

9804499-3
IPDS's copy



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

(51) 国際特許分類6 C08F 4/643, C07F 5/02, C01B 35/06, C08F 10/00	A1	(11) 国際公開番号 WO98/28343 (43) 国際公開日 1998年7月2日 (02.07.98)												
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04716 (22) 国際出願日 1997年12月19日 (19.12.97) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平8/341988 ✓</td> <td>1996年12月20日 (20.12.96) ✓</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/5033 ✓</td> <td>1997年1月14日 (14.01.97) ✓</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/5034 ✓</td> <td>1997年1月14日 (14.01.97) ✓</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/179693 ✓</td> <td>1997年7月4日 (04.07.97) ✓</td> <td>JP</td> </tr> </table> (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) 若松和気 (WAKAMATSU, Kazuki)[JP/JP] 〒299-01 千葉県袖ヶ浦市長浦駅前6-11-13 Chiba, (JP)		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	(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
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												
(54) Title: METHOD FOR FEEDING BORON COMPOUNDS, FINE PARTICLES OF BORON COMPOUNDS, CATALYST COMPONENTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS COMPRISING THEM, AND PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF THE PARTICLES (54) 発明の名称 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 (57) Abstract A method for feeding boron compounds which comprises continuously feeding at least one compound selected from among those listed in the following groups (1) to (3) to a reactor in a state dispersed or slurried in a solvent; fine particles of at least one boron compound selected from among those listed in the groups (1) to (3), which have a maximum particle diameter of 50 μm or below; catalyst components for the polymerization of olefins comprising the particles; a process for the production of the fine particles which comprises dissolving at least one boron compound selected from among those listed in the groups (1) to (3) in an aromatic hydrocarbon solvent and precipitating the compound into an aliphatic hydrocarbon solvent; and another process therefor which comprises grinding at least one boron compound selected therefrom into particles having a maximum particle diameter of 50 μm or below: (1) boron compounds of the general formula: BQ¹Q²Q³, (2) boron compounds of the general formula: G⁺(BQ¹Q²Q³Q⁴), and (3) boron compounds of the general formula: (L-H)⁺(BQ¹Q²Q³Q⁴), wherein B is a trivalent boron atom; Q¹ to Q⁴ are each independently halogeno, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, substituted silyl, alkoxy or disubstituted amino; G⁺ is an inorganic or organic cation; L is a neutral Lewis base; and (L-H)⁺ is a Brønsted acid.														

(57) 要約

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 μm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、粉碎によりその最大粒径を50 μm以下に微粒子化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

(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。)

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	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GU	グアム	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	HN	ホンジュラス	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BS	バハマ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CA	カナダ	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CF	コンゴ共和国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CG	コンゴ共和国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CH	スイス	KR	韓国	PT	ポルトガル		
CI	コートジボワール	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CN	中国	KZ	韓国	RU	ロシア		
CU	キューバ	LA	ラオス	SE	スウェーデン		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	SG	シンガポール		
CZ	チェコ	LI	スイス	SI	スロベニア		
DE	ドイツ	LK	スリランカ	SK	スロバキア		
DK	デンマーク	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		
EE	エストニア						
ES	スペイン						

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あり、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。

- 25 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。
 (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
- 10 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。
- 20 25

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
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、ディスインテグレーター、ディスメンブレーター、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 ることができる。
- 20

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）（３－*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°C 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°C 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°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°C 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。

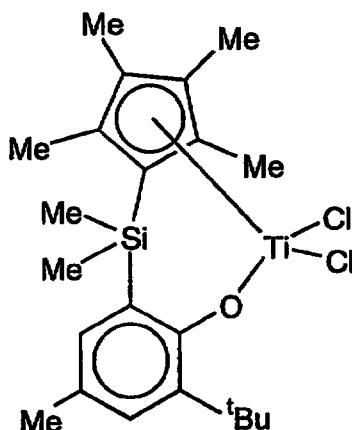
スペクトルデータは次のとおりであった。

- 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 (M_w) が 64000、分子量分布 (M_w/M_n) 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Ti
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 $50\mu\text{m}$ 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 $50\mu\text{m}$ 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

SPECIFICATION

METHOD FOR FEEDING BORON COMPOUND, BORON COMPOUND IN
THE FORM OF FINE PARTICLES, COMPONENT OF CATALYST FOR OLEFIN
5 POLYMERIZATION COMPRISING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING
THE SAME

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to a method for feeding
10 a specific boron compound to a reactor, a boron compound
having a controlled particle diameter useful as a component
of a catalyst for polymerization of an olefin and a method
for producing the same. More particularly, it relates to
a method for continuously feeding a boron compound useful
15 as a component of a catalyst for polymerization of an olefin
to a reactor, particularly an apparatus for preparing a
catalyst or a reactor for polymerization of an olefin, said
boron compound having a controlled particle diameter, and
a method for producing said boron compound.

20

BACKGROUND ART

Many reports have already been presented on methods for
producing olefin polymers with catalysts for olefin
polymerization, which uses a transition metal compound (e.g.
25 a metallocene complex or non-metallocene complex) and a
specific boron compound. Said boron compound, which is also
commercially available in recent years, is usually solid

containing large size particles having a particle diameter of several hundreds micrometers to several millimeters, and while it is soluble in toluene to some extent, it has a low solubility in most solvents including saturated

5 hydrocarbons. Therefore, conventionally it has been used in a solution having not so high concentration or used by adding undissolved part of said boron compound remaining in solid form into a vessel.

For example, In Japanese Patent Publication (Kohyo)
10 No. Hei 1-502036 discloses a method for producing an olefin polymer in which tri-n-butylammonium tetrakis(phenyl)borate is suspended in toluene, bis(pentamethylcyclopentadienyl) zirconium dimethyl is added thereto, $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ «wherein Cp^* represents
15 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl group» is isolated and used as a catalyst for polymerization of an olefin. In this method, tri-n-butylammonium tetrakis(phenyl)borate is provided in advance in the form of a suspension in toluene in a reactor for preparing a catalyst, and the catalyst is
20 prepared by adding a metallocene complex thereto.

In addition, in U.S. Patent Specification No. 5,408,017, it is disclosed that a method for producing an olefin polymer in a high-pressure polymerization apparatus at 1,300 bar, in which method N,N-dimethylanilinium
25 tetrakis(pentafluorophenyl)borate and dimethylsilylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirconium dimethyl are mixed in toluene to prepare a homogeneous

catalyst solution, which is used as a catalyst for polymerization of an olefin. In this method, while a solid N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate is used for the preparation of the catalyst, a homogeneous catalyst solution is provided before use for polymerization by mixing it with the metallocene complex in toluene, and then said solution is continuously fed to a polymerization reactor with a high-pressure pump.

Furthermore, Japanese Patent Publication (Kokai) No. Hei 7-157508 discloses a method in which a solution of triisobutyl aluminum in toluene is added to a solution of diphenylmethylenecyclopentadienyl (fluorenyl) zirconium dichloride in toluene in a separate vessel before use for polymerization, and further, a solution of N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate in toluene is added to obtain a homogeneous catalyst solution, then said solution is fed to a high-temperature high-pressure polymerization reactor.

Conventionally, as described above, when said boron compound is continuously fed to a reactor, a discontinuous procedure for preparing a homogeneous catalyst solution in a separate vessel, was adopted or a solution having not so high concentration was used.

In Published Specification No. W094/00459, there is described a method for producing said boron compound and a method for purifying a produced crude boron compound that is colored. According to said method for purification, a



method is disclosed in which the produced crude boron compound dissolved in ethers, alcohols, ketones or halogenated aliphatic hydrocarbons as a solvent is precipitated by water or an aliphatic hydrocarbon solvent, 5 but there is no description for particle diameter of the obtained boron compound.

DISCLOSURE OF INVENTION

In view of these circumstances, the problem to be solved 10 by the present invention, in other words, the purpose of the present invention is to provide a method capable of feeding a boron compound useful as a catalyst component for polymerization of an olefin continuously and in large amount to a reactor, and additionally, to provide a boron compound 15 capable of allowing steady feed thereof without using it in the state of a solution and allowing stable operation of a feeding apparatus, when used as a catalyst component for polymerization of olefin or the like, and to provide a method for producing said boron compound.

20 Namely, the present invention relates to a method for feeding a boron compound, which comprises feeding at least one boron compound selected from (1) to (3) described below in the state suspended or slurried in a solvent continuously to a reactor; a boron compound in the form of fine particles 25 having a maximum particle diameter of 50 μm or less comprising one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below; a catalyst component for olefin



polymerization consisting of said boron compound in the form of fine particles; a method for producing a boron compound in the form of fine particles which comprises dissolving one or more boron compounds selected from (1) to (3) described
5 below in an aromatic hydrocarbon solvent and then precipitating in an aliphatic hydrocarbon solvent; and a method for producing boron compound in the form of fine particles, which comprises pulverizing one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below so that
10 their maximum particle diameter is 50 μm or less.

(1) a boron compound represented by the general formula: $\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3$,

(2) a boron compound represented by the general formula: $\text{G}^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$, and

15 (3) a boron compound represented by the general formula: $(\text{L-H})^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$

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

The present invention is described below in more
25 detail.

The boron compound used in the present invention is at least one boron compound selected from (1) to (3) described

below.

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

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

(3) a boron compound represented by the general 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 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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.)

In the boron compound (1) represented by the general formula: $BQ^1Q^2Q^3$, B is a boron atom in the trivalent valence state, Q^1 to Q^3 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted amino group, which may be the same or different, respectively. Q^1 to Q^3 are preferably a halogen atom, a hydrocarbon group containing 1 - 20 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group containing 1 to 20 carbon atoms (for example, a fluorinated aryl group of 6 to 20 carbon atoms containing at least one fluorine atom being preferred), a substituted silyl group containing 1 to 20 carbon atoms, an alkoxy group containing 1 to 20 carbon atoms or an amino group containing 2 to 20

carbon atoms, and more preferred Q^1 to Q^3 are a halogen atom, a hydrocarbon group containing 1 to 20 carbon atoms, or a halogenated hydrocarbon group containing 1 to 20 carbon atoms.

5 Specific examples of the boron compound (1) represented by the general formula: $BQ^1Q^2Q^3$ include 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 and the like, with tris(pentafluorophenyl)borane being the most preferred.

10

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

In specific examples of the boron compound (2) represented by the general formula: $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$, inorganic
20 cations as G^+ include ferrocenium cation, alkyl-substituted ferrocenium cation, silver cation and the like, and organic cations as G^+ include triphenylmethyl cation and the like. Particularly preferred one as G^+ is carbenium cation and the most preferred one is triphenylmethyl cation. $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$
25 includes 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,
phenyltris(pentafluorophenyl)borate, tetrakis(3,5-bistrifluoromethylphenyl)borate and the like.

- 5 Specific combinations of them include ferrocenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, 1,1'-dimethylferrocenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, silver tetrakis(pentafluorophenyl)borate, triphenylmethyl tetrakis(pentafluorophenyl)borate, triphenylmethyl
10 tetrakis(3,5-bistrifluoromethylphenyl) borate and the like, and triphenylmethyl tetrakis(pentafluorophenyl) borate is most preferable.

- In the boron compound (3) represented by the general formula: $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$, L is a neutral Lewis base, (L-H)⁺
15 is a Brønsted acid, B is a boron atom in the trivalent valence state, and Q¹ to Q⁴ is the same as Q¹ to Q³ described in (1) above.

- In specific examples of the boron compound (3) represented by the general formula: $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$, (L-H)⁺
20 as the Brønsted acid includes trialkyl-substituted ammonium, N,N-dialkylanilinium, dialkylammonium, triarylphosphonium and the like, and $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ includes those mentioned above.

- Specific combinations thereof include triethylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,
25 tripropylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, tri-n-butylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, tri(n-butyl)ammonium tetrakis(3,5-

bistrifluoromethylphenyl)borate, N,N-dimethylanilinium
tetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-diethylanilinium
tetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-2,4,6-
pentamethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,
5 N,N-dimethylanilinium tetrakis(3,5-
bistrifluoromethylphenyl)borate, diisopropylammonium
tetrakis(pentafluorophenyl)borate, dicyclohexylammonium
tetrakis(pentafluorophenyl)borate, triphenylphosphonium
tetrakis(pentafluorophenyl)borate,
10 tri(methylphenyl)phosphonium tetrakis(pentafluorophenyl)
borate, tri(dimethylphenyl)phosphonium tetrakis
(pentafluorophenyl)borate and the like, and tri-n-
butylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate or N,N-
dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate is
15 most preferable.

The boron compound used in the present invention is
preferably the boron compounds of (2) or (3) described above
and in particular preferably triphenylmethyl
tetrakis(pentafluorophenyl)borate and N,N-
20 dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate.
Most preferably, it is N,N-dimethylanilinium
tetrakis(pentafluorophenyl)borate.

In the present invention, the above described boron
compound is used in the state suspended or slurried in a
25 solvent. The state suspended or slurried in a solvent
referred to in the present invention means the state in which
solids are not completely dissolved in the solvent and solid

particles are dispersed in the solvent. In the present invention, the state of suspension and the state of slurry are not particularly distinguished.

In the present invention, when the above described
5 boron compound is fed in the state of which the boron compound is suspended or slurried in a solvent, it is preferred that the sedimentation velocity of said boron compound in the suspended or slurried state is lower than the flow velocity in the pipeline in order that, for example, said boron
10 compound does not deposit in the pipeline.

In the present invention, the solvent used for suspending or slurrying is not particularly limited insofar as it does not cause problems in the use of the boron compounds, and hydrocarbon solvents are preferably used.

15 As the hydrocarbon solvents, either saturated hydrocarbon solvents or aromatic hydrocarbon solvents may be used, but saturated hydrocarbon solvents are preferred from the viewpoint of problems such as offensive smell, in the field of polymerization of olefins. The saturated
20 hydrocarbon solvents include butane, hexane, heptane, octane, cyclohexane, dodecane, liquid paraffin and the like, and the aromatic hydrocarbon solvents include benzene, toluene, xylene and the like.

In the present invention, it is preferred to use a
25 solvent having a high viscosity in order that the sedimentation velocity of said boron compound in the suspended or slurried state is lower than the flow velocity

in the pipeline. The viscosity of the solvent is preferably 0.8 cp (centipoise) or more, more preferably 1.4 - 1200 cp, most preferably 1.6 - 50 cp.

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

When a pipeline is used in the feeding method of the present invention, the diameter of the pipeline is not particularly limited and is 0.5 to 100 mm, preferably 1 to 50 mm and more preferably 1.5 to 30 mm.

15 In the present invention, there is no particular limitation in the ratio between the amount to be used of the boron compound in the state of which said boron compound is suspended or slurried in a solvent and that of the solvent. While the above described boron compound is soluble to some
20 extent in the aromatic hydrocarbon solvent such as toluene, according to the present invention in which the undissolved part is used in the suspended or slurried state, it is possible to feed a large amount of the boron compound in smaller volume. In addition, while the above described
25 boron compound has a low solubility in the saturated hydrocarbon solvent and said boron compound contained in the solution are small in amount, according to the present

invention, it is possible to feed a large amount of said boron compound in smaller volume.

When an aromatic hydrocarbon solvent is used, it is possible to feed in the ratio between the above described boron compound and the solvent, represented by a molar number of the boron compound to the volume of the solvent, of 2 - 800 millimoles/liter, and it is possible to feed more preferably in 6 - 500 millimoles/liter and further preferably 10 - 300 millimoles/liter. When a saturated hydrocarbon solvent is used, it is possible to feed in the ratio of 0.0001 - 800 millimoles/liter, and it is possible to feed more preferably in 0.001 - 500 millimoles/liter.

In the present invention, the above described boron compound is continuously fed to a reactor in the state of which the boron compound is suspended or slurried in a solvent.

The reactor herein refers to an apparatus subjected to the reaction using the above described boron compound, and include, for example, catalyst preparation apparatuses in which the above described boron compound is continuously fed in a large scale to and reacted with a transition metal compound such as a metallocene complex, non-metallocene complex or the like, and a reactors for olefin polymerization. Among them, it is applied suitably from the industrial viewpoint to reactors for olefin polymerization to which the above described boron compound needs to be continuously fed for a long period.

The reactors for olefin polymerization include, for example, reactors used for solvent polymerization or slurry polymerization in which an aliphatic hydrocarbon such as butane, pentane, hexane, heptane, octane or the like is used
5 as the solvent, high-pressure ionic polymerization carried out without solvent and under high-temperature and high-pressure, gas phase polymerization carried out in a gaseous monomer and the like.

Preferred one is a reactor for olefin polymerization
10 by high-temperature solution polymerization in which the polymerization of olefins is carried out using a solvent such as cyclohexane or the like under conditions of 120 - 250°C and 5 - 50 kg/cm² at which polymers are melted or by high-pressure ionic polymerization in which the
15 polymerization is carried out under a pressure of at least 300 kg/cm²G and a temperature of at least 130°C. More suitably, it can be applied to a reactor for olefin polymerization by high-pressure ionic polymerization in which feed needs to be continued for a long period, and the
20 advantage of the present invention is especially great.

In the present invention, when the above described boron compound are continuously fed to a reactor in the state suspended or slurried in a solvent, the feed to the reactor is suitably effected using a pump through a pipeline.

25 In the present invention, while shape, particle property, particle diameter, distribution of particle size and the like of the above described boron compounds are not

particularly limited, it is preferred that the particle diameter is smaller because the possibility of blockade in a feeding apparatus (for example, pump) is reduced and the sedimentation velocity in the pipeline tends to become
5 lower.

Such boron compounds include the above described boron compounds in the form of fine particles having a maximum particle diameter of 50 μm or less. Such boron compounds in the form of fine particles allow steady feed by and stable
10 operation of the feeding apparatus, without any troubles such as blockade in the feeding apparatus (for example, pump) in case where used in the industrial production conducted in a large scale, by using, for example, in the suspended or slurried state or in the powdery state rather than the
15 dissolved state, when, for example, used as a catalyst component for olefin polymerization. The maximum particle diameter of such boron compounds in the form of fine particles is preferably 30 μm or less, more preferably 10 μm or less and in particular preferably 5 μm or less.

20 A method for producing such boron compounds in the form of fine particles is not particularly limited insofar as it allows the maximum particle diameter of the boron compounds to be 50 μm or less, and there can be illustrated, for example, a method in which the above described boron compound is
25 dissolved in an aromatic hydrocarbon solvent and then precipitated in an aliphatic hydrocarbon solvent, or the like.

Specific examples of said aromatic hydrocarbon solvent include benzene, toluene, ethylbenzene, propylbenzene, isopropylbenzene, butylbenzene, isobutylbenzene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, 1,2,3-
5 trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, fluorobenzene, o-difluorobenzene, m-difluorobenzene, p-difluorobenzene, 1,2,3-trifluorobenzene, 1,2,4-trifluorobenzene, 1,3,5-trifluorobenzene, 1,2,3,4-tetrafluorobenzene, 1,2,4,5-
10 tetrafluorobenzene, pentafluorobenzene, hexafluorobenzene, chlorobenzene, o-dichlorobenzene, m-dichlorobenzene, p-dichlorobenzene, 1,2,3-trichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, 1,3,5-trichlorobenzene, 1,2,3,4-tetrachlorobenzene, 1,2,4,5-tetrachlorobenzene,
15 pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, bromobenzene, o-dibromobenzene, m-dibromobenzene, p-dibromobenzene, 1,2,3-tribromobenzene, 1,2,4-tribromobenzene, 1,3,5-tribromobenzene, 1,2,3,4-tetrabromobenzene, 1,2,4,5-tetrabromobenzene, pentabromobenzene, hexabromobenzene
20 and the like. Preferred one is toluene.

Usually, it is desirable that the concentration of the solution of said boron compound is at the solubility for saturation. It is also preferable to set the temperature of the solution higher in order to increase the
25 concentration.

Specific examples of the above described aliphatic hydrocarbon solvent include pentane, 2-methylpentane, 3-

methylpentane, cyclopentane, methylcyclopentane, hexane,
2-methylhexane, 3-methylhexane, cyclohexane,
methylcyclohexane, heptane, 2-methylheptane, 3-
methylheptane, 4-methylheptane, cycloheptane, octane,
5 nonane, decane, a petroleum ether (petroleum benzine), a
mineral oil (paraffin oil), ligroin (mineral spirit) and the
like, and hexane or heptane is preferred.

The method for precipitating the boron compound from
an aromatic hydrocarbon solution to an aliphatic hydrocarbon
10 solvent includes, generally, a method in which the solution
is added dropwise to a large amount of stirred aliphatic
hydrocarbon solvent.

The rate of dropwise addition can be set at any value
according to the amount of the solution.

15 The method of stirring during the dropwise addition
includes a method in which the known stirring blade is used
for stirring, a method in which one of various dispersing
instruments excellent in dispersing efficiency (for example,
homogenizer, line mixer, ultrasonic radiator and the like),
20 and any known method can be applied without particular
limitation.

Depending on particular case, the stirring may be
completely omitted.

The amount of the aliphatic hydrocarbon solvent to be
25 used is not particularly limited and any amount of the
aliphatic hydrocarbon solvent required to precipitate the
boron compounds dissolved in an aromatic hydrocarbon solvent

may be used. Specifically, the aliphatic hydrocarbon solvent may be used in an amount 0.1 to 1,000 times the volume or weight of the solution of the boron compound in the aromatic hydrocarbon solvent. More preferably, it is used
5 in an amount 1 to 100 times, further preferably 1 to 10 times.

Sometimes, the obtained boron compound in the form of fine particles is washed further with an aliphatic hydrocarbon solvent.

The boron compound in the form of fine particles
10 obtained in the above described manner can be those having a maximum particle diameter of 10 μm or less, and is substantially free from the aromatic hydrocarbon solvent such as toluene or the like.

And, as the method for producing such a boron compound
15 in the form of fine particles, there is given a method in which it is converted into fine particles having the maximum particle diameter of 50 μm or less by pulverization.

The method for pulverization is not particularly limited insofar as it is a pulverizing method allowing to
20 pulverize said boron compounds into those of the maximum particle diameter of 50 μm or less, and may be any one of batch pulverizing method and continuous pulverizing method using routine pulverizing machine, or closed circuit pulverization method in which classification is
25 simultaneously performed.

Specific examples of such pulverizing machine include jaw crusher, gyratory crusher, hammer crusher, roll crusher,

ring roller mill, ball bearing mill, bowl mill, edge runner, stamp mill, hammer mill, cage mill, pin mill, disintegrator, dismembrator, cutter mill, feather mill, oscillating rod mill, aerofall mill, cascade mill, hard shell mill,
5 turbo-mill, microcyclomate, hurricane mill, pot mill, compound mill, compartment mill, conical ball mill, supercritical mill, radial mill, tower mill, circular vibration mill, disk mill, high swing ball mill, centrifugal ball mill, sand grinder, atomizer, pulverizer, supermicron
10 mill, jet mill, colloid mill, mortar and the like.

The method for pulverization may either be a dry pulverizing method which is carried out with the boron compound in dry state or wet pulverizing method which is carried out using a solvent or dispersing medium depending
15 on the kind of pulverizing machine. A preferable solvent or dispersing medium used in the wet pulverizing method is an aliphatic hydrocarbon solvent.

As the aliphatic hydrocarbon solvent, similar one to the already described aliphatic hydrocarbon solvent can be
20 used.

The method for controlling the particle diameter of the boron compound by pulverization is not particularly limited in either a dry pulverizing method and a wet pulverizing method, and may be one which allows pulverization by
25 selecting conditions for pulverization such that the maximum particle diameter of the boron compounds is 50 μm or less. The conditions for pulverization include, for example,

pulverization time, pulverization temperature, number of vibration of pulverizing machine, number of rotation, flow rate of gas or liquid applied to pulverizing machine, flow velocity, slurry concentration of slurry of the boron

5 compounds when wet pulverization is conducted, and the like, but the conditions are not limited to them. Similarly, by selecting conditions for pulverization, the maximum particle diameter of the boron compounds can be controlled to 30 μm or less, 10 μm or less or 5 μm or less.

10 The pulverization time may be set several minutes or more and there is no particular upper limit. The longer the pulverization time is, the smaller the particle diameter of the boron compounds becomes and the smaller the maximum particle diameter becomes. However, when the pulverization
15 time exceeds a certain length, the particle diameter converges and no further change is observed, and therefore, the pulverization may no longer be continued for further time when the particle diameter is considered to attain
convergence, and the time may be set within a range, for
20 example, of 10 minutes to 30 days.

The pulverization temperature is not particularly limited, and while some times the temperature of the boron compounds may rise by pulverizing, allowable temperature of the boron compounds is between -10°C and up to the melting
25 point of the boron compounds. Preferably, the temperature is 0 to 100°C and more preferably 0 to 50°C .

When, in the kinds of the pulverizing machine, a

pulverizing machine in which the pulverization is performed by giving vibration, for example, ball mill pulverizing machine, is used, one of conditions is the frequency of vibration of the container. The frequency of vibration is again not particularly limited and may be set depending on the performance of the pulverizing machine. For example, the frequency may be in the range of 100 times/minute to 100,000 times/minute.

When, in the kinds of the pulverizing machine, a pulverizing machine in which the pulverization is performed by using revolving hammers, for example hammer mill pulverizing machine, is used, one of conditions is the number of revolution of the hammer. The number of revolution is not particularly limited and may be set depending on the performance of the pulverizing machine, and for example, the frequency may be in the range of 100 times/minute to 100,000 times/minute.

When, in the kind of the pulverizing machine, a pulverizing machine in which the pulverization is performed by collision with each other of the substance in the stream of gas or liquid, for example jet mill pulverizing machine, the flow rate and the flow velocity of the gas or liquid used are not particularly limited, and the flow rate and the flow velocity can be anyone that allows to make the maximum particle diameter of the boron compounds of 50 μm or less: the flow rate may be, for example, within a range of 0.1 liter/second to 1,000 liter/second, and the flow velocity

may be, for example, within a range of 0.1 meter/second to 1,000 meter/second.

The slurry concentration of a slurry of the boron compounds in the wet pulverization is not particularly
5 limited, and the slurry concentration can be anyone that allows to make the maximum particle diameter of the boron compounds of 50 μm or less. The concentration may be, for example, 0.01 gram/liter to 1,000 grams/liter, preferably 0.1 gram/liter to 500 grams/liter and more preferably 1
10 gram/liter to 300 grams/liter.

The stable operation of and steady feed by the feeding apparatus can be realized by feeding the boron compound in the form of fine particles produced as above by the method feeding to a reactor in the state slurried in a solvent or
15 by the method feeding in the state of powders. When used in the polymerization of olefins, the solvent usually used in the polymerization may be used as a solvent for slurrying, and there are illustrated aliphatic hydrocarbon solvents such as pentane, hexane, heptane, octane and the like, and
20 unless the use does not cause problems, aromatic hydrocarbon solvents such as benzene, toluene, xylene and the like and halogenated hydrocarbon solvents such as chloroform, dichloromethane and the like, or others. When the boron compound in the form of fine particles is produced by wet
25 pulverization, the solvent or dispersing medium for the slurry may be the used one.

When the feeding method of the present invention is

When the feeding method of the present invention is adopted in an apparatus for preparing a catalyst for olefin polymerization or in a reactor for olefin polymerization, or when the boron compound in the form of fine particles is
5 used as a catalyst component for olefin polymerization, the catalyst for olefin polymerization includes a catalyst for olefin polymerization obtainable by using (A) a transition metal compound and (B) the above described boron compounds, or a catalyst for olefin polymerization obtainable by using
10 (A) a transition metal compound, (B) the above described boron compounds and (C) an organoaluminum compound.

As the transition metal compound (A) herein, there can be used various compounds exhibiting activity for polymerization of olefins, and examples include metallocene
15 complex and non-metallocene complex. Specific examples include biscyclopentadienyl zirconium dichloride, bis(methylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, bis(n-butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, bis(tert-butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride,
20 bis(pentamethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, bis(trimethylsilylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, ethylenebisindenyl zirconium dichloride, ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirconium dichloride, dimethylsilylbisindenyl zirconium dichloride,
25 dimethylsilylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirconium dichloride, dimethylsilylbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride,

zirconium dichloride, dimethylmethylene(cyclopentadienyl)
(fluorenyl) zirconium dichloride,
diphenylmethylene(cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium
dichloride, dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)
5 (tert-butylamido) zirconium dichloride,
dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl) (3-tert-
butyl-5-methyl-2-phenoxy) zirconium dichloride and the like,
and compounds wherein zirconium in these compounds is
changed to titanium, and further, compounds wherein
10 dichloride in these compounds including the latter is
changed to dimethyl or dibenzyl. Similarly, other examples
include N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,2-
dimethylethylenediimino nickel dibromide, N,N'-bis(2,6-
diisopropylphenyl)-1,2-dimethylethylenediimino palladium
15 dibromide and the like.

As the organoaluminum compound (C), there can be used
compounds having a carbon-aluminum bond in the molecule and
generally used in the field of polymerization of olefins.
Specific examples include trimethyl aluminum, triethyl
20 aluminum, triisobutyl aluminum, methyl aluminoxane,
isobutyl aluminoxane and the like.

As to the amounts to be used of respective catalyst
components, it is desirable that respective components are
used in a range of 0.1 to 10,000, preferably 5 to 2,000, in
25 molar ratio of compound (C)/compound (A), and 0.01 to 100,
preferably 0.5 to 10, in molar ratio of compound (B)/compound
(A).

As monomers applicable to polymerization, any olefins having 2 - 20 carbon atoms can be used and two or more monomers can simultaneously be used. Specific examples of such olefins include linear olefins such as ethylene, propylene, 5 butene-1, pentene-1, hexene-1, heptene-1, octene-1, nonene-1, decene-1 and the like, branched olefins such as 3-methylbutene-1, 3-methylpentene-1, 4-methylpentene-1, 2-methylpentene-1 and the like, and should not limited to the above described compounds. Specific examples of 10 combination of monomers for copolymerization include ethylene and propylene, ethylene and butene-1, ethylene and hexene-1, ethylene and octene-1, propylene and butene-1 and the like, and should not limited to the above described combinations.

15

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The present invention will be described in more detail by means of Examples and Comparative Examples, but is not limited thereto.

20 Properties of polymers in Examples were measured by the methods described below.

(1) The density was measured according to JIS K-6760. Provided that the value of density (without annealing) was a value determined according to JIS K-6760 without the 25 annealing treatment, and the value of density (with annealing) was a measured value after the annealing treatment.

(2) Content of α -olefin: It was measured from characteristic absorptions of ethylene and α -olefins using an infrared spectrophotometer (IR-810, manufactured by JASCO Corporation) and expressed by a number of short chain

5 branches (SCB) per 1,000 carbon atoms.

(3) Melting point of copolymer: It was measured using Seiko SSC-5200 under the following conditions.

Heating: from 40°C to 150°C (10°C/minute), maintained for 5 minutes

10 Cooling: from 150°C to 10°C (5°C/minute), maintained for 10 minutes

Measurement: from 10°C to 160°C (5°C/minute)

(4) Intrinsic viscosity $[\eta]$: This was measured in a tetralin solution at 130°C using Ubbelohde viscometer.

15 (5) Molecular weight and molecular weight distribution: they were measured with gel permeation chromatograph (150.C, manufactured by Waters) under the following conditions.

Column: TSK gel GMH-HT

Measuring temperature: 145°C, setting

20 Measuring concentration: 10 mg/10 ml o-dichlorobenzene

(6) Melt flow rate (MFR) was measured at 190°C according to the method provided under JIS K-6760.

(7) Particle diameter of boron compounds: it was determined by observing the boron compounds under an optical microscope
25 and measuring the major axis in the image.

Example 1

(Preparation of boron compound by precipitation)

Into a 500 ml cylindrical flask equipped with a stirrer and a thermometer was placed, at room temperature, 4.3 g of N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (commercially available from Asahi Glass Company, maximum particle diameter: several millimeters), to which 290 ml of toluene was added. Then, the mixture was heated to 80°C with stirring to completely dissolve N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate. On the other hand, 60 ml of hexane was placed in a 100 ml cylindrical flask equipped with a magnetic stirrer. To this was added 5 ml of the solution of N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate in toluene at 80°C prepared above. Immediately, N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate precipitated in the form of fine particles. Their particle diameter observed under an optical microscope was 2 - 3 μm and no particle of 10 μm or more was observed.

Example 2

(Preparation of boron compounds by precipitation)

Into a 500 ml cylindrical flask equipped with a stirrer and a thermometer was placed, at room temperature, 4.03 g of N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (commercially available from Asahi Glass Company, maximum particle diameter: several millimeters), to which 339 ml of toluene was added. Then, the mixture was heated to 80°C with stirring to completely dissolve N,N'-dimethylanilinium

tetrakis(pentafluorophenyl)borate. On the other hand, 2205 g of hexane was placed in a 5-liter cylindrical flask equipped with a stirrer. To this was added the whole amount of the solution of N,N'-dimethylanilinium

- 5 tetrakis(pentafluorophenyl)borate in toluene at 80°C prepared above. Immediately, N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl) borate precipitated in the form of fine particles. Their particle diameter was 2 - 3 μm and no particle of 10 μm or more was observed.

10 Comparative Example 1

Into a 50 ml cylindrical flask equipped with a magnetic stirrer was placed, at room temperature, 2.0 g of N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (commercially available from Asahi Glass Company, maximum
15 particle diameter: several millimeters), to which 20 ml of acetone was added to completely dissolve N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate.

On the other hand, 500 g of water was placed in a 1 l cylindrical flask equipped with a stirrer at room
20 temperature, stirring was carried out, and the whole amount of the solution of N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate in acetone prepared above. Immediately, N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl) borate precipitated, but their
25 shape were irregular and fine particles having a diameter of 1 μm or less, needle-like crystals of several tens μm and particles of several tens μm - several mm were observed.

Example 3

(Dry pulverization)

Into a cylindrical metal container (metallic material: SUS316L) having an inner volume of 265 ml was placed about 5 350 g of metal spheres (material: SUS316L) having a diameter of about 5 - 6 mm, and 10.3 g of N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (commercially available from Asahi Glass Company, maximum particle diameter: several millimeters) was added thereto. The container was sealed, 10 placed in a small-scale vibration ball mill pulverizing machine (1042 Special Model, manufactured by Yoshida Seisakusho Co.) and subjected to pulverization at room temperature with vibrating at a vibration number of 1700/minute for 14 hours. 9.7 g of N,N'-dimethylanilinium 15 tetrakis(pentafluorophenyl)borate in the form of fine particles were obtained. The recovery was 94.2%. The particle diameter was 2 - 3 μ m and no particle of 10 μ m or more was observed.

Example 4

20 (Wet pulverization)

Into a cylindrical metal container (material: SUS316L) having an inner volume of 265 ml was placed about 370 g of metal spheres (material: SUS316L) having a diameter of about 5 - 6 mm, and 10.0 g of N,N'-dimethylanilinium 25 tetrakis(pentafluorophenyl)borate (commercially available from Asahi Glass Company, maximum particle diameter: several millimeters) was added thereto, followed by addition of 100

ml of heptane. The container was sealed, placed in a small-scale vibration ball mill pulverizing machine (1042 Special Model, manufactured by Yoshida Seisakusho Co.) and subjected to pulverization at room temperature with
5 vibrating at a vibration number of 1700/minute for 14 hours. There was obtained 9.7 g of N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate in the form of a slurry in heptane. The particle diameter was 2 - 3 μm and no particle of 10 μm or more was observed.

10 Reference Example

(Synthesis of transition metal compound:

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

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

15 Under a nitrogen atmosphere, 20.1 (123 mmol) g of 2-tert-butyl-4-methylphenol was dissolved in 150 ml of toluene in a 500 ml 4-necked flask equipped with a stirrer, and subsequently 25.9 ml (18.0g, 246 mmol) of tert-butylamine was added thereto. The solution was cooled to
20 -70°C and 10.5 ml (32.6 g, 204 mmol) of bromine was added thereto. The solution was stirred for 2 hours keeping the solution at -70°C . Then, the solution was warmed back to room temperature and washed 3 times with addition of 100 ml of 10% diluted hydrochloric acid per one time. The organic
25 layer obtained after washing was dried with anhydrous sodium sulfate, removing the solvent using an evaporator, purified with a silica gel column to give 18.4 g (75.7 mmol) of a

colorless oil, 1-bromo-3-tert-butyl-5-methyl-2-phenol.

The yield was 62%.

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

5 Under a nitrogen atmosphere, 13.9 g (57.2 mmol) of 1-bromo-3-tert-butyl-5-methyl-2-phenol synthesized in the above described (1) was dissolved in 40 ml of acetonitrile in a 100 ml 4-necked flask equipped with a stirrer, and subsequently 3.8 g (67.9 mmol) of potassium hydroxide was
10 added thereto. Further, 17.8 ml (40.6 g, 286 mmol) of methyl iodide was added and the mixture was stirred for 12 hours. Then, the solvent was removed by an evaporator and the residue was treated with 40 ml of hexane to extract hexane soluble fraction. The extraction was repeated three times.
15 The solvent was removed from the extracts to give 13.8 g (53.7 mmol) of a pale yellow oil, 1-bromo-3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylbenzene. The yield was 94%.

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

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

To a solution consisting of dichlorodimethylsilane (131

g) and hexane (306 ml) was added dropwise the mixture obtained above at -40°C . The obtained mixture was warmed to room temperature during 2 hours and stirred further at room temperature for 12 hours.

5 The solvent and excess dichlorodimethylsilane were evaporated from the reaction mixture under reduced pressure, a hexane soluble fraction was extracted from the residue with hexane, and the solvent was evaporated from the obtained hexane solution to give 41.9 g of a pale yellow oil, (3-
10 tert-butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)chlorodimethylsilane. The yield was 84%.

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

To a solution consisting of (3-tert-butyl-2-
15 methoxy-5-methylphenyl)chlorodimethylsilane (5.24 g) synthesized in the above described (3) and tetrahydrofuran (50 ml) was added tetramethylcyclopentadienyl lithium (2.73 g) at -35°C , and the mixture was warmed to room temperature during 2 hours and stirred further at room temperature for
20 10 hours.

The solvent was evaporated from the reaction mixture under reduced pressure, a hexane soluble fraction was extracted from the residue with hexane, and the solvent was evaporated from the obtained hexane solution to give 6.69
25 g of a yellow oil of (3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)dimethyl(tetramethylpentdienyl)silane. The yield was 97%.

(5) Synthesis of dimethylsilyl(tetramethyl-
cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)
titanium dichloride

To a solution consisting of (3-tert-butyl-2-
5 methoxy-5-
methylphenyl)dimethyl(tetramethylpentdienyl)silane
(10.04 g) synthesized in the above described (4), toluene
(100 ml) and triethylamine (6.30 g) was added dropwise a 1.63
mol/liter solution (19.0 ml) of n-butyl lithium in hexane
10 at -70°C , and then the obtained mixture was warmed to room
temperature over 2 hours and stirred further at room
temperature for 12 hours.

The mixture obtained above was added dropwise to a
solution of titanium tetrachloride (4.82 g) in toluene (50
15 ml) at 0°C under a nitrogen atmosphere, and then the obtained
mixture was warmed to room temperature over 1 hour and
stirred further at room temperature for 10 hours.

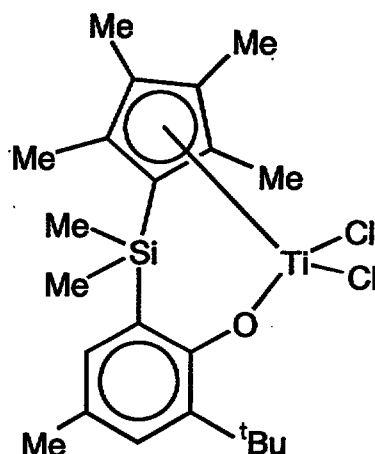
The reaction mixture was filtered, the solvent was
evaporated from the filtrate and the residue was
20 recrystallized from a mixed solvent of toluene/hexane to
give 3.46 g of orange prisms-like crystal of dimethylsilyl
(tetramethylcyclopentadienyl) (3-tert-butyl-5-methyl-2-
phenoxy) titanium dichloride. The yield was 27%.

The spectral data were as follows.

25 $^1\text{H-NMR}$ (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)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (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

MS (CI, m/e): 458



5

Example 5

Polymerization was carried out using an autoclave type reactor having an inner volume of 1 liter and equipped with stirring blades by continuously feeding ethylene and
10 butene-1 into the reactor. In the conditions for polymerization, the total pressure was set at 800 kg/cm²G, the concentration of butene-1 at 29% by mol and the concentration of hydrogen at 0.12% by mol. In separate containers were prepared a solution of dimethylsilyl
15 (tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy) titanium dichloride in hexane (0.7 μ mol/g), a solution of triisobutyl aluminum in heptane (35 μ mol/g) and further a dispersion of N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (fine-granulated by the
20 precipitating method using toluene and heptane. The

particle diameter was 2 - 3 μm and no particle of 10 μm or more was observed. 1.2 $\mu\text{mol/g}$) in a mixed solution (volume ratio of heptane : liquid paraffin = 1 : 4) of heptane and liquid paraffin (Crystol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K., viscosity = 130cp at 18°C), and each of them was continuously fed to 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 temperature of polymerization was controlled to 230°C, the molar ratio of Al atom to Ti atom to 60 and the ratio of boron atom to Ti atom to 4.4. As the result, ethylene-butene-1 copolymer having a melting point of 90.6°C, a molecular weight (M_w) of 64,000 and a molecular weight distribution (M_w/M_n) of 1.7 was produced at a rate of 10 ton per 1 mol of Ti atom per 1 hour.

Example 6

Polymerization was carried out using an autoclave type reactor having an inner volume of 1 liter and equipped with stirring blades by continuously feeding ethylene and butene-1 into the reactor. In the conditions for polymerization, the total pressure was set at 800 kg/cm²G and the concentration of butene-1 at 45.9% by mol. Dimethylsilyl (tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy) titanium dichloride (0.066 $\mu\text{mol/g}$) was dissolved in a mixed solution (volume ratio of heptane : liquid paraffin = 1 : 4) of heptane and liquid paraffin (Crystol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K.) and

N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (fine-granulated by the precipitating method using toluene and heptane. The particle diameter was 2 - 3 μm and no particle of 10 μm or more was observed.) was dispersed (0.4 $\mu\text{mol/g}$) controlling such that the ratio of boron atom and Ti atom was 6.0. In separate containers were prepared the mixed dispersion-solution and a solution of triisobutyl aluminum in heptane (5.47 $\mu\text{mol/g}$), and each of them was continuously fed to 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 temperature of polymerization was controlled to 205°C and the molar ratio of Al atom and Ti atom to 61.7. As the result, ethylene-butene-1 copolymer having a density (without annealing) of 0.873 g/cm³, a MFR of 6.8 g/10 minutes, a molecular weight (M_w) of 72,000 and a molecular weight distribution (M_w/M_n) of 1.7 was produced at a rate of 98.4 ton per 1 mol of Ti atom per 1 hour.

Example 7

Polymerization was carried out using an autoclave type reactor having an inner volume of 1 liter and equipped with stirring blades by continuously feeding ethylene and butene-1 into the reactor. In the conditions for polymerization, the total pressure was set at 800 kg/cm²G and the concentration of butene-1 at 47.0% by mol. Dimethylsilyl (tetramethylcyclopentadienyl) (3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy) titanium dichloride (0.066

$\mu\text{mol/g}$) was dissolved in a mixed solution (in a volume ratio of heptane : liquid paraffin = 1 : 4) of heptane and liquid paraffin (Crystol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K.) and N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate
5 (fine-granulated by the precipitating method using toluene and heptane. The particle diameter was 2 - 3 μm and no particle of 10 μm or more was observed.) was dispersed (0.4 $\mu\text{mol/g}$) controlling such that the ratio of boron atom to Ti atom was 6.0. In separate containers were prepared the mixed
10 dispersion-solution and a solution of triisobutyl aluminum in heptane (5.47 $\mu\text{mol/g}$), and each of them was continuously fed to 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 temperature of polymerization was
15 controlled to 206°C and the molar ratio of Al atom and Ti atom to 63.3. As the result, ethylene-butene-1 copolymer having a density (without annealing) of 0.867 g/cm³, a melting point of 42.6°C and a MFR of 11.8 g/10 minutes was produced at a rate of 106.3 ton per 1 mol of Ti atom per 1
20 hour.

Example 8

Polymerization was carried out using an autoclave type reactor having an inner volume of 1 liter and equipped with stirring blades by continuously feeding ethylene and
25 butene-1 into the reactor. In the conditions for polymerization, the total pressure was set at 800 kg/cm²G and the concentration of butene-1 at 43.9% by mol.

Dimethylsilyl (tetramethylcyclopentadienyl) (3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy) titanium dichloride (0.066 $\mu\text{mol/g}$) was dissolved in a mixed solution (volume ratio of heptane : liquid paraffin = 1 : 4) of heptane and liquid
5 paraffin (Crystol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K.) and N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (fine-granulated by the precipitating method using toluene and heptane. The particle diameter was 2 - 3 μm and no particle of 10 μm or more was observed.) was dispersed (0.4
10 $\mu\text{mol/g}$) controlling such that the ratio of boron atom and Ti atom was 6.0. In separate containers were prepared the mixed dispersion-solution and a solution of triisobutyl aluminum in heptane (5.47 $\mu\text{mol/g}$), and each of them was continuously fed to the reactor through a pipeline having
15 a diameter of 3.175 mm at a feeding rate of 290 g/hour and 270 g/hour, respectively. The temperature of polymerization was controlled to 205°C and the molar ratio of Al atom and Ti atom to 77.2. As the result, ethylene-butene-1 copolymer having a MFR of 13.3 g/10
20 minutes was produced at a rate of 104.5 ton per 1 mol of Ti atom per 1 hour.

Example 9

Polymerization was carried out using an autoclave type reactor having an inner volume of 1 liter and equipped with
25 stirring blades by continuously feeding ethylene and hexene-1 into the reactor. In the conditions for polymerization, the total pressure was set at 796 kg/cm²G

and the concentration of hexene-1 at 29.7% by mol. In separate containers were prepared a solution of dimethylsilyl (tetramethylcyclopentadienyl) (3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy) titanium dichloride mixed with
5 triisobutyl aluminum in heptane (the concentrations of said complex and triisobutyl aluminum being $0.37 \mu\text{mol/g}$ and $18.5 \mu\text{mol/g}$, respectively, and the molar ratio of Al atom to Ti atom being 50) and further a dispersion ($0.71 \mu\text{mol/g}$) of N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate
10 fine-granulated by the wet pulverizing method (the maximum particle diameter: $20 \mu\text{m}$ or less) in a mixed solution (volume ratio of heptane : liquid paraffin = 1 : 4) of heptane/liquid paraffin (Crystol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K.), and each of them was continuously fed to the reactor through
15 a pipeline having a diameter of 3.175 mm at a feeding rate of 246 g/hour and 484 g/hour, respectively. The temperature of polymerization was controlled to 210°C , and the ratio of boron atom to Ti atom to 3.6. As the result, ethylene-hexene-1 copolymer having a MFR of 3.8 g/10 minutes, a
20 density (without annealing) of 0.889 g/cm^3 was produced at a rate of 28 ton per 1 mol of Ti atom per 1 hour.

Example 10

Polymerization was carried out using an autoclave type reactor having an inner volume of 1 liter and equipped with
25 stirring blades by continuously feeding ethylene and hexene-1 into the reactor. In the conditions for polymerization, the total pressure was set at $796 \text{ kg/cm}^2\text{G}$

and the concentration of hexene-1 at 31.6% by mol. In separate containers were prepared a solution of dimethylsilyl (tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy) titanium dichloride mixed with
5 triisobutyl aluminum in heptane (the concentrations of said complex and triisobutyl aluminum being 2 $\mu\text{mol/g}$ and 200 $\mu\text{mol/g}$, respectively, and the molar ratio of Al atom to Ti atom being 100) and further a dispersion (7.0 $\mu\text{mol/g}$) of N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate
10 fine-granulated by the wet pulverizing method (the maximum particle diameter: 20 μm or less) in liquid paraffin (a mixture of Crystol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K.(viscosity = 130cp at 18°C) and IP Solvent 2028, manufactured by Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.(viscosity
15 = 3.2cp at 19°C), Crystol 202 : IP Solvent 2028= 60 : 40 (% by volume)), and each of them was continuously fed to 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 temperature of polymerization was controlled to 220°C,
20 and the ratio of boron atom to Ti atom to 7.6. As the result, ethylene-hexene-1 copolymer having a MFR of 5.8 g/10 minutes, a density (with out annealing) of 0.888 g/cm³, a melting point of 69.8°C and a SCB of 32.6 was produced at a rate of 11 ton per 1 mol of Ti atom per 1 hour.

25 Example 11

Polymerization was carried out using an autoclave type reactor having an inner volume of 1 liter and equipped with

stirring blades by continuously feeding ethylene and hexene-1 into the reactor. In the conditions for polymerization, the total pressure was set at 796 kg/cm²G and the concentration of hexene-1 of 31.1% by mol. In
5 separate containers were prepared a solution of dimethylsilyl (tetramethylcyclopentadienyl) (3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy) titanium dichloride mixed with triisobutyl aluminum in heptane (the concentrations of said complex and triisobutyl aluminum being 0.37 μ mol/g and 18.5
10 μ mol/g, respectively, and the molar ratio of Al atom to Ti atom being 50) and further a dispersion (1.39 μ mol/g) of N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate fine-granulated by the wet pulverizing method (the maximum particle diameter: 20 μ m or less) in liquid paraffin (a 60 :
15 40 (% by volume) mixture of Crystol 202, manufactured by Esso Sekiyu K.K. and IP solvent 2028, manufactured by Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), and each of them was continuously fed to the reactor through a pipeline having a diameter of 3.175 mm at a feeding rate of 745 g/hour and 1235 g/hour,
20 respectively. The temperature of polymerization was controlled to 247°C, and the ratio of boron atom to Ti atom to 6.22. As the result, ethylene-hexene-1 copolymer having a MFR of 55 g/10 minutes, a density (without annealing) of 0.886 g/cm³ was produced at a rate of 13 ton per 1 mol of
25 Ti atom per 1 hour.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

As described above in detail, according to the present invention, there is provided a method which is capable of feeding a boron compound useful as a catalyst component for olefin polymerization continuously and in a large amount to
5 a reactor, and particularly, it enables continuous feed in a large amount of said boron compound to an apparatus for compounding catalyst for olefin polymerization or a reactor for olefin polymerization. In addition, according to the present invention, a boron compound in the form of fine
10 particles and a method for producing it are provided. Said boron compound in the form of fine particles is capable of allowing steady feed thereof without using it in the state of solution, and allowing stable operation of a feeding apparatus, for example, a high-pressure pump, when used in
15 an industrial manufacturing apparatus, for example, in a reactor for olefin polymerization, and thus the value in utilization of the present invention is extremely great.



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

CLAIMS:

1. A method for feeding a boron compound characterized by feeding at least one boron compound selected from (1) to (3) described below in the state of which the boron compound
5 is suspended or slurried in a solvent continuously to a reactor:

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

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

(3) a boron compound represented by the general 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 to Q^4 are a halogen atom,
15 a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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.)

20 2. The method for feeding a boron compound according to claim 1, wherein the solvent is a hydrocarbon solvent.

3. The method for feeding a boron compound according to claim 2, wherein the hydrocarbon solvent is a saturated hydrocarbon solvent.

25 4. The method for feeding a boron compound according to claim 1, wherein the solvent is a solvent having a viscosity of 0.8 cp or more.





THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

5. The method for feeding a boron compound according to any of claims 1 to 4, wherein the reactor is an apparatus for compounding catalyst or a reactor for olefin polymerization.

5 6. The method for feeding a boron compound according to anyone of claims 1 to 4, wherein the reactor is a reactor for olefin polymerization.

7. The method for feeding a boron compound according to claim 6, wherein the reactor for olefin polymerization
10 is a reactor for olefin polymerization by high-pressure ionic polymerization method.

8. The method for feeding a boron compound according to claim 7, wherein the reactor for olefin polymerization is a reactor for olefin polymerization in which the
15 polymerization is carried out under a pressure of at least 300 kg/cm²G and a temperature of at least 130°C.

9. The method for feeding a boron compound according to anyone of claims 1 to 4, wherein the boron compound has a maximum particle diameter of 50 μm or less.

20 10. A boron compound in the form of fine particles characterized in that the boron compound is one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below and has a maximum particle diameter of 50 μm or less:

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

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





THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

(3) a boron compound represented by the general
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 to Q^4 are a halogen atom,
5 a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a
substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted
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.)

10 11. The boron compound in the form of fine particles
characterized by being obtainable by dissolving one or more
boron compounds selected from (1) to (3) described below in
an aromatic hydrocarbon solvent and then precipitating in
an aliphatic hydrocarbon solvent:

15 (1) a boron compound represented by the general
formula: $BQ^1Q^2Q^3$,

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

(3) a boron compound represented by the general
20 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 to Q^4 are a halogen atom,
a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a
substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted
25 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.)





THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

12. The boron compound in the form of fine particles according to claim 10 or 11, wherein Q^1 to Q^4 are respectively a fluorinated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms having at least one fluorine atom.

5 13. The boron compound in the form of fine particles according to claim 10 or 11, wherein Q^1 to Q^4 are respectively a fluorinated aryl group of 6 to 20 carbon atoms having at least one fluorine atom.

10 14. The boron compound in the form of fine particles according to claim 10 or 11, wherein the boron compound is tris(pentafluorophenyl) borane, triphenylmethyl tetrakis(pentafluorophenyl)borate, tri-n-butylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate or N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate.

15 15. A catalyst component for olefin polymerization consisting the boron compound in the form of fine particles according to claim 10 or 11.

16. A method for producing a boron compound in the form of fine particles characterized by dissolving one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below in an aromatic hydrocarbon solvent and then precipitating in an aliphatic hydrocarbon solvent:

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

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

(3) a boron compound represented by the general

This Sheet Has Been Replaced





THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

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 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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.)

17. A method for producing a boron compound in the form of fine particles characterized by pulverizing one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below so that their maximum particle diameter is 50 μ m or less.

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

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

(3) a boron compound represented by the general 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 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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.)

18. The method for producing a boron compound in the form of fine particles according to claim 17, wherein the

This Sheet Has Been Replaced





THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

pulverization is dry pulverization or wet pulverization.

19. The method for producing the boron compound in the form of fine particles according to claim 18, wherein the wet pulverization is carried out in an aliphatic hydrocarbon solvent.

20. The method for producing the boron compound in the form of fine particles according to any of claims 16 to 19, wherein Q^1 to Q^4 are respectively a fluorinated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms having at least one fluorine atom.

21. The method for producing the boron compound in the form of fine particles according to claim 20, wherein Q^1 to Q^4 are respectively a fluorinated aryl group of 6 to 20 carbon atoms having at least one fluorine atom.

22. The method for producing boron compound in the form of fine particles according to claim 16, wherein the boron compound is tris(pentafluorophenyl) borane, triphenylmethyl tetrakis(pentafluorophenyl)borate, tri-n-butylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate or N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate.

This Sheet Has Been Replaced



ABSTRACT

A method for feeding a boron compound, which comprises feeding at least one boron compound selected from (1) to (3) described below in the state suspended or slurried in a solvent continuously to a reactor; a boron compound in the form of fine particles being one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below and having a maximum particle diameter of 50 μm or less; a catalyst component for olefin polymerization consisting of said boron compound in the form of fine particles; a method for producing a boron compound in the form of fine particles which comprises dissolving one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below in an aromatic hydrocarbon solvent and then precipitating in an aliphatic hydrocarbon solvent; and a method for producing a boron compound in the form of fine particles which comprises pulverizing one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below so that their maximum particle diameter is 50 μm or less.

(1) a boron compound represented by the general formula: $\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3$,

(2) a boron compound represented by the general formula: $\text{G}^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$, and

(3) a boron compound represented by the general formula: $(\text{L-H})^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$

(in each of the above general formulae, B is a boron atom in the trivalent valence state, Q^1 to Q^4 are a halogen atom,

a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted amino group, which may be the same or different, respectively.

G^+ is an inorganic or organic cation, L is a neutral Lewis
5 base, and $(L-H)^+$ is a Brønsted acid.)

1-6344089

2001 004 01

REPLACEMENT SHEETS SG	
☒ Description	: paged 04 to paged 58
☒ Claim(s)	: paged 13 to paged 44-45
☐ Drawing(s)	: paged to paged
☐ Abstract	: paged to paged
DATE OF RECEIPT 01/07/99	

Substitute sheet - 30 June 1999

- 4 -

method is disclosed in which the produced crude boron compound dissolved in ethers, alcohols, ketones or halogenated aliphatic hydrocarbons as a solvent is precipitated by water or an aliphatic hydrocarbon solvent, but there is no description for particle diameter of the obtained boron compound.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

In view of these circumstances, a problem to be solved by the present invention is to provide a method capable of feeding a boron compound useful as a catalyst component for polymerization of an olefin continuously and in large amount to a reactor, and additionally, to provide a boron compound capable of allowing steady feed thereof without using it in the state of a solution and allowing stable operation of a feeding apparatus, when used as a catalyst component for polymerization of olefin or the like, and to provide a method for producing said boron compound.

According to one embodiment of the present invention there is provided a method for feeding a boron compound characterized by feeding at least one boron compound selected from (1) to (3) described below in the state of which the boron compound is suspended or slurried in an organic solvent continuously to a reactor:

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

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

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

This is the replacement sheet

Date: 01 JUL 1999

9804499-3
11/7/99

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

(in each of the above general formulae, B is a boron atom in the trivalent valence state, Q^1 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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).

According to another embodiment of the present invention there is provided a boron compound in the form of fine particles characterized in that the boron compound is one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below and has a maximum particle diameter of $50\mu\text{m}$ or less:

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

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

(3) a boron compound represented by the general 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 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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).

According to another embodiment of the present invention there is provided the boron compound in the form of fine particles characterized by being obtained by dissolving one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below in an aromatic hydrocarbon solvent and then precipitating in



- 5A -

an aliphatic hydrocarbon solvent:

- (1) a boron compound represented by the general formula:
 $BQ^1Q^2Q^3$,
 - (2) a boron compound represented by the general formula:
 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$, and
 - (3) a boron compound represented by the general 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 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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), and having a maximum particle diameter of $50\mu m$ or less.

According to another embodiment of the present invention there is provided a method for producing a boron compound in the form of fine particles having a maximum particle diameter of $50\mu m$ or less characterized by dissolving one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below in an aromatic hydrocarbon solvent and then precipitating in an aliphatic hydrocarbon solvent:

- (1) a boron compound represented by the general formula:
 $BQ^1Q^2Q^3$;
 - (2) a boron compound represented by the general formula:
 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$; and
 - (3) a boron compound represented by the general 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 to Q^4 are a halogen atom, a

This is the replacement sheet

Date: 01 JUL 1999

hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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).

According to another embodiment of the present invention there is provided a method for producing a boron compound in the form of fine particles characterized by pulverizing one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below so that their maximum particle diameter is $50\mu\text{m}$ or less.

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

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

(3) a boron compound represented by the general 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 to Q^4 are a halogen atom; a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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 is described below in more detail.

The boron compound used in the present invention is at least one boron compound selected from (1) to (3) described



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

CLAIMS:

1. A method for feeding a boron compound characterized by feeding at least one boron compound selected from (1) to (3) described below in the state of which the boron compound is suspended or slurried in an organic solvent continuously to a reactor:

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

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

(3) a boron compound represented by the general 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 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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).

20 2. The method for feeding a boron compound according to claim 1, wherein the solvent is a hydrocarbon solvent.

3. The method for feeding a boron compound according to claim 2, wherein the hydrocarbon solvent is a saturated hydrocarbon solvent.

25 4. The method for feeding a boron compound according to claim 1, wherein the solvent is a solvent having a viscosity of 0.8 cp or more.

This Sheet Has Been Replaced



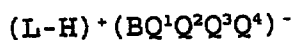
This is the replacement sheet

Date: 01 JUL 1999



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

(3) a boron compound represented by the general formula:



(in each of the above general formulae, B is a boron atom in the trivalent valence state, Q^1 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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).

10 11. The boron compound in the form of fine particles characterized by being obtained by dissolving one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below in an aromatic hydrocarbon solvent and then precipitating in an aliphatic hydrocarbon solvent:

15 (1) a boron compound represented by the general formula:
 $BQ^1Q^2Q^3$,

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

(3) a boron compound represented by the general formula:
20 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$

(in each of the above general formulae, B is a boron atom in the trivalent valence state, Q^1 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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), and having a maximum particle diameter of 50 μ m or less.

12. The boron compound in the form of fine particles
30 according to claim 10 or 11, wherein Q^1 to Q^4 are respectively





THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

a fluorinated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms having at least one fluorine atom.

13. The boron compound in the form of fine particles according to claim 10 or 11, wherein Q^1 to Q^4 are respectively
5 a fluorinated aryl group of 6 to 20 carbon atoms having at least one fluorine atom.

14. The boron compound in the form of fine particles according to claim 10 or 11, wherein the boron compound is tris(pentafluorophenyl)borane, triphenylmethyl
10 tetrakis(pentafluorophenyl)borate, tri-n-butylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate or N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate.

15. A catalyst component for olefin polymerization consisting of the boron compound in the form of fine particles
15 according to claim 10 or 11.

16. A method for producing a boron compound in the form of fine particles having a maximum particle diameter of $50\mu\text{m}$ or less characterized by dissolving one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below in an
20 aromatic hydrocarbon solvent and then precipitating in an aliphatic hydrocarbon solvent:

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

(2) a boron compound represented by the general formula:
25 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$; and

(3) a boron compound represented by the general

This Sheet Has Been Replaced



This is the replacement sheet

Date: 01 JUL 1999

REPLACEMENT SHEETS SG

- ☒ Description : paged 06 to paged 09
☒ Claim(s) : paged 10 to paged 16
☐ Drawing(s) : paged ____ to paged ____
☐ Abstract : paged ____ to paged ____

DATE OF RECEIPT 17/01/2000

Substitute sheet - 17 January 2000

- 5 -

(in each of the above general formulae, B is a boron atom in the trivalent valence state, Q^1 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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), wherein the boron compound has a maximum particle diameter of 50µm or less.

According to another embodiment of the present invention there is provided a boron compound in the form of fine particles characterized in that the boron compound is one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below and has a maximum particle diameter of 50µm or less:

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

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

(3) a boron compound represented by the general 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 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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).

According to another embodiment of the present invention there is provided the boron compound in the form of fine particles characterized by being obtained by dissolving one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below in an aromatic hydrocarbon solvent and then precipitating in

9804499-3
1905

17/1/2000

9804499-



CLAIMS:

1. A method for feeding a boron compound characterized by feeding at least one boron compound selected from (1) to (3) described below in the state of which the boron compound is suspended or slurried in an organic solvent continuously to a reactor:

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

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

(3) a boron compound represented by the general 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 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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), wherein the boron compound has a maximum particle diameter of 50µm or less.

2. The method for feeding a boron compound according to claim 1, wherein the solvent is a hydrocarbon solvent.

3. The method for feeding a boron compound according to claim 2, wherein the hydrocarbon solvent is a saturated hydrocarbon solvent.

4. The method for feeding a boron compound according to claim 1, wherein the solvent is a solvent having a viscosity of 0.8 cp or more.

5. The method for feeding a boron compound according to any of claims 1 to 4, wherein the reactor is an apparatus for compounding catalyst or a reactor for olefin polymerization.

6. The method for feeding a boron compound according to any one of claims 1 to 4, wherein the reactor is a reactor for olefin polymerization.



7. The method for feeding a boron compound according to claim 6, wherein the reactor for olefin polymerization is a reactor for olefin polymerization by high-pressure ionic polymerization method.

5 8. The method for feeding a boron compound according to claim 7, wherein the reactor for olefin polymerization is a reactor for olefin polymerization in which the polymerization is carried out under a pressure of at least 300 kg/cm²G and a temperature of at least 130°C.

10 9. A boron compound in the form of fine particles characterized in that the boron compound is one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below and has a maximum particle diameter of 50µm or less:

(1) a boron compound represented by the general formula:
15 $BQ^1Q^2Q^3$;

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

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

20 (in each of the above general formulae, B is a boron atom in the trivalent valence state, Q^1 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted amino group, which may be the same or different, respectively.

25 G^+ is an inorganic or organic cation, L is a neutral Lewis base, and $(L-H)^+$ is a Brønsted acid).

10. The boron compound in the form of fine particles characterized by being obtained by dissolving one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below in an
30 aromatic hydrocarbon solvent and then precipitating in an aliphatic hydrocarbon solvent:

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



- 44 -

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

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

5 (in each of the above general formulae, B is a boron atom in the trivalent valence state, Q^1 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted amino group, which may be the same or different, respectively.
10 G^+ is an inorganic or organic cation, L is a neutral Lewis base, and $(L-H)^+$ is a Brønsted acid), and having a maximum particle diameter of 50µm or less.

11. The boron compound in the form of fine particles according to claim 9 or 10, wherein Q^1 to Q^4 are respectively
15 a fluorinated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms having at least one fluorine atom.

12. The boron compound in the form of fine particles according to claim 9 or 10, wherein Q^1 to Q^4 are respectively
20 a fluorinated aryl group of 6 to 20 carbon atoms having at least one fluorine atom.

13. The boron compound in the form of fine particles according to claim 9 or 10, wherein the boron compound is tris(pentafluorophenyl)borane, triphenylmethyl
25 tetrakis(pentafluorophenyl)borate, tri-n-butylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate or N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate.

14. A catalyst component for olefin polymerization consisting of the boron compound in the form of fine particles according to claim 9 or 10.



15. A method for producing a boron compound in the form of fine particles having a maximum particle diameter of 50µm or less characterized by dissolving one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below in an aromatic hydrocarbon solvent and then precipitating in an aliphatic hydrocarbon solvent:

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

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

(3) a boron compound represented by the general 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 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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).

20 16. A method for producing a boron compound in the form of fine particles characterized by pulverizing one or more boron compounds selected from (1) to (3) described below so that their maximum particle diameter is 50µm or less.

(1) a boron compound represented by the general formula:
25 $BQ^1Q^2Q^3$;

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

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

30 (in each of the above general formulae, B is a boron atom in the trivalent valence state, Q^1 to Q^4 are a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon group, a substituted silyl group, an alkoxy group or a di-substituted 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).

17. The method for producing a boron compound in the form of fine particles according to claim 16, wherein the pulverization is dry pulverisation or wet pulverization.

18. The method for producing the boron compound in the form of fine particles according to claim 17, wherein the wet pulverization is carried out in an aliphatic hydrocarbon solvent.

19. The method for producing the boron compound in the form of fine particles according to any of claims 15 to 18, wherein Q^1 to Q^4 are respectively a fluorinated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms having at least one fluorine atom.

20. The method for producing the boron compound in the form of fine particles according to claim 19, wherein Q^1 to Q^4 are respectively a fluorinated aryl group of 6 to 20 carbon atoms having at least one fluorine atom.

21. The method for producing boron compound in the form of fine particles according to claim 15, wherein the boron compound is tris(pentafluorophenyl) borane, triphenylmethyl tetrakis(pentafluorophenyl)borate, tri-n-butylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate or N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate.