

明 細 書

- 5 ホウ素化合物の供給方法、並びに、微粒子状ホウ素化合物、それよりなるオレフィン重合用触媒成分およびその製造方法

技術分野

- 10 本発明は、特定のホウ素化合物の反応装置への供給方法、並びに、オレフィン重合用触媒成分として有用な粒径が制御されたホウ素化合物およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、オレフィン重合用触媒成分として有用なホウ素化合物を反応装置、特に触媒調合装置やオレフィン重合用反応装置に連続的に供給する方法、並びに、粒径が制御された該ホウ素化合物およびその製造方法に関する。

背景技術

- 15 既に、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）と特定のホウ素化合物を用いてなるオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィン重合体を製造する方法については多くの報告がなされている。近年は市販もされている該ホウ素化合物は通常、粒径が数百 μm ～数 mm という粒径の大きな粒子を含む固体であり、トルエンにはある程度は可溶であるが、飽和炭化水素を含む多くの溶媒には溶解度は低い。そこで従来は、あまり高くない濃度の溶液として用いたり、あるいは溶解し切らない量の該ホウ素化合物を容器内に固体のまま投入したりして、使用されてきた。

- 25 例えば、特表平1-502036号公報には、トリ（ n -ブチル）アンモニウムテトラキス（フェニル）ボレートをトルエンに懸濁させ、そこへピス（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を加えて、 $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ （ここで、 Cp^* は η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル基を表す。）を単離し、これをオレフィン重合用触媒として用いて、オレフィン重合体を製造する方法が開示されている。その方法において、トリ（ n -ブチル）アンモニウムテトラキス（フェニル）ボレートは触媒調合用反応容器内でト

ルエン中に懸濁液として事前に準備されており、そこへメタロセン錯体を加えて触媒を調整している。

また、米国特許 5, 408, 017 号明細書には 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）ボレートとジメチルシリルビス（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をトルエン中で混合し、均一な触媒溶液に調整し、オレフィン重合用触媒として、1300 パールの高圧重合装置でオレフィン重合体を製造する方法が開示されている。その方法において、固体の 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）ボレートが触媒調整に用いられているが、トルエン中でメタロセン錯体とともに混合することにより、重合に使用する前に均一な触媒溶液が準備され、その後、その溶液が重合反応器へ高圧ポンプで連続的に供給されている。

また、特開平 7-157508 号公報には、重合に使用する前に別な容器で、ジフェニルメチレン（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のトルエン溶液に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液を加え、さらに、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）ボレートのトルエン溶液を加えて、均一な触媒溶液を得た後、その触媒溶液を高温高圧重合用反応器に供給する方法が開示されている。

以上のように従来は、連続的に反応装置へ該ホウ素化合物を供給する場合には、別の容器中での非連続的な均一触媒溶液調整工程を経ていたり、あまり濃度の高くない溶液として用いられたりしていた。

WO 94/00459 号公開明細書には該ホウ素化合物の製造方法、及び着色している粗生成ホウ素化合物の精製方法が記載されている。該精製方法によれば、エーテル類、アルコール類、ケトン類やハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒に溶解した粗生成ホウ素化合物を、水または脂肪族炭化水素溶媒により析出させる方法が開示されているが、得られるホウ素化合物の粒径についての記載はない。

発明の開示

このような状況に鑑み本発明が解決しようとする課題、即ち本発明の目的は、オレフィン重合用触媒成分として有用なホウ素化合物を、連続的に多量に反応装

置へ供給し得る方法を提供することにより、さらには、オレフィン重合用触媒成分などとして用いる際に、溶液状態で使用しなくても定常的な供給および供給装置の安定運転を可能にすることができるホウ素化合物を提供すること、および該ホウ素化合物の製造方法を提供することにある。

- 5 即ち、本発明は、下記(1)～(3)から選ばれた一種以上のホウ素化合物を、溶媒に懸濁もしくはスラリー化した状態で連続的に反応装置へ供給するホウ素化合物の供給方法、下記(1)～(3)から選ばれた一種以上のホウ素化合物であって、その最大粒径が $50\mu\text{m}$ 以下である微粒子状ホウ素化合物、該微粒子状ホウ素化合物よりなるオレフィン重合用触媒成分、下記(1)～(3)から選ばれた一種以上のホウ素化合物を芳香族炭化水素系溶媒に溶解させた後、脂肪族炭化水素系溶媒中に析出させる微粒子状ホウ素化合物の製造方法、並びに、下記(1)～(3)から選ばれた一種以上のホウ素化合物をその最大粒径が $50\mu\text{m}$ 以下になるように粉碎することを特徴とする微粒子状ホウ素化合物の製造方法にかかるものである。

- 15 (1) 一般式 $\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3$ で表されるホウ素化合物
 (2) 一般式 $\text{G}^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$ で表されるホウ素化合物
 (3) 一般式 $(\text{L}-\text{H})^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$ 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、 $\text{Q}^1\sim\text{Q}^4$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、
 20 アルコキシ基または2置換アミノ基であり、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
 $(\text{L}-\text{H})^+$ はブレンステッド酸である。)

以下、本発明につき、更に詳しく説明する。

- 本発明において使用するホウ素化合物は、下記(1)～(3)から選ばれた一
 25 種以上のホウ素化合物である。

- (1) 一般式 $\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3$ で表されるホウ素化合物
 (2) 一般式 $\text{G}^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$ で表されるホウ素化合物
 (3) 一般式 $(\text{L}-\text{H})^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$ 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、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、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。）

- 5 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物 (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、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。 $Q^1 \sim Q^3$ は好ましくは、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（例えば、少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数6~20のフッ素化アリール基が好ましい）、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または2~20個の炭素原子を含むアミノ基であり、より好ましい $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、1~20個の炭素原子を含む炭化水素基、または1~20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。

一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物 (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、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。

25 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 (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 (1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 (2) 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^+ として特に好ましくはカ

ルベニウムカチオンであり、最も好ましくはトリフェニルメチルカチオンである。
5 (BQ¹Q²Q³Q⁴)⁻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、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, 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
10 フロオロフェニル)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ができるが、最も好ましくは、トリフェニルメチルテ
15 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)⁺(BQ¹Q²Q³Q⁴)⁻で表されるホウ素化合物(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、Q¹~Q⁴は上記の(1)におけ
るQ¹~Q³と同様である。

20 一般式(L-H)⁺(BQ¹Q²Q³Q⁴)⁻で表されるホウ素化合物(3)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
ジールホスホニウムなどが挙げられ、(BQ¹Q²Q³Q⁴)⁻には、前述と同様の
ものが挙げられる。

25 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

-6-

- 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、トリス（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、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、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。

- 本発明で用いるホウ素化合物として好ましくは、上記（2）または（3）のホウ素化合物であり、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）ボレートである。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。

- 本発明においては上記のホウ素化合物を、溶媒に懸濁もしくはスラリー化した状態で用いる。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。

- 本発明においては、上記のホウ素化合物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、例えば配管内で該ホウ素化合物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該ホウ素化合物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、溶媒に懸濁もしくはスラリー化に用いる溶媒としては、ホウ素化合物の使用に際し問題とならない溶媒であれば特に限定されないが、炭化水

-7-

素溶媒が好ましく使用される。

- 炭化水素溶媒としては、飽和炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒のいずれを使用しても構わないが、オレフィン重合の分野では臭気などの問題から飽和炭化水素溶媒が好ましい。飽和炭化水素溶媒としては、ブタン、ヘキサン、ヘプタン、
- 5 オクタン、シクロヘキサン、ドデカン、流動パラフィン等を、芳香族炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレ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該ホウ素化合物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。溶媒の粘度として好ましくは、0.8 c p (センチポアズ) 以上であり、よ
- 10 り好ましくは1.4~1200 c pであり、さらに好ましくは1.6~50 c p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、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 c p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。
- 15 なお、ここでいう粘度は20℃における粘度をいう。

本発明の供給方法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。

- 本発明においては、上記のホウ素化合物を溶媒に懸濁もしくはスラリー化した
- 20 状態でのホウ素化合物と溶媒との使用量の比には特に制限はない。上記のホウ素化合物はトルエンなどの芳香族炭化水素溶媒にはある程度は溶解するが、溶解し切らずに懸濁もしくはスラリー化した状態で用いる本発明の方法によれば、より小さい容積で多量のホウ素化合物を供給することが可能となる。また、上記のホウ素化合物は飽和炭化水素溶媒への溶解度は低く、溶液に含まれる該ホウ素化合物
- 25 物は少量であるが、本発明の方法により、多量の該ホウ素化合物を小さい容積で供給することが可能となる。

芳香族炭化水素溶媒を用いる場合、上記のホウ素化合物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、2~800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6~500ミリモル/リットル

ル、さらに好ましくは10～300ミリモル／リットルで供給可能である。飽和炭化水素溶媒を用いる場合には、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。

- 5 本発明においては、上記のホウ素化合物を溶媒に懸濁もしくはスラリー化した状態で、連続的に反応装置に供給する。

ここでいう反応装置とは、上記のホウ素化合物を用いる反応に供する装置であり、例えば、メタロセン錯体や非メタロセン錯体などの遷移金属化合物に上記のホウ素化合物を大スケールで連続的に供給し反応させる触媒調合装置や、オレフィン重合用反応装置などが挙げられる。中でも、工業的には長時間、連続的に上記のホウ素化合物を供給する必要があるオレフィン重合用反応装置に好適に適用される。

- 10 オレフィン重合用反応装置としては、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に用いる反応装置が挙げられる。

- 15 好ましくは、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℃、5～50kg/cm²の条件下でオレフィンの重合を行う高温溶液重合法や、少なくとも300kg/cm²G以上の圧力および少なくとも130℃以上の温度で重合を実施する高圧イオン重合法によるオレフィン重合用反応装置である。さらに好適には、かなりの長時間連続的に供給する必要のある高圧イオン重合法によるオレフィン重合用反応装置に適用することができ、本発明のメリットはすこぶる大きい。

- 25 本発明においては、上記のホウ素化合物を溶媒に懸濁もしくはスラリー化した状態で連続的に反応装置に供給する際に、ポンプを用いて配管を通して反応装置へ供給することが好適にされる。

本発明においては、上記のホウ素化合物の形状、粒子性状、粒径、粒度分布等に特に制限はないが、その粒径が小さい方が、供給装置（例えばポンプ）に詰まるおそれが低減し、また配管内での沈降速度が遅くなる傾向にあるので好ましい

かかるホウ素化合物としては、上述のホウ素化合物であって、その最大粒径が
50 μm 以下である微粒子状ホウ素化合物が挙げられる。かかる微粒子状ホウ素
化合物は、例えばオレフィン重合用触媒成分として使用する際、溶液状態で使用
5 しなくとも懸濁もしくはスラリー化した状態で使用するか、もしくは例えば粉末
状態で使用することにより、大量スケールで実施する工業生産に使用する場合に
おいても供給装置（例えばポンプ）に詰まるなどの障害が無く、定常的な供給及
び供給装置の安定運転が可能である。かかる微粒子状ホウ素化合物の最大粒径と
して好ましくは30 μm 以下であり、さらに好ましくは10 μm 以下であり、最
10 大粒径として特に好ましくは5 μm 以下である。

かかる微粒子状ホウ素化合物を製造する方法としては、ホウ素化合物の最大粒
径が50 μm 以下となる方法であれば特に制限はなく、例えば上記のホウ素化
合物を芳香族炭化水素系溶媒に溶解させた後、脂肪族炭化水素系溶媒中に析出させ
る方法などを例示できる。

15 かかる芳香族炭化水素系溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、エチ
ルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、イソ
ブチルベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1, 2, 3-トリ
メチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチル
ベンゼン、フルオロベンゼン、*o*-ジフルオロベンゼン、*m*-ジフルオロベンゼ
20 ン、*p*-ジフルオロベンゼン、1, 2, 3-トリフルオロベンゼン、1, 2, 4-
トリフルオロベンゼン、1, 3, 5-トリフルオロベンゼン、1, 2, 3, 4-
テトラフルオロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン、ペンタ
フルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベ
ンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロ
25 コベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼ
ン、1, 2, 3, 4-テトラクロロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラクロロベ
ンゼン、ペンタクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、プロモベンゼン、*o*-
ジプロモベンゼン、*m*-ジプロモベンゼン、*p*-ジプロモベンゼン、1, 2, 3-
トリプロモベンゼン、1, 2, 4-トリプロモベンゼン、1, 3, 5-トリプロ

ロモベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラブロモベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラブロモベンゼン、ペンタブロモベンゼン、ヘキサブロモベンゼン等を挙げることができる。好ましくはトルエンである。

通常、該ホウ素化合物の溶液の濃度は、飽和溶解度のものが望ましい。濃度を
5 上げるために、溶液の温度を高めに設定することも好ましくされる。

また、上記の脂肪族炭化水素系溶媒の具体例としては、ペンタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、ヘキサン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、4-メチル
10 ヘプタン、シクロヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、石油エーテル（石油ベンジン）、ミネラルオイル（パラフィンオイル）、リグロイン（ミネラルスピリッツ）等が例示され、好ましくはヘキサンまたはヘプタンである。

芳香族炭化水素系溶液からホウ素化合物を脂肪族炭化水素系溶媒中に析出させる方法としては、一般に、攪拌した大量の脂肪族炭化水素系溶媒中に溶液を滴下
15 する方法がある。

その際の滴下速度は、液量に応じて任意に設定することができる。

また、滴下時の攪拌方法としては、公知の攪拌翼を用いて攪拌する方法、分散効率に優れた各種分散機器（例えば、ホモジナイザー、ラインミキサー、超音波照射器等）を用いる方法等が挙げられるが、特に制限はなく公知の何れの方法も
20 適用できる。

場合によっては、攪拌を全く行なわなくてもよい。

脂肪族炭化水素系溶媒の使用量は、特に制限はなく芳香族炭化水素溶媒に溶解させたホウ素化合物を析出させるために必要な量の脂肪族炭化水素溶媒を用いればよい。具体的には、体積比又は重量比にしてホウ素化合物の芳香族炭化水素溶
25 液に対して脂肪族炭化水素溶媒を、0.1倍から1000倍の量にして用いればよい。より好ましくは1倍から100倍、さらに好ましくは1倍から10倍の量を用いればよい。

得られた微粒子状ホウ素化合物は、さらに脂肪族炭化水素系溶媒で洗浄を行うこともある。

以上のようにして得られた微粒子状ホウ素化合物は、最大粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものも得ることができ、トルエン等の芳香族化合物を実質的に含有していない。

- またかかる微粒子状ホウ素化合物を製造する方法としては、粉碎によりその最大粒径を $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下に微粒子化する方法も挙げられる。

粉碎の方法としては、該ホウ素化合物の最大粒径を $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下に微粒子化できる粉碎方法であれば特に制限はなく、一般的な粉碎機を用いて、回分式粉碎方法、連続式粉碎方法、あるいは、同時に分級を行う閉回路式粉碎方法のいずれをも用いることができる。

- 10 かかる粉碎機の実例としては、ジョージクラッシャー、ジャイレトリクラッシャー、ハンマークラッシャー、ロールクラッシャー、リングローラーミル、ボールベアリングミル、ボウルミル、エッジランナー、スタンプミル、ハンマーミル、ケージミル、ピンミル、ディスクインテグレーター、ディスクメンブレーター、カッターミル、フェザーミル、振動ロッドミル、エロフォールミル、カスケードミル、ハドセルミル、ターボミル、マイクロシクロマート、ハリケーンミル、ポットミル、コンバウンドミル、コンパートメントミル、コニカルボールミル、超臨界ミル、ラジアルミル、タワーミル、円形振動ミル、ディスクミル、ハイスイングボールミル、遠心ボールミル、サンドグライNDER、アトマイザー、バルペライザー、スーパーミクロンミル、ジェット粉碎機、コロイドミル、乳鉢等を挙げ
- 15
- 20 ることができる。

粉碎方法は、ホウ素化合物が乾燥した状態で行なう乾式粉碎方法でも良く、粉碎機の種類によっては溶媒または分散媒を用いる湿式粉碎方法でも良い。湿式粉碎を行う場合の溶媒または分散媒として好ましいものは、脂肪族炭化水素系溶媒である。

- 25 かかる脂肪族炭化水素系溶媒としては、既に述べた脂肪族炭化水素系溶媒と同様のものを用いることができる。

粉碎によって、ホウ素化合物の粒径を制御する方法としては、乾式粉碎を行う場合においても、湿式粉碎を行う場合においても、特に制限はなく、ホウ素化合物の最大粒径を $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下にするように、粉碎の条件を選択して、粉碎を行え

ばよい。粉碎の条件として、例えば、粉碎時間、粉碎温度、粉碎機の振動数、回転数、粉碎機に適用する気体または液体の流量、流速、また湿式粉碎を行う場合は、ホウ素化合物のスラリーのスラリー濃度等を挙げることが出来るが、これらの条件に限定されることはない。同様に粉碎の条件を選択することにより、ホウ素化合物の最大粒径を30 μm 以下、10 μm 以下、もしくは5 μm 以下に制御することもできる。

粉碎時間は数分以上に設定すればよく、その上限は特にない。粉碎時間が長い方がホウ素化合物の粒径は小さくなりやすく、かつ、その最大粒径はより小さくなる。しかし、ある程度の粉碎時間を越えると、粒径は収束し、その変化が観測されなくなってくるので、粒径が収束したと判断できるようになれば、それ以上の時間を掛けて粉碎を継続しなくてもよく、例えば、10分～30日の範囲で設定すればよい。

粉碎温度に、特に制限はなく、粉碎することによってホウ素化合物の温度が上昇する場合があるが、粉碎中のホウ素化合物が-10℃からホウ素化合物の融点以下になっておればよい。好ましくは、0～100℃、より好ましくは0～50℃である。

粉碎機の種類として例えばボールミル粉碎機のように振動を与えて粉碎する粉碎機の場合、条件の一つとして容器の振動数が挙げられる。この振動数も、特に制限はなく、粉碎機の性能の範囲で設定すればよい。例えば100回/分から10万回/分の範囲を取ることができる。

粉碎機の種類として例えばハンマーミル粉碎機のように回転するハンマーを用いて粉碎する粉碎機の場合、条件の一つとしてハンマーの回転数が挙げられる。この回転数も、特に制限はなく、粉碎機の性能の範囲で設定すればよく、例えば100回/分から10万回/分の範囲を取ることができる。

粉碎機の種類として例えばジェットミル粉碎機のように物質を気体、または、液体の流れに乗せて物質同士を衝突させて粉碎する粉碎機の場合、使用する気体または液体の流量及び流速は特に制限はなく、ホウ素化合物の最大粒径が50 μm 以下にできるような流量、流速であればよく、流量としては、例えば0.1リットル/秒～1000リットル/秒の範囲を取ることができ、流速としては、例

例えば0.1メートル/秒～1000メートル/秒の範囲を取ることができる。

湿式粉碎を行う場合に用いるホウ素化合物のスラリーのスラリー濃度も、特に制限はなく、ホウ素化合物の最大粒径が50 μ m以下にできるようなスラリー濃度であればよい。例えば、0.01グラム/リットル～1000グラム/リットルであり、好ましくは、0.1グラム/リットル～500グラム/リットルであり、さらに好ましくは1グラム/リットル～300グラム/リットルである。

以上のようにして製造された微粒子状ホウ素化合物は、溶媒中にスラリー化した状態で反応装置に供給する方法や、粉末状態で供給する方法により、供給装置の安定運転及び定常的な供給を実現できる。オレフィンの重合に使用する際、スラリー化に用いる溶媒は通常の重合反応に用いられる溶媒を使用すればよく、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、使用に問題がなければベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒などが例示される。また、湿式粉碎により製造された微粒子状ホウ素化合物の場合は、用いた溶媒または分散媒のスラリーとして用いることができる。

本発明の供給方法をオレフィン重合用触媒調合装置やオレフィン重合用反応装置に用いる場合、あるいは、本発明の微粒子状ホウ素化合物をオレフィン重合用触媒成分として用いる場合のオレフィン重合用触媒としては、(A)遷移金属化合物および(B)上記のホウ素化合物とを用いてなるオレフィン重合用触媒、または(A)遷移金属化合物、(B)上記のホウ素化合物および(C)有機アルミニウム化合物とを用いてなるオレフィン重合用触媒が挙げられる。

ここで(A)遷移金属化合物としては、オレフィン重合活性を示す種々のものが使用可能であり、メタロセン錯体や非メタロセン錯体が例示される。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(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(tert-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、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(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)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、ジメチルシリル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）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス（２，４－ジ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、ジメチルシリルビス（２，３，５－トリ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、ジメチルメチレン（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、ジフェニルメチレン（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、ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（*tert*-ブチルアミド）ジルコ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）（*tert*-ブチル-５-メチル-２-フェノキシ）ジルコニウムジクロライドなど、およびこれらの化合物のジルコニウムをチタニウムに変更した化合物、さらにそれらも含めジクロライドをジメチルもしくはジベンジルに変更した化合物も挙げることができる。また他には、*N*，*N*'-ビス（２，６-ジイソプロピルフェニル）-１，２-ジメチルエチレンジイミノニッケルジプロマイド、*N*，*N*'-ビス（２，６-ジイソプロピルフェニル）-１，２-ジメチルエチレンジイミノパラジウムジプロマイドなども同様に例示できる。

（Ｃ）有機アルミニウム化合物としては、分子内に炭素-アルミニウム結合を有する化合物であり、一般にオレフィン重合の分野で用いられているものが使用可能である。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、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンなどが挙げられる。

各触媒成分の使用量は、化合物（Ｃ）／化合物（Ａ）のモル比が０．１～１０００で、好ましくは５～２０００、化合物（Ｂ）／化合物（Ａ）のモル比が０．０１～１００で、好ましくは０．５～１０の範囲になるように、各成分を用いることが望ましい。

重合に適用できるモノマーとしては、炭素原子数２～２０個からなるオレフィン類のいずれをも用いることができ、同時に２種類以上のモノマー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、2-メチルペンテンー1等の分岐オレフィン類、ビニルシクロヘキサン等が例示されるが、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、これらの組み合わせに限定されるべきものではない。

10 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。

(1) 密度は、J I S 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、J I S 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。

(2) α -オレフィン含有量：赤外分光光度計（日本分光工業社製 I R-810）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。

(3) 共重合体の融点：セイコーSSC-5200を用いて、以下の条件により求めた。

昇温：40℃から150℃（10℃/分）、5分間保持

冷却：150℃から10℃（5℃/分）、10分間保持

25 測定：10℃から160℃（5℃/分）

(4) 極限粘度 $[\eta]$ ：ウベローデ型粘度計を用い、130℃でテトラリン溶液中で測定した。

(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

(6) メルトフローレート (MFR) は、JIS K-6760に規定された方法に従い、190℃にて測定した。

(7) ホウ素化合物の粒子径：ホウ素化合物を光学顕微鏡で観察し、その像より長軸径を測定して求めた。

実施例 1

(析出によるホウ素化合物の調整)

- 10 攪拌機及び温度計を備えた500mlの円筒型フラスコに、室温下で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(旭硝子(株)製市販品、最大粒径：数mm)4.3gを採取し、トルエン290mlを加えた。その後、攪拌しながら、80℃まで昇温し、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)ボレートを完全に溶解させた。一方
- 15 、マグネチックスターラーを備えた100mlの円筒型フラスコに、ヘキサン60mlを加えた。ここに、先に調製した80℃の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)ボレートのトルエン溶液5mlを加えた。ただちに、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)ボレートが微粒子状で析出した。光学顕微鏡で観察した粒子径は、2~3μm
- 20 mであり、10μm以上の粒子は観察されなかった。

実施例 2

(析出によるホウ素化合物の調整)

- 攪拌機及び温度計を備えた500mlの円筒型フラスコに、室温下で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(旭硝子
- 25 (株)製市販品、最大粒径：数mm)4.03gを採取し、トルエン339mlを加えた。その後、攪拌しながら、80℃まで昇温し、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)ボレートを完全に溶解させた。一方、攪拌機を備えた5リットルの円筒型フラスコに、ヘキサン2205gを加えた。ここに、先に調製した80℃の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/トルエン溶液を全量加えた。ただちに、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) ボレートが微粒子状で析出した。粒子径は、2~3 μm であり、10 μm 以上の粒子は観察されなかった。

5 比較例 1

マグネチックスターラーを備えた50mlの円筒型フラスコに、室温下で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(旭硝子(株)製市販品、最大粒径:数mm) 2.0gを採取し、アセトン20mlを加え、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
10 レートを完全に溶解させた。

一方、攪拌機を備えた1リットルの円筒型フラスコに、室温下で水500gを加え、攪拌を実施し、先に調製した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) ボレートのアセトン溶液を全量加えた。ただちに、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) ボレートが
15 析出したものの、形状は不均一であり、粒子径が1 μm 以下の微粒子、数十 μm の針状結晶、数十 μm ~数mmの粒子が観察された。

実施例 3

(乾式粉碎)

内容積265mlの円筒型金属容器(金属材質:SUS316L)に、直径約
20 5~6mmの金属球(材質:SUS316L)約350gを加え、そこへ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(旭硝子(株)製市販品、最大粒径:数mm) 10.3gを採取した。容器を密閉後、小型振動ボールミル粉碎機(吉田製作所(株)製1042特殊型)に設置し、室温下、振動数1700回/分で14時間、振動、粉碎させた。微粒子状のN, N-
25 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 9.7gが得られた。回収率は94.2%であった。粒子径は、2~3 μm であり、10 μm 以上の粒子は観察されなかった。

実施例 4

(湿式粉碎)

内容積265mlの円筒型金属容器(材質:SUS316L)に、直径約5~6mmの金属球(材質:SUS316L)約370gを加え、そこへ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(旭硝子(株)製市販品、最大粒径:数mm)10.0gを採取し、続いてヘプタン100mlを加えた。容器を密閉後、小型振動ボールミル粉砕機(吉田製作所(株)製1042特殊型)に設置し、室温下、振動数1700回/分で14時間、振動、粉砕させた。微粒子状の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)ボレートがヘプタンスラリーで得られた。粒子径は、2~3 μ mであり、10 μ m以上の粒子は観察されなかった。

10 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
15 窒素雰囲気下、攪拌機を備えた500ml4つ口フラスコ中で、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール20.1g(123mmol)をトルエン150mlに溶かし、続いてtert-ブチルアミン25.9ml(18.0g、246mmol)を加えた。この溶液を-70℃に冷却し、そこへ臭素10.5ml(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%
25 であった。

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

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた100ml4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

9 g (57.2 mmol) をアセトニトリル 40 ml に溶かし、続いて水酸化カリウム 3.8 g (67.9 mmol) を加えた。さらに、ヨウ化メチル 17.8 ml (40.6 g, 286 mmol) を加え、12 時間撹拌を続けた。その後、エバポレーターで溶媒を除去し、残さにヘキサン 40 ml 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 13.8 g (53.7 mmol) 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) クロロジメチルシランの合成

- 10 テトラヒドロフラン (31.5 ml)、ヘキサン (139 ml) 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 (45 g) 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 (115 ml) を 20 分かけて滴下した。得られた混合物を -40℃ にて 1 時間保温した後、テトラヒドロフラン (31.5 ml)
- 15 を滴下した。

ジクロロジメチルシラン (131 g) 及びヘキサン (306 ml) からなる溶液中に、-40℃ 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 時間撹拌した。

- 20 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 41.9 g を得た。収率は、84% であった。

- 25 (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 (5.24 g) 及びテトラヒドロフラン (50 ml) からなる溶液中に、-35℃ にて、テトラメチルシクロペンタジエニル リチウム (2.73 g) を添加し、2 時間かけて室温まで昇温し、更に室温にて 1

0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)

- 5 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℃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(19.0ml)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。

- 15 窒素雰囲気下に0℃で、四塩化チタニウム(4.82g)のトルエン溶液(50ml)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 3.46gを得た。収率は、27%であった。

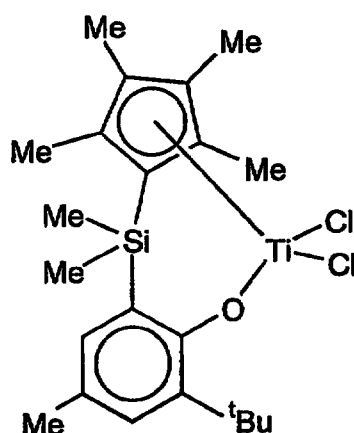
スペクトルデータは次のとおりであった。

- ¹H-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)

¹³C-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

-21-

マススペクトル (C I, m/e) 458



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 29 mol %、水素濃度を 0.12 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のヘキサン溶液 (0.7 μmol/g) を、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (35 μmol/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=130 cp) 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。1.2 μmol/g) をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを 300 g/時間、360 g/時間及び 750 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 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 10 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 45.9 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）、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 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℃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/cm³、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。

20 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 47.0 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

、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子は観察されないもの。)を分散させ($0.4\mu\text{mol/g}$)、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 373g/時間 、及び、 283g/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 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 0.867g/cm^3 、融点が 42.6°C 、MFRが 11.8g/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 106.3ton 製造した。

10 実施例 8

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43.9mol%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($0.066\mu\text{mol/g}$)、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($0.4\mu\text{mol/g}$)、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 290g/時間 、及び、 270g/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 205°C 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 13.3g/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 104.5ton 製造した。

実施例 9

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79
6 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
5 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
10 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
15 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79
20 6 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T
25 i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(1
8℃における粘度=130 cp)：出光石油化学製IPソルベント2028(1
9℃における粘度=3.2 cp)=60：40(体積%)の混合物)懸濁液(7

0 $\mu\text{mol/g}$) 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 11

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 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 : 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℃ 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/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 13 ton 製造した。

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、オレフィン重合用触媒成分として有用なホウ素化合物を、連続的に多量に反応装置へ供給し得る方法が提供され、特に

- オレフィン重合用触媒の調合装置やオレフィン重合用反応装置への多量の該ホウ素化合物の連続的な供給が可能となる。さらには、本発明によれば、微粒子状ホウ素化合物およびその製造方法が提供される。該微粒子状ホウ素化合物は特に工業的製造装置、例えばオレフィン重合反応装置で使用する際、溶液状態で使用し
- 5 なくても、定常的な供給を可能とし、供給装置、例えば高圧ポンプの安定運転を可能とできるなど、本発明の利用価値はすこぶる大きい。

請 求 の 範 囲



1. 下記(1)～(3)から選ばれた一種以上のホウ素化合物を、溶媒に懸濁も
 5 しくはスラリー化した状態で連続的に反応装置へ供給することを特徴とするホウ
 素化合物の供給方法。
 - (1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物
 - (2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物
 - (3) 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物
- 10 (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、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、
 アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってい
 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。)
- 15 2. 溶媒が炭化水素溶媒である請求の範囲第1項記載のホウ素化合物の供給方法
 。
 3. 炭化水素溶媒が飽和炭化水素溶媒である請求の範囲第2項記載のホウ素化合
 物の供給方法。
 4. 溶媒が0.8 c p以上の粘度を有する溶媒である請求の範囲第1項に記載の
 20 ホウ素化合物の供給方法。
- なお、ここでいう粘度は20℃における粘度をいう。

 5. 反応装置が触媒調合装置またはオレフィン重合用反応装置である請求の範囲
 第1～4項のいずれかに記載のホウ素化合物の供給方法。
 6. 反応装置がオレフィン重合用反応装置である請求の範囲第1～4項のいずれ
 25 かに記載のホウ素化合物の供給方法。
 7. オレフィン重合用反応装置が高圧イオン重合法によるオレフィン重合用反応
 装置である請求の範囲第6項に記載のホウ素化合物の供給方法。
 8. オレフィン重合用反応装置が少なくとも300 kg/cm²G以上の圧力お
 よび少なくとも130℃以上の温度で重合を実施するオレフィン重合用反応装置



である請求の範囲第7項に記載のホウ素化合物の供給方法。

9. ホウ素化合物の最大粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載のホウ素化合物の供給方法。

10. 下記(1)～(3)から選ばれた一種以上のホウ素化合物であって、その最大粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする微粒子状ホウ素化合物。

(1) 一般式 $\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3$ で表されるホウ素化合物

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

(3) 一般式 $(\text{L}-\text{H})^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$ 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、

10 $\text{Q}^1\sim\text{Q}^4$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、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、 $(\text{L}-\text{H})^+$ はブレンステッド酸である。)

11. 下記(1)～(3)から選ばれた一種以上のホウ素化合物を芳香族炭化水素系溶媒に溶解させた後、脂肪族炭化水素系溶媒中に析出させて得られることを特徴とする微粒子状ホウ素化合物。

(1) 一般式 $\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3$ で表されるホウ素化合物

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

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

20 (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、 $\text{Q}^1\sim\text{Q}^4$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、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、 $(\text{L}-\text{H})^+$ はブレンステッド酸である。)

25 12. $\text{Q}^1\sim\text{Q}^4$ が、それぞれ少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数1～20のフッ素化炭化水素基である請求の範囲第10または11項に記載の微粒子状ホウ素化合物。

13. $\text{Q}^1\sim\text{Q}^4$ が、それぞれ少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数6～20のフッ素化アリール基である請求の範囲第10または11項に記載の微粒子



状ホウ素化合物。

14. ホウ素化合物が、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、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（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、またはN、
- 5 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）ボレートである請求の範囲第10または11項に記載の微粒子状ホウ素化合物。
15. 請求の範囲第10または11項に記載の微粒子状ホウ素化合物よりなることを特徴とするオレフィン重合用触媒成分。
16. 下記（1）～（3）から選ばれた一種以上のホウ素化合物を芳香族炭化水素系溶媒に溶解させた後、脂肪族炭化水素系溶媒中に析出させることを特徴とする微粒子状ホウ素化合物の製造方法。

- （1）一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物
- （2）一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物
- （3）一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物
- 15 （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、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、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。）
- 20 17. 下記（1）～（3）から選ばれた一種以上のホウ素化合物をその最大粒径が50 μm以下になるように粉砕することを特徴とする微粒子状ホウ素化合物の製造方法。

- （1）一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物
- （2）一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物
- 25 （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、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、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)⁺はプレステッド酸である。)

18. 粉碎が乾式粉碎または湿式粉碎である請求の範囲第17項に記載の微粒子状ホウ素化合物の製造方法。

5 19. 湿式粉碎が脂肪族炭化水素溶媒中で行われる請求の範囲第18項に記載の微粒子状ホウ素化合物の製造方法。

20. Q'~Q'が、それぞれ少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数1~20のフッ素化炭化水素基である請求の範囲第16~19項のいずれかに記載の微粒子状ホウ素化合物の製造方法。

10 21. Q'~Q'が、それぞれ少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数6~20のフッ素化アリール基である請求の範囲第20項に記載の微粒子状ホウ素化合物の製造方法。

22. ホウ素化合物が、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、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(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、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)ボレートである請求の範囲第16項に記載の微粒子状ホウ素化合物の製造方法。

15