication (Kokai) No. Sho 58-19309). It has also been reported that high activity is exhibited in the olefin polymerization in case of a system
5 using no aluminoxane, that is, in a method using a specific boron compound (e.g. Japanese Patent Publication (Kohyo) No. Hei 1-502036, Japanese Patent Publication (Kokai) Nos. Hei 6-157651, Hei3-163088 and Hei3-188092).

Since already known transition metal compounds such
10 as ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride, isopropylidene(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride, dimethylsilyl(tert-butylamide)(tetramethylcyclopentadienyl)titanium dichloride, etc. are soluble in an aromatic hydrocarbon
15 solvent such as toluene, etc., but hardly dissolve in an aliphatic hydrocarbon solvent. Therefore, the transition metal compound was normally handled in the form of a solution of the aromatic hydrocarbon solvent.

Furthermore, the above boron compound is a particulate
20 solid and has a problem that it dissolves in the aromatic hydrocarbon solvent such as toluene, etc. to some extent but its solubility in the other solvent, particularly aliphatic hydrocarbon solvent, is very low. In general, in the polymerization of an olefin using a conventional
25 transition metal compound, it is obliged to use the aromatic hydrocarbon solvent such as toluene, etc. Such a solvent is liable to remain in a polymer as the product to give

off an odor, resulting in a large problem.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

An object of the present invention is to provide a
 5 method of producing an olefin polymer using a transition
 metal compound, which does not require use of an aromatic
 hydrocarbon solvent which is liable to remain in a polymer
 as the product to give off an odor.

That is, according to the present invention, there is
 10 provided a catalyst for olefin polymerization obtained
 using (A) and (C) described below or a method for producing
 an olefin polymer, which comprises homopolymerizing or
 copolymerizing olefins in the presence of a catalyst for
 olefin polymerization obtainable by using the following (A)
 15 (B) and (C) as catalyst components:

(A): a transition metal complex dissolved, suspended or
 slurried in an aliphatic hydrocarbon compound;

(B): a compound dissolved, suspended or slurried in an
 aliphatic hydrocarbon compound, which is selected from the
 20 following (B1) to (B3):

(B1) an organoaluminum compound represented by the
 general formula E^1AlZ_{3-a} ;

(B2) a cyclic aluminoxane having a structure
 represented by the general formula $\{-Al(E^2)-O-\}_b$; and

25 (B3) a linear aluminoxane having a structure
 represented by the general formula $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_cAlE^3$,
 (wherein E^1 to E^3 respectively represents a hydrocarbon

group having 1 to 8 carbon atoms, and all of E^1 , E^2 and E^3 may be the same or different; Z represents a hydrogen atom or a halogen atom, and all of Z may be the same or different; a represents a numeral satisfying $0 < a \leq 3$; b represents
 5 an integer of not less than 2; and c represents an integer of not less than 1); and

(C): at least one boron compound suspended or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound, which is selected from the following(C1) to (C3):

10 (C1) a boron compound represented by the general formula $BQ^1Q^2Q^3$;

(C2) a boron compound represented by the general formula $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$; and

(C3) a boron compound represented by the general
 15 formula $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$

(in each of the above general formulae, B is a boron atom in the trivalent valence state, $Q^1 - Q^4$ are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted
 20 amino group, which may be the same or different, respectively. G^+ is an inorganic or organic cation, L is a neutral Lewis base, and $(L-H)^+$ is a Brønsted acid.)

The present invention will be described in detail hereinafter.

25 All of the components (A) and component (C) or the additional component (B), which constitute the catalyst for olefin polymerization of the present invention, do not

require an aromatic hydrocarbon compound as a solvent. As the solvent for dissolving, suspending or slurrying these catalyst components, an aliphatic hydrocarbon solvent is used.

5 (A) Transition metal component

The component(A) of the catalyst for polymerizing an olefin used in the present invention is a dissolved, suspended or slurried transition metal component.

The transition metal compound is preferably a compound
 10 of Group III-XII or Group of lanthanide of the Periodic Table of the Elements (1993, IUPAC), and various transition metal compounds having an olefin polymerization activity (e.g. metallocene complex, non-metallocene complex, etc.) can be employed. A transition metal compound of Group IV or
 15 lanthanide series is more preferred, and a transition metal compound having at least one cyclopentadiene type anionic skeleton, i.e. metallocene transition metal compound is most preferred.

The metallocene transition metal compound is a
 20 compound represented by the following general formula (3):

General formula (3) $ML_nR^3_{p-a}$

(wherein M represents a transition metal compound of Group IV or lanthanide series of the Periodic Table of the Elements (1993, IUPAC); L represents a group having a
 25 cyclopentadiene type anionic skeleton or a group having a hetero atom, at least one of which is a group having a cyclopentadiene type anionic skeleton, and a plurality of

L may be the same or different and may be crosslinked each other; R^3 represents a halogen atom or a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms; a represents a numeral satisfying $0 < a \leq p$; and p represents a valence of a transition metal atom M).

In the general formula (3) representing the metallocene transition metal compound, M is a transition metal compound of Group IV or lanthanide series of the Periodic Table of the Elements (1993, IUPAC). Specific examples of the transition metal atom of Group IV include a titanium atom, a zirconium atom, a hafnium atom, etc., and specific examples of the transition metal atom of lanthanide series include a samarium atom. Among them, titanium atom, zirconium atom or hafnium atom is preferred.

In the general formula (3) representing the metallocene transition metal compound, L is a group having a cyclopentadiene type anionic skeleton or a group having a hetero atom, at least one of which is a group having a cyclopentadiene type anionic skeleton, and a plurality of L may be the same or different and may be crosslinked each other.

Examples of the group having a cyclopentadiene type anionic skeleton include η^5 -cyclopentadienyl group, η^5 -substituted cyclopentadienyl group or a polycyclic group having a cyclopentadiene type anionic skeleton. Examples of the substituent of the η^5 -substituted cyclopentadienyl group include hydrocarbon group having 1

to 20 carbon atoms, halogenated hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms or silyl group having 1 to 20 carbon atoms. Examples of the polycyclic group having a cyclopentadiene type anionic skeleton include η^5 -indenyl group, η^5 -fluorenyl group, etc.

Examples of the hetero atom in the group having a hetero atom include nitrogen atom, phosphorous atom, oxygen atom, sulfur atom, etc. Examples of the group having such a hetero atom include hydrocarbylamino group, hydrocarbylphosphino group, hydrocarbyloxy group, hydrocarbylthio group, etc., preferably alkoxy group, aryloxy group, alkylthio group, arylthio group, dialkylamino group, diarylamino group, dialkylphosphino group and diarylphosphino group.

Specific examples of the η^5 -substituted cyclopentadienyl group include η^5 -methylcyclopentadienyl group, η^5 -ethylcyclopentadienyl group, η^5 -n-propylcyclopentadienyl group, η^5 -isopropylcyclopentadienyl group, η^5 -n-butylcyclopentadienyl group, η^5 -isobutylcyclopentadienyl group, η^5 -sec-butylcyclopentadienyl group, η^5 -tert-butylcyclopentadienyl group, η^5 -1,2-dimethylcyclopentadienyl group, η^5 -1,3-dimethylcyclopentadienyl group, η^5 -1,2,3-trimethylcyclopentadienyl group, η^5 -1,2,4-trimethylcyclopentadienyl group, η^5 -tetramethylcyclopentadienyl group, η^5 -

pentamethylcyclopentadienyl group, η^5 -trimethylsilylcyclopentadienyl group, etc.

Specific examples of the polycyclic group having a cyclopentadiene type anionic skeleton include η^5 -indenyl group, η^5 -2-methylindenyl group, η^5 -4-methylindenyl group, η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl group, η^5 -fluorenyl group, etc.

Specific examples of the group having a hetero atom include methoxy group, ethoxy group, propoxy group, butoxy group, phenoxy group, methylthio group, dimethylamino group, diethylamino group, dipropylamino group, dibutylamino group, diphenylamino group, pyrrolyl group, dimethylphosphino group, etc.

The groups having a cyclopentadiene type anionic skeleton, or the group having a cyclopentadiene type anionic skeleton and the group having a hetero atom may be crosslinked each other. In that case, an alkylene group (e.g. ethylene group, propylene group, etc.), a substituted alkylene group (e.g. dimethylmethylene group, diphenylmethylene group, etc.) or a substituted silylene group (e.g. silylene group, dimethylsilylene group, diphenylsilylene group, tetramethyldisilylene group, etc.) may exist between the groups.

R^3 in the general formula (3) representing the metallocene transition metal compound is a halogen atom or a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms. a is a numeral satisfying $0 < a \leq p$, and p is a valence of a

transition metal atom M. Specific examples of R^3 include a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom as the halogen atom and methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, phenyl group, benzyl group and the like as the hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms. R^3 is preferably a chlorine atom, methyl group or benzyl group.

Among metallocene transition metal compounds, specific examples of the compound wherein the transition metal atom M is a zirconium atom include

bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride,
 bis(methylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
 bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
 bis(indenyl)zirconium dichloride, bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium dichloride,
 bis(fluorenyl)zirconium dichloride,
 ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride,
 ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium dichloride,
 isopropylidene(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride,
 dimethylsilylenebis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, dimethylsilylenebis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium dichloride,
 dimethylsilylene(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride, diphenylsilylenebis(indenyl)zirconium dichloride, (cyclopentadienyl)(dimethylamide)zirconium

dichloride, (cyclopentadienyl)(phenoxy)zirconium
dichloride, dimethylsilyl(tert-
butylamide)(tetramethylcyclopentadienyl)zirconium
dichloride, bis(cyclopentadienyl)zirconium dimethyl,
5 bis(methylcyclopentadienyl)zirconium dimethyl,
bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dimethyl,
bis(indenyl)zirconium dimethyl, bis(4,5,6,7-
tetrahydroindenyl)zirconium dimethyl,
bis(fluorenyl)zirconium dimethyl,
10 ethylenebis(indenyl)zirconium dimethyl,
dimethylsilyl(tert-
butylamide)(tetramethylcyclopentadienyl)zirconium
dimethyl, etc.

There can also be exemplified compounds wherein
15 zirconium of the above zirconium compounds is replaced by
titanium or hafnium.

These metallocene transition metal compounds may be
used alone or in combination of two or more.

The component (A) of the catalyst for olefin
20 polymerization used in the present invention is a
transition metal compound dissolved, suspended or slurried
in the aliphatic hydrocarbon compound, and a transition
metal compound dissolved in the aliphatic hydrocarbon
compound is preferably used.

25 Examples of the transition metal compound soluble in
such an aliphatic hydrocarbon compound, include
isopropylidene(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-

2-phenoxy)titanium dichloride,
dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-
butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanium dichloride, etc.

(B) Organometallic component

5 The component (B) used in the present invention is a
compound dissolved, suspended or slurried in an aliphatic
hydrocarbon compound, which is selected from (B1) an
organoaluminum compound represented by the general formula
 $E^1_aAlZ_{3-a}$, (B2) a cyclic aluminosiloxane having a structure
10 represented by the general formula $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ and (B3)
a linear aluminosiloxane having a structure represented by the
general formula $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_cAlE^3$, (wherein E^1 to E^3
respectively represents a hydrocarbon group having 1 to 8
carbon atoms, all of E^1 , all of E^2 and all of E^3 may be the
15 same or different; Z represents a hydrogen atom or a halogen
atom, and all of Z may be the same or different; a represents
a numeral satisfying $0 < a \leq 3$; b represents an integer
of not less than 2; and c represents an integer of not less
than 1).

20 Specific examples of the organoaluminum compound (B1)
represented by the general formula $E^1_aAlZ_{3-a}$ include
trialkylaluminum such as trimethylaluminum,
triethylaluminum, tripropylaluminum, triisobutylaluminum,
trihexylaluminum, etc.; dialkylaluminum chloride such as
25 dimethylaluminum chloride, diethylaluminum chloride,
dipropylaluminum chloride, diisobutylaluminum chloride,
dihexylaluminum chloride, etc.; alkylaluminum dichloride

such as methylaluminum dichloride, ethylaluminum dichloride, propylaluminum dichloride, isobutylaluminum dichloride, hexylaluminum dichloride, etc.; and dialkylaluminum hydride such as dimethylaluminum hydride, 5 diethylaluminum hydride, dipropylaluminum hydride, diisobutylaluminum hydride, dihexylaluminum hydride, etc.

Among them, trialkylaluminum is preferred and triethylaluminum or triisobutylaluminum is more preferred.

Specific examples of E^2 and E^3 in (B2) a cyclic 10 aluminoxane having a structure represented by the general formula $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ and (B3) a linear aluminoxane having a structure represented by the general formula $E^3-\{Al(E^3)-O-\}_cAlE^3$, include alkyl group such as methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, 15 isobutyl group, n-pentyl group, neopentyl group, etc. b is an integer of not less than 2, c is an integer of not less than 1. Each of E^2 and E^3 is preferably methyl group or isobutyl group. b is from 2 to 40 and c is from 1 to 40.

20 The above aluminoxane is prepared by various methods. The method is not specifically limited, and the aluminoxane may be prepared according to a known method. For example, the aluminoxane is prepared by contacting a solution, which is obtained by dissolving a trialkylaluminum (e.g. 25 trimethylaluminum, etc.) in a suitable organic solvent (e.g. benzene, aliphatic hydrocarbon, etc.) with water. Also, there can be illustrated a method for preparing the

aluminoxane by contacting a trialkylaluminum (e.g. trimethylaluminum, etc.) with a metal salt containing crystal water (e.g. copper sulfate hydrate, etc.).

(C) Third component

5 As the component (C) in the present invention, there can be used one or more boron compounds selected from the following (C1) to (C3):

(C1) a boron compound represented by the general formula $BQ^1Q^2Q^3$;

10 (C2) a boron compound represented by the general formula $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$; and

(C3) a boron compound represented by the general formula $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$.

In the boron compound (C1) represented by the general
15 formula $BQ^1Q^2Q^3$, B is a boron atom in the trivalent valence state; Q^1 to Q^3 may be the same or different and represent a halogen atom, a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, a substituted silyl group having 1 to 20 carbon atoms,
20 an alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms or an amino group having 2 to 20 carbon atoms. Q^1 to Q^3 are preferably a halogen atom, a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms.

Specific examples of the compound (C1) include
25 tris(pentafluorophenyl)borane, tris(2,3,5,6-tetrafluorophenyl)borane, tris(2,3,4,5-tetrafluorophenyl)borane, tris(3,4,5-

trifluorophenyl)borane, tris(2,3,4-trifluorophenyl)borane, phenylbis(pentafluorophenyl)borane, etc., most preferably tris(pentafluorophenyl)borane.

- 5 In the boron compound (C2) represented by the general formula $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$, G^+ represents an inorganic or organic cation; B is a boron atom in the trivalent valence state; and Q^1 to Q^4 are as defined in Q^1 to Q^3 in the above (1).

- Specific examples of G^+ as an inorganic cation in the
 10 compound represented by the general formula $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ include ferrocenium cation, alkyl-substituted ferrocenium cation, silver cation, etc. Examples of the G^+ as an organic cation include triphenylmethyl cation. G^+ is preferably a carbenium cation. Examples of $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ include
 15 tetrakis(pentafluorophenyl)borate, tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorophenyl)borate, tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorophenyl)borate, tetrakis(3,4,5-trifluorophenyl)borate, tetrakis(2,3,4-trifluorophenyl)borate,
 20 phenyltris(pentafluorophenyl)borate, tetrakis(3,5-bistrifluoromethylphenyl)borate, etc.

- Specific combination of these include
 ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, 1,1'-dimethylferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,
 25 silvertetrakis(pentafluorophenyl)borate, triphenylmethyltetrakis(pentafluorophenyl)borate, triphenylmethyltetrakis(3,5-

bistrifluoromethylphenyl)borate, etc., most preferably triphenylmethylnetrakis(pentafluorophenyl)borate.

In the boron compound (C3) represented by the formula $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$, L represents a neutral Lewis base; $(L-H)^+$ represents a Brønsted acid; B represents a boron atom in the trivalent valence state; and Q^1 to Q^4 are as defined in Q^1 to Q^3 in the above (C1).

Specific examples of $(L-H)^+$ as a Brønsted acid in the compound represented by the general formula $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ include trialkyl-substituted ammonium, N,N-dialkylanilinium, dialkylammonium, triarylphosphonium, etc., and examples of $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ include those as defined above.

Specific combination of them includes

15 triethylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, tripropylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(3,5-bistrifluoromethylphenyl)borate, N,N-dimethylanilinium

20 tetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-diethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-2,4,6-pentamethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-dimethylaniliniumtetrakis(3,5-bistrifluoromethylphenyl)borate, diisopropylammonium

25 tetrakis(pentafluorophenyl)borate, dicyclohexylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, triphenylphosphonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate, tris(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis (pentafluorophenyl)borate, etc., and tri(n-butyl) ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate or N,N-
5 dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate is most preferable.

As the component (C), (C2) or (C3) is preferred and triphenylmethylnitratetetrakis(pentafluorophenyl)borate or N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate
10 is particularly preferred. N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate is most preferred.

[Catalyst for olefin polymerization]

In the present invention, as the catalyst for olefin
15 polymerization, a catalyst for olefin polymerization, obtainable by using the above (A) and (C) as the catalyst component, or a catalyst for olefin polymerization, obtainable by using the above (A), (B) and (C) as the catalyst component is used. Preferably, a catalyst for
20 olefin prepared by continuously feeding a part or all of the respective catalyst components in an apparatus for preparing a catalyst, or a catalyst for olefin prepared by continuously feeding the respective catalyst components in an apparatus for olefin polymerization is used. In case
25 of feeding in the apparatus for preparing a catalyst or the apparatus for olefin polymerization, the respective catalyst components can be used by charging in an arbitrary

order, but an arbitrary combination thereof may be used after previous contact.

In the present invention, the respective catalyst components are sometimes used in the state suspended or slurried in the aliphatic hydrocarbon compound. Herein, in the present invention, the state suspended or slurried in the solvent means the state in which a solid is not completely dissolved in the solvent but solid particles are dispersed in the solvent. In the present invention, the suspended state and slurried state are not particularly distinguished.

In the present invention, when the above respective catalyst components are fed in the state suspended or slurried in a solvent, the sedimentation velocity of each of the catalyst components in the suspended or slurried state is preferably lower than the flow velocity in a pipeline so that each of the catalyst components are not deposited in the pipeline.

In the present invention, the solvent used for dissolving, suspending or slurrying in the solvent is not specifically limited as far as it is an aliphatic hydrocarbon compound which causes no problem in use of the respective catalyst components. Specific examples thereof include butane, hexane, heptane, octane, cyclohexane, dodecane, liquid paraffins, etc.

In the present invention, it is preferable to use a solvent having a high viscosity so that the sedimentation

velocity of the respective catalyst components in the suspended or slurried state is lower than the flow velocity in the pipeline. The viscosity of the solvent is preferably not less than 0.8 cp (centipoise), more preferably 1.4 to 5 1200 cp, most preferably 1.6 to 50 cp.

Specific examples of solvents having a high viscosity include dodecane, various liquid paraffins, mixed solvents of these with other solvents. As the liquid paraffins, for example, commercially available liquid paraffins having 10 various viscosities within about 2 to about 2000cp can be used. Besides, the viscosity referred to herein means the viscosity at 20°C.

Such a high-viscosity solvent is preferably used as the solvent of the above component (C), furthermore, 15 preferably used as the solvent of the above components (C) and (A).

In the present invention, when a pipeline is used in case of feeding the respective catalyst components to the apparatus for preparing a catalyst or apparatus for olefin 20 polymerization, a diameter of the pipeline is not specifically limited, but is from 0.5 to 100 mm, preferably from 1 to 50 mm, more preferably from 1.5 to 30 mm.

The concentration of the respective catalyst components is appropriately selected according to the 25 conditions such as performances of the apparatus for feeding the respective catalyst components to a polymerization reactor, and the respective catalyst

components are preferably used so that the concentration of (A) is normally from 0.01 to 500 μ mol/g, preferably from 0.05 to 100 μ mol/g, more preferably from 0.05 to 50 μ mol/g; the concentration of (B) is normally from 0.01 to 10000 μ mol/g, preferably from 0.1 to 5000 μ mol/g, more preferably from 0.1 to 2000 μ mol/g, in terms of Al atom; and the concentration of (C) is normally from 0.01 to 500 μ mol/g, preferably from 0.05 to 200 μ mol/g, more preferably from 0.05 to 100 μ mol/g.

10 The above component (C) and majorities of the component (A) are soluble in an aromatic hydrocarbon solvent such as toluene, etc. to some extent, but hardly dissolve in an aliphatic hydrocarbon solvent. Although the amount of the above component (C) contained in the solution is small,
15 particularly, the component (C) can be fed in a large amount and smaller volume by using a method of feeding the respective catalyst components in the suspended or slurried state in the solvent, favorably.

 The above component (C) can be fed in the amount of
20 0.0001 to 800 mmol/liter, preferably 0.001 to 500 mmol/liter, in terms of the number of moles of the boron compound based on the volume of the solvent.

 The respective catalyst components in the catalyst for olefin polymerization used in the present invention are
25 preferably used so that a molar ratio of the component (B)/the component (A) is within the range from 0.1 to 10000, preferably from 5 to 2000, and a molar ratio of the component

(C)/the component (A) is within the range from 0.01 to 100, preferably from 0.5 to 10.

As the olefin, which can be applied to the polymerization in the present invention, all of olefins having 2 to 20 carbon atoms can be used and two or more olefins can also be used, simultaneously. Specific examples of the olefin include straight-chain α -olefins such as ethylene, propylene, butene-1, pentene-1, hexene-1, heptene-1, octene-1, nonene-1, decene-1, etc.; branched α -olefins such as 3-methylbutene-1, 3-methylpentene-1, 4-methylpentene-1, 5-methyl-2-pentene-1, etc.; and vinylcyclohexane, but should not be limited to the above compounds in the present invention. Examples of the combination of olefins in the copolymerization include ethylene and propylene, ethylene and butene-1, ethylene and hexene-1, ethylene and octene-1, propylene and butene-1, etc., but should not be limited to these combinations in the present invention.

The present invention can be effectively applied to the preparation of the copolymer of ethylene and α -olefin (e.g. propylene, butene-1, 4-methylpentene-1, hexene-1, octene-1), particularly.

Also, the polymerization method should not be specifically limited. For example, there can be performed solvent polymerization or slurry polymerization using an aliphatic hydrocarbon such as butane, pentane, hexane, heptane, octane, etc. as the solvent, high-pressure ionic

polymerization in the absence of a solvent under high temperature and high pressure, gas phase polymerization in a gaseous monomer, etc. The polymerization can be performed in a continuous manner or a batch-wise manner.

- 5 More preferably, the preferable polymerization method in the present invention includes a high-temperature solution method of polymerizing an olefin under the conditions of 120 to 250°C and 5 to 50 kg/cm² where the polymer is molten, using a solvent such as cyclohexane, etc.
- 10 and a high-pressure ionic polymerization method of polymerizing an olefin in a super critical fluid state under high temperature and high pressure in the absence of a solvent in the state where the produced polymer is molten.

- More preferably, the polymerization is performed at
- 15 under a pressure of at least 300 kg/cm², preferably 350 to 3500 kg/cm² at a temperature of at least 130°C, preferably 135 to 350°C. In this case, as a polymerization form, both of a batch-wise manner and a continuous manner are possible, but it is preferable to perform in the continuous manner.
- 20 As a reactor, a stirring type vessel reactor or a tubular reactor can be used. The polymerization can be performed in a single reaction zone. Alternatively, the polymerization can also be performed by partitioning one reactor into a plurality of reaction zones or connecting
- 25 a plurality of reactors in series or parallel. In case of using a plurality of reactors, both of a combination of a vessel reactor and another vessel reactor and a combination

of a vessel reactor and a tubular reactor are used. In a method of polymerizing using a plurality of reaction zones or a plurality of reactors, polymers having different characteristics can also be produced by changing the
5 temperature, pressure and gas composition of each reaction zone.

The respective catalyst components are normally fed to the reactor with a high-pressure pump. In such a polymerization under high pressure, for introducing the
10 catalyst into the high-pressure portion with a pump, the catalyst is preferably liquid-form, is homogeneously dissolved in a solvent, or is particle small in a particle diameter and good in dispersity when it is solid insoluble in a solvent. In that case, the maximum particle diameter
15 is preferably 50 μm or less, more preferably 30 μm or less, particularly 10 μm or less, most preferably 5 μm or less.

In order to control the particle diameter of the boron compound (C), there can be applied a pulverization method and a method of adding dropwise a solution obtained by
20 dissolving it in toluene to an aliphatic hydrocarbon solvent such as heptane, etc. for precipitating.

A catalyst solution is normally handled under an inert gas atmosphere such as nitrogen, argon, etc. so that it is not brought into contact with water and air.

25 The polymerization time is appropriately determined according to the kind of the desired polymer and reactor, and the conditions are not specifically limited. In the

present invention, a chain transfer agent such as hydrogen, etc. can also be added to control the molecular weight of the copolymer.

5 BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

Fig. 1 is a flow chart for assisting the understanding of the present invention. This flow chart is a typical example of an embodiment of the present invention, and the present invention is not limited thereto.

10

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The following Examples and Comparative Examples further illustrate the present invention in detail but are not to be construed to limit the scope thereof.

15 Properties of the polymers in the Examples were measured by the following methods.

(1) Melt index (MFR) was measured at 190°C according to the method defined in JIS K-6760.

(2) The density was determined according to JIS K-6760.

20 Provided that the value of the density described as the density (without annealing) is a value measured without subjecting to annealing, whereas the value of the density described as the density (with annealing) is a value measured after annealing.

25 (3) Melting point of copolymer: It was measured under the following conditions by using DSC7 manufactured by Perkin-Elmer Co.

Heating: heating to 150°C and maintaining at the same temperature until calorie is stabilized

Cooling: cooling from 150 to 40°C (5°C/min.) and maintaining for 2 minutes

5 Measurement: from 10 to 150°C (5°C/min.)

(4) Content of α -olefin: It was determined from characteristic absorption of ethylene and α -olefin by using an infrared spectrometer (FT-IR7300, manufactured by NIPPON BUNKO Inc.) and was shown as the short-chain branch
10 (SCB) number per 1000 carbon atoms.

(5) Molecular weight and molecular weight distribution: They were determined under the following conditions by using a gel permeation chromatograph (150, C, manufactured by Waters Co.).

15 Column: TSK gel GMH-HT

Measuring temperature: set at 145°C

Measuring concentration: 10 mg/10 ml ortho-dichlorobenzene

Reference Example (Synthesis of transition metal compound:
20 dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanium dichloride

(1) Synthesis of 1-bromo-3-tert-butyl-5-methyl-2-phenol

Under a nitrogen atmosphere, 20.1 g (123 mmol) of 2-tert-butyl-4-methylphenol was dissolved in 150 ml of
25 toluene in a 500 ml four-necked flask equipped with a stirrer, and 25.9 ml (18.0 g, 246 mmol) of tert-butylamine was then added. This solution was cooled to -70°C and 10.5 ml (32.6

g, 204 mmol) of bromine was added to the solution. The mixture was stirred for 2 hours at -70°C . Thereafter, the mixture was heated to room temperature and washed three times by adding 100 ml of 10% diluted hydrochloric acid every 5 washing. After washing, the resulting organic layer was dried by using anhydrous sodium sulfate and the solvent was removed by using an evaporator. Then, the organic layer was purified by using a silica gel column to obtain 18.4 g (75.7 mmol) of 1-bromo-3-tert-butyl-5-methyl-2-phenol as 10 a colorless oil. The yield was 62%.

(2) Synthesis of 1-bromo-3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylbenzene

Under a nitrogen atmosphere, 13.9 g (57.2 mmol) of 1-bromo-3-tert-butyl-5-methyl-2-phenol synthesized in 15 the above (1) was dissolved in 40 ml of acetonitrile in a 100 ml four-necked flask equipped with a stirrer, and 3.8 g (67.9 mmol) of potassium hydroxide was then added. Furthermore, 17.8 ml (40.6 g, 286 mmol) of methyl iodide was added, followed by continuous stirring for 12 hours. 20 Then, the solvent was removed by using an evaporator and 40 ml of hexane was added to the residue, thereby to extract the hexane soluble matter. The extraction was repeated three times. The solvent was removed from the extract to obtain 13.8 g (53.7 mmol) of 1-bromo-3-tert-butyl-2- 25 methoxy-5-methylbenzene as a pale yellow oil. The yield was 94%.

(3) Synthesis of (3-tert-butyl-2-methoxy-5-

methylphenyl)chlorodimethylsilane

To a solution of tetrahydrofuran (31.5 ml), hexane (139 ml) and 1-bromo-3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylbenzene (45 g) synthesized in the above (2), a hexane solution (115 ml) of n-butyllithium (1.6 mol/liter) was added dropwise at -40°C over 20 minutes. After the resulting mixture was maintained at -40°C for 1 hour, tetrahydrofuran (31.5 ml) was added dropwise.

To a solution of dichlorodimethylsilane (131 g) and hexane (306 ml), the mixture obtained above was added dropwise at -40°C. The resulting mixture was heated to room temperature over 2 hours, followed by stirring at room temperature for 12 hours.

The solvent and excess dichlorodimethylsilane were distilled off from the reaction mixture under reduced pressure, and the hexane soluble matter was extracted with hexane from the residue. Then, the solvent was distilled off from the resulting hexane solution to obtain 41.9 g of (3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)chlorodimethylsilane as a pale yellow oil. The yield was 84%.

(4) Synthesis of (3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silane

To a solution of (3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)chlorodimethylsilane (5.24 g) synthesized in the above (3) and tetrahydrofuran (50 ml), tetramethylcyclopentadienyl lithium (2.73 g) was added at

-35°C and the mixture was heated to room temperature over 2 hours, followed by stirring at room temperature for 10 hours.

The solvent was distilled off from the resulting
5 reaction mixture under reduced pressure, and the hexane
soluble matter was extracted with hexane from the residue.
Then, the solvent was distilled off from the resulting hexane
solution under reduced pressure to obtain 6.69 g of (3-
tert-butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)dimethyl
10 (tetramethylcyclopentadienyl)silane as a yellow oil. The
yield was 97%.

(5) Synthesis of dimethylsilyl
(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-
phenoxy)titanium dichloride

15 To a solution of (3-tert-butyl-2-methoxy-5-
methylphenyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silane
(10.04 g) synthesized in the above (4), toluene (100 ml) and
triethylamine (6.30 g), a hexane solution (19.0 ml) of
n-butyllithium (1.63 mol/liter) was added dropwise at -70°C.
20 Then, the mixture was heated to room temperature over 2 hours
and maintained at room temperature for 12 hours.

Under a nitrogen atmosphere, the mixture obtained
above was added dropwise to a toluene solution (50 ml) of
titanium tetrachloride (4.82 g). The resulting mixture was
25 heated to room temperature over 1 hour and heated under
reflux for 10 hours.

The reaction mixture was filtered and the solvent was

distilled off from the filtrate. The residue was recrystallized from a toluene-hexane mixed solvent to obtain 3.46 g of dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanium dichloride as an orange prismatic crystal. The yield was 27%.

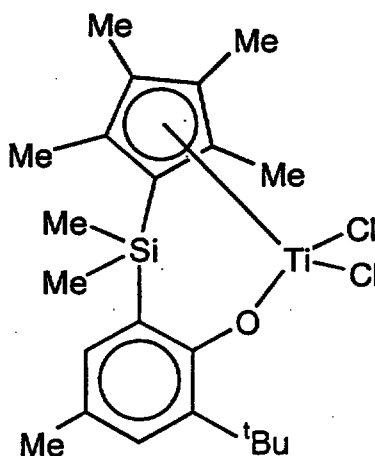
The spectrum data were as follows.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.57 (s, 6H), 1.41 (s, 9H), 2.15 (s, 6H), 2.34 (s, 6H), 2.38 (s, 3H), 7.15 (s, 1H), 7.18 (s, 1H)

10 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.25, 14.48, 16.28, 22.47, 31.25, 36.29, 120.23, 130.62, 131.47, 133.86, 135.50, 137.37, 140.82, 142.28, 167.74

Mass spectrum (CI, m/e) 458

15



Example 1

Using an autoclave type reactor having an internal volume of 1 liter, equipped with a stirring blade, ethylene and butene-1 were continuously fed in the reactor and polymerization was carried out. The polymerization conditions were set to the total pressure of 800 kg/cm²G, the concentration of butene-1 of 29% by mol and the concentration of hydrogen of 0.12% by mol. A hexane solution (0.7 μ mol/g) of dimethylsilyl (tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanium dichloride, a heptane solution (35 μ mol/g) of triisobutylaluminum and N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate (obtained by atomizing according to a re-precipitation method using toluene and heptane, the particle size is from 2 to 3 μ m and particles having the particle size of not less than 10 μ m are not observed, 1.2 μ mol/g) dispersed in a mixed solution (a volume ratio of heptane: liquid paraffin = 1:4) of heptane and liquid paraffin (Crysol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K., viscosity at 18°C = 130 cp) were prepared in separate vessels, and the respective ones were continuously fed in the reactor through a pipeline having a diameter of 3.175 mm at a feeding rate of 300 g/hour, 360 g/hour and 750 g/hour, respectively. The polymerization temperature was set to 230°C, a molar ratio of Al atom to Ti atom was set to 60, and a molar ratio of boron atom to Ti atom was set to 4.4. As a result, an

ethylene-butene-1 copolymer having a melting point of 90.6°C, a molecular weight (Mw) of 64000 and a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 1.7 was produced in a rate of 10 ton per one hour per mol of Ti atom.

5 Example 2

Using an autoclave type reactor having an internal volume of 1 liter, equipped with a stirring blade, ethylene and butene-1 were continuously fed in the reactor and polymerization was carried out. The polymerization
10 conditions were set to the total pressure of 800 kg/cm²G and the concentration of butene-1 of 45.9% by mol. Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanium dichloride was dissolved (0.066 μ mol/g) in a mixed solution (a volume
15 ratio of heptane: liquid paraffin = 1:4) of heptane and liquid paraffin (Crystol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K.) and N,N-dimethylaniliniumtetrakis (pentafluorophenyl)borate (obtained by atomizing according to a re-precipitation method using toluene and
20 heptane, the particle size is from 2 to 3 μ m and particles having the particle size of not less than 10 μ m are not observed) was dispersed (0.4 μ mol/g) in the solution. Furthermore, the resulting suspension was adjusted so that a molar ratio of boron atom to Ti atom becomes 6.0. This
25 mixed suspension and a heptane solution (5.47 μ mol/g) of triisobutylaluminum were prepared in separate vessels, and the respective solutions were continuously fed in the

reactor through a pipeline having a diameter of 3.175 mm at a feeding rate of 323 g/hour and 240 g/hour, respectively. The polymerization reaction temperature was set to 205°C and a molar ratio of Al atom to Ti atom was set to 61.7.

- 5 As a result, an ethylene-butene-1 copolymer having a density (without annealing) of 0.873 g/cm³, MFR of 6.8 g/10 min., a molecular weight (Mw) of 72000 and a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 1.7 was produced in a rate of 98.4 ton per one hour per mol of Ti atom.

10 Example 3

Using an autoclave type reactor having an internal volume of 1 liter, equipped with a stirring blade, ethylene and butene-1 were continuously fed in the reactor and polymerization was carried out. The polymerization
15 conditions were set to a total pressure of 800 kg/cm²G and a concentration of butene-1 of 47.0% by mol.

Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanium dichloride was dissolved (0.066 μ mol/g) in a mixed solution (a volume
20 ratio of heptane: liquid paraffin = 1:4) of heptane and liquid paraffin (Crysol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K.) and N,N-dimethylaniliniumtetrakis (pentafluorophenyl)borate (obtained by atomizing according to a re-precipitation method using toluene and
25 heptane, the particle size is from 2 to 3 μ m and particles having the particle size of not less than 10 μ m are not observed) was dispersed (0.4 μ mol/g) in the solution.

Furthermore, the resulting suspension was adjusted so that a molar ratio of boron atom to Ti atom becomes 6.0. This mixed suspension and a heptane solution ($5.47 \mu\text{mol/g}$) of triisobutylaluminum were prepared in separate vessels, and
 5 the respective ones were continuously fed in the reactor through a pipeline having a diameter of 3.175 mm at a feeding rate of 373 g/hour and 283 g/hour, respectively. The polymerization reaction temperature was set to 206°C and a molar ratio of Al atom to Ti atom was set to 63.3. As
 10 a result, an ethylene-butene-1 copolymer having a density (without annealing) of 0.867 g/cm^3 , a melting point of 42.6°C and a MFR of 11.8 g/10 min. was produced in a rate of 106.3 ton per one hour per mol of Ti atom.

Example 4

15 Using an autoclave type reactor having an internal volume of 1 liter, equipped with a stirring blade, ethylene and butene-1 were continuously fed in a reactor and polymerization was performed. The polymerization conditions were set to a total pressure of $800 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ and
 20 a concentration of butene-1 of 43.9% by mol.

Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanium dichloride was dissolved ($0.066 \mu\text{mol/g}$) in a mixed solution (a volume ratio of heptane: liquid paraffin = 1:4) of heptane and
 25 liquid paraffin (Crysol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K.) and N,N-dimethylaniliniumtetrakis (pentafluorophenyl)borate (obtained by atomizing

according to a re-precipitation method using toluene and heptane, the particle size is from 2 to 3 μ m and particles having the particle size of not less than 10 μ m are not observed) was dispersed (0.4 μ mol/g) in the solution.

5 Furthermore, the resulting suspension was adjusted so that a molar ratio of boron atom to Ti atom becomes 6.0. This mixed suspension and a heptane solution (5.47 μ mol/g) of triisobutylaluminum were prepared in separate vessels, and the respective ones were continuously fed in the reactor
10 through a pipeline having a diameter of 3.175 mm at a feeding rate of 290 g/hour and 270 g/hour, respectively. The polymerization reaction temperature was set to 205°C and a molar ratio of boron atom to Ti atom was set to 77.2. As a result, an ethylene-butene-1 copolymer having a MFR of
15 13.3 g/10 min. was produced in a rate of 104.5 ton per one hour per mol of Ti atom.

Example 5

Using an autoclave type reactor having an internal volume of 1 liter, equipped with a stirring blade, ethylene
20 and hexene-1 were continuously fed in a reactor and polymerization was performed. The polymerization conditions were set to a total pressure of 796 kg/cm²G and a concentration of hexene-1 of 29.7% by mol. A heptane solution obtained by mixing dimethylsilyl
25 (tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanium dichloride and triisobutylaluminum (the concentrations of the complex and triisobutylaluminum are

0.37 μ mol/g and 18.5 μ mol/g, respectively, and a molar ratio of Al atom to Ti atom is 50) and a suspension (0.71 μ mol/g) of triphenylmethylnetrakis (pentafluorophenyl)borate (a maximum particle diameter of 20 μ m or less) atomized by wet pulverization, suspended in a mixture (a volume ratio of heptane: liquid paraffin = 1:4) of heptane and liquid paraffin (Crystol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K.), were prepared in separate vessels, and the respective solutions were continuously fed in the reactor through a pipeline having a diameter of 3.175 mm at a feeding rate of 246 g/hour and 484 g/hour, respectively. The polymerization temperature was set to 210°C and a molar ratio of boron atom to Ti atom was set to 3.6. As a result, an ethylene-hexene-1 copolymer having a MFR of 3.8 g/10 min. and a density (without annealing) of 0.889 g/cm³ was produced in a rate of 28 ton per one hour per mol of Ti atom.

Example 6

Using an autoclave type reactor having an internal volume of 1 liter, equipped with a stirring blade, ethylene and hexene-1 were continuously fed in a reactor and polymerization was carried out. The polymerization conditions were set to a total pressure was set to 796 kg/cm²G and a concentration of hexene-1 of 31.6% by mol. A heptane solution obtained by mixing dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanium dichloride and

triisobutylaluminum (the concentrations of the complex and triisobutylaluminum are 2 μ mol/g and 200 μ mol/g, respectively, and a molar ratio of Al atom to Ti atom is 100) and a liquid paraffin (a mixture of Crystol 202(130 cp at 18°C) manufactured by Esso Sekiyu K.K.:IP Solvent 2028(3.2 cp at 19°C) manufactured by Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. = 60:40 (% by volume)) suspension (7.0 μ mol/g) of N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate atomized by wet pulverization (maximum particle diameter: not more than 20 μ m) were prepared in separate vessels, and the respective ones were continuously fed in the reactor through a pipeline having a diameter of 3.175 mm at a feeding rate of 90 g/hour and 195 g/hour, respectively. The polymerization temperature was set to 220°C and the molar ratio of boron atom to Ti atom was set to 7.6. As a result, an ethylene-hexene-1 copolymer having a MFR of 5.8 g/10 min., a density (without annealing) of 0.888 g/cm³, a melting point of 69.8°C and SCB of 32.6 was produced in a rate of 11 ton per one hour per mol of Ti atom.

Example 7

Using an autoclave type reactor having an internal volume of 1 liter, equipped with a stirring blade, ethylene and hexene-1 were continuously fed in a reactor and polymerization was carried out. The polymerization conditions were set to a total pressure of 796 kg/cm²G and a concentration of hexene-1 of 31.1% by mol. A heptane

solution obtained by mixing
dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-
butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanium dichloride and
triisobutylaluminum (the concentration of the complex and
5 that of triisobutylaluminum are $0.37 \mu\text{mol/g}$ and $18.5 \mu\text{mol/g}$, respectively, and the molar ratio of Al atom to Ti
atom is 50) and a liquid paraffin (a mixture of Crystol 202
manufactured by Esso Sekiyu K.K.:IP Solvent 2028
manufactured by Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. = 60:40
10 (% by volume)) suspension ($1.39 \mu\text{mol/g}$) of N,N-
dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate
atomized by wet grinding (maximum particle diameter: not
more than $20 \mu\text{m}$) in a mixed solution were prepared in
separate vessels, and the respective ones were continuously
15 fed in the reactor through a pipeline having a diameter of
 3.175 mm at a feeding rate of 745 g/hour and 1235 g/hour ,
respectively. The polymerization temperature was set to
 247°C and the molar ratio of boron atom to Ti atom was set
to 6.22. As a result, an ethylene-hexene-1 copolymer
20 having a MFR of 55 g/10 min. and a density (without
annealing) of 0.886 g/cm^3 was produced in a rate of 13 ton
per one hour per mol of Ti atom.

Industrial Applicability

25 As described above, according to the present invention,
there can be provided, in a method of producing an olefin
polymer using a transition metal compound, a method not

requiring use of an aromatic hydrocarbon solvent which is liable to remain in a polymer as the product and to give off an odor.

CLAIMS

1. A method for producing an olefin polymer characterized by homopolymerizing an olefin or copolymerizing two or more olefins in the presence of a catalyst for olefin polymerization, comprising the following (A) and (C) as catalyst components, or a catalyst for olefin polymerization, comprising the following (A), (B) and (C) as catalyst components:

(A) a transition metal compound dissolved, suspended or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound;

(B) a compound dissolved, suspended or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound, which is selected from the following (B1) to (B3):

(B1) an organoaluminum compound represented by the general formula $E^1_nAlZ_{3-n}$;

(B2) a cyclic aluminoxane having a structure represented by the general formula $\{-Al(E^2)-O-\}_b$; and

(B3) a linear aluminoxane having a structure represented by the general formula $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_cAlE^3_2$

(wherein E^1 to E^3 respectively represents a hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms, and all of E^1 , E^2 and E^3 may be the same or different; Z represents a hydrogen atom or a halogen atom, and all of Z may be the same or different; a represents a numeral satisfying $0 < a \leq 3$; b represents an integer of not less than 2; and c represents an integer of not less than 1), and

(C) at least one boron compound suspended or slurried in



an aliphatic hydrocarbon compound, which is selected from the following (C1) to (C3):

(C1) a boron compound represented by the general formula $BQ^1Q^2Q^3$;

5 (C2) a boron compound represented by the general formula $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$; and

(C3) a boron compound represented by the general formula $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$

(wherein B represents a boron atom in the trivalent valence
10 state; Q^1 to Q^4 may be the same or different and represent a halogen atom, a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, a substituted silyl group having 1 to 20 carbon atoms, an alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms or an amino group
15 having 2 to 20 carbon atoms; G^+ represents an inorganic or organic cation; L represents a neutral Lewis base; and $(L-H)^+$ represents a Brønsted acid).

2. The method for producing an olefin polymer according to claim 1, wherein (A) is a transition metal compound
20 dissolved in an aliphatic hydrocarbon compound.

3. The method for producing an olefin polymer according to claim 1, wherein the transition metal compound is a transition metal compound containing a group having at least one cyclopentadiene type anionic skeleton.

25 4. The method for producing an olefin polymer according to claim 1, wherein (B) is triethylaluminum, triisobutylaluminum, methylaluminoxane or



isobutylaluminumoxane dissolved, suspended or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound.

5. The method for producing an olefin polymer according to claim 1, wherein (C) is N,N-

5 dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate or triphenylmethylnitratetetrakis(pentafluorophenyl)borate suspended or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound.

6. The method for producing an olefin polymer according to any one of claims 1 to 5, wherein the catalyst for olefin
10 polymerization is a catalyst for olefin polymerization prepared by continuously feeding a part or all of the respective catalyst components in a device for preparing a catalyst, or a catalyst for olefin polymerization prepared by continuously feeding the respective catalyst
15 components in a device for olefin polymerization.

7. The method for producing an olefin polymer according to any one of claims 1 to 5, wherein the aliphatic hydrocarbon compound in (C) is an aliphatic hydrocarbon compound having a viscosity of not less than 0.8 cp.

20 8. The method for producing an olefin polymer according to any one of claims 1 to 5, wherein the aliphatic hydrocarbon compounds in (C) and (A) are aliphatic hydrocarbon compounds having a viscosity of not less than 0.8 cp.

25 9. The method for producing an olefin polymer according to any one of claims 1 to 5, wherein a maximum particle diameter of the boron compound in (C) is not more than 50



μ m.

10. The method for producing an olefin polymer according to any one of claims 1 to 5, wherein the olefin polymer is a copolymer comprising ethylene and α -olefin.



ABSTRACT (filed)

A method for producing an olefin polymer, which comprises homopolymerizing or copolymerizing an olefin in the presence of a catalyst for olefin polymerization, comprising the following (A) and (C) as a catalyst component, or a catalyst for olefin polymerization, comprising the following (A), (B) and (C) as a catalyst:

(A) a transition metal complex dissolved, suspended or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound;

(B): a compound dissolved, suspended or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound, which is selected from the following (B1) to (B3)

(B1) an organoaluminum compound represented by the general formula E^1AlZ_{3-a} ,

(B2) a cyclic aluminoxane having a structure represented by the general formula $\{-Al(E^2)-O-\}_b$,

(B3) a linear aluminoxane having a structure represented by the general formula $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_cAlE^3$,
 (wherein E^1 to E^3 respectively represents a hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms, and all of E^1 , E^2 and E^3 may be the same or different; Z represents a hydrogen atom or a halogen atom, and all of Z may be the same or different; a represents a numeral satisfying $0 < a \leq 3$; b represents an integer of not less than 2; and c represents an integer of not less than 1); and

(C): at least one boron compound suspended or slurried in

an aliphatic hydrocarbon compound, which is selected from the following (C1) to (C3):

(C1) a boron compound represented by the general formula $BQ^1Q^2Q^3$;

5 (C2) a boron compound represented by the general formula $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$; and

(C3) a boron compound represented by the general formula $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$,

(wherein B represents a boron atom in the trivalent valence
10 state; $Q^1 - Q^4$ may be the same or different and represent a halogen atom, a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, a substituted silyl group having 1 to 20 carbon atoms, an alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms or an amino group
15 having 2 to 20 carbon atoms; G^+ represents an inorganic or organic cation; L represents a neutral Lewis base; and $(L-H)^+$ represents a Brønsted acid).

ABSTRACT (published)

- A method for producing an olefin polymer, characterized in that an olefin is homopolymerized or
- 5 copolymerized in the presence of a catalyst for olefin polymerization, comprising the following (A) and (C) as catalyst components, or a catalyst for olefin polymerization, comprising the following (A), (B) and (C) as catalyst components:
- 10 (A) a transition metal complex dissolved, suspended or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound;
- (B) an organoaluminum compound or aluminoxane selected from compounds (B1) to (B3) dissolved, suspended or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound, and
- 15 (C) at least one boron compound selected from compounds (C1) to (C3) suspended or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound.

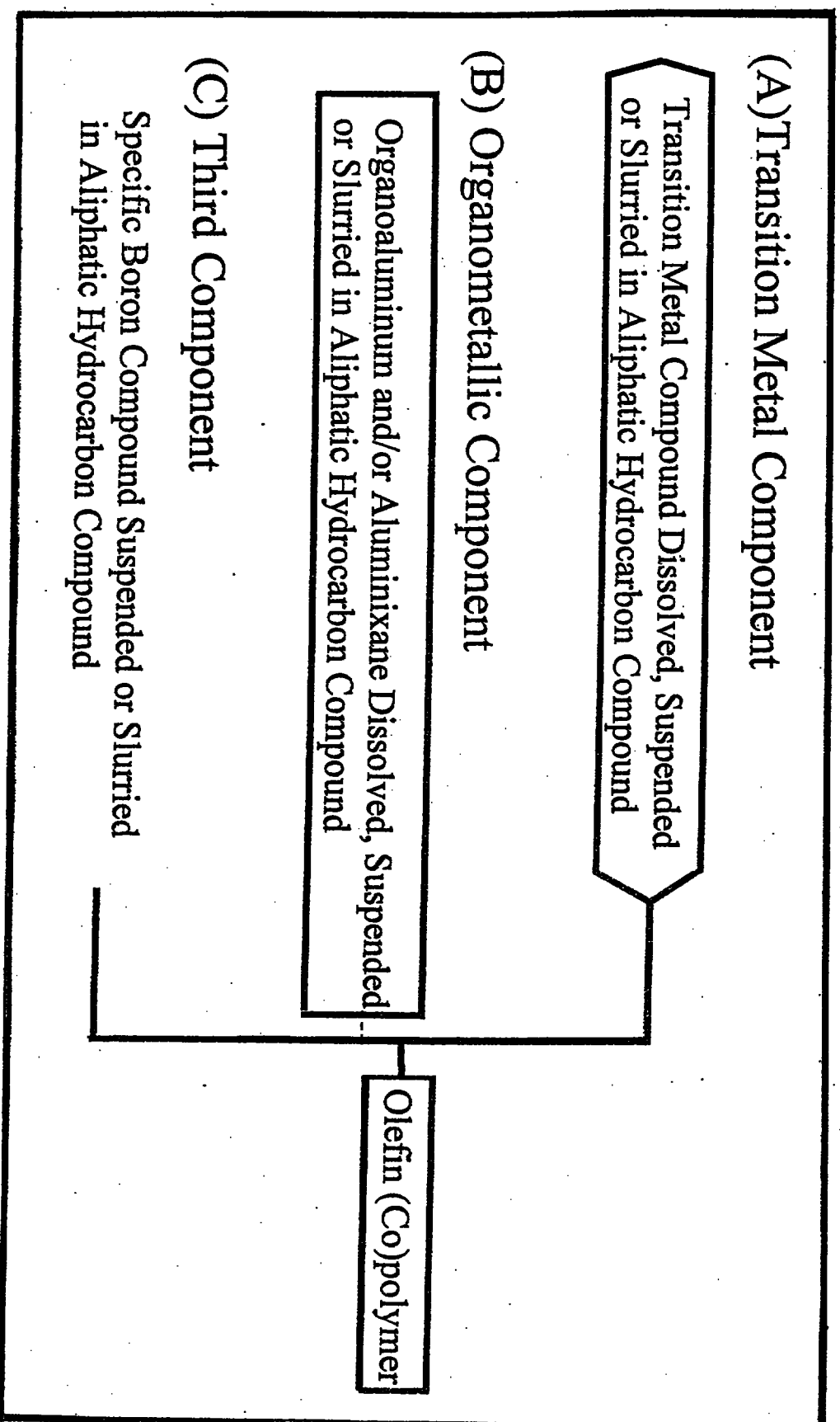


Fig. 1

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

9804498-5
IPOS copy

(51) 国際特許分類6 C08F 4/602, 4/603, 10/00	A1	(11) 国際公開番号 WO98/28341 (43) 国際公開日 1998年7月2日 (02.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04717 (22) 国際出願日 1997年12月19日 (19.12.97) (30) 優先権データ 特願平8/341988 1996年12月20日 (20.12.96) JP 特願平9/5033 1997年1月14日 (14.01.97) JP 特願平9/5034 1997年1月14日 (14.01.97) JP 特願平9/179693 1997年7月4日 (04.07.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 佐藤秀樹(SATO, Hideki)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市有秋台西1-9-936 Chiba, (JP) 片山博晶(KATAYAMA, Hiroaki)[JP/JP] 〒299-01 千葉県袖ヶ浦市代宿98-4203 Chiba, (JP)		(74) 代理人 弁理士 神野直美, 外(JINNO, Naoyoshi et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学工業株式会社内 Osaka, (JP) (81) 指定国 SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING OLEFIN POLYMERS (54) 発明の名称 オレフィン重合体の製造方法 (57) Abstract A process for preparing olefin polymers, characterized in that an olefin is homopolymerized or copolymerized in the presence of a catalyst for olefin polymerization comprising the following components (A) and (C) or another catalyst for olefin polymerization comprising the following components (A), (B), and (C): (A) a transition metal compound dissolved, suspended, or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound; (B) an organoaluminum compound or aluminosilane selected from among compounds (B1) to (B3) dissolved, suspended, or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound; and (C) at least one boron compound selected from among compounds (C1) to (C3) suspended or slurried in an aliphatic hydrocarbon compound.		

(57) 要約

触媒成分として下記(A)および(C)を用いてなるオレフィン重合用触媒、あるいは触媒成分として下記(A)、(B)および(C)を用いてなるオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを単独重合または共重合することの特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

(A)脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した遷移金属化合物

(B)脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した(B1)~(B3)から選ばれる有機アルミニウム化合物、アルミノキサン

(C)脂肪族炭化水素化合物に懸濁またはスラリー化した(C1)~(C3)から選ばれる一種以上のホウ素化合物

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BEE	ベルギー	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BEG	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BBJ	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BBY	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BBR	ブラジル	ID	インドネシア	MX	メキシコ	US	米国
CAF	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CGH	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ベトナム
CH	スイス	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラヴィア
CC	コートジボアール	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CCM	カメルーン	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CCN	中国	KR	韓国	PT	ポルトガル		
CCY	キューバ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CCZ	キプロス	LC	セント・ルシア	RU	ロシア		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
DKE	デンマーク	LR	リベリア	SG	シンガポール		
EES	エストニア	LS	レソト	SI	スロベニア		
ES	スペイン			SL	シエラレオネ		