

明 細 書

オレフィン重合体の製造方法

5 技術分野

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

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

背景技術

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

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

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

発明の開示

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

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

(A) 脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した遷移金属化合物

(B) 脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した下記 (B1) ~ (B3) から選ばれる化合物

(B1) 一般式 $E^1_a A1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(B2) 一般式 $\{-A1(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(B3) 一般式 $E^3 \{-A1(E^3)-O-\}_c A1 E^3_d$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

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

(C) 脂肪族炭化水素化合物に懸濁またはスラリー化した下記 (C1) ~ (C3

）から選ばれる一種以上のホウ素化合物

(C 1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

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

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

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

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

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

(A) 遷移金属成分

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

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

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

一般式(3) $ML_aR^3_{p-a}$

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

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

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

シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -置換シクロペンタジエニル基、またはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する多環式基等が挙げられる。 η^5 -置換シクロペンタジエニル基の置換基としては炭素原子数1~20個の炭化水素基、炭素原子数1~20個のハロゲン化炭化水素基、あるいは炭素原子数1~20個のシリル基等が挙げられる。また、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する多環式基としては η^6 -インデニル基や η^5 -フルオレニル基等が挙げられる。

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

ホスフィノ基またはジアリールホスフィノ基である。

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

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

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

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

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

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

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

また、上記のジルコニウム化合物においてジルコニウムをチタニウムまたはハ

フニウムに置き換えた化合物も同様に例示することができる。

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

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

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

(B) 有機金属成分

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

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

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

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

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

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

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

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

一般式 $\{-A1(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン(B2)、一般式 $E3\{-A1(E^3)-O-\}_cA1E^3$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン(B3)における、 E^2 および E^3 の具体例としてはそれぞれ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブ
 15 チル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。*b* は2以上の整数であり、*c* は1以上の整数である。好ましくは、 E^2 及び E^3 はメチル基、またはイソブチル基であり、*b* は2～40、*c* は1～40である。

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限
 20 はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させて作る方法が例示できる。

25 (C) 第三成分

本発明において成分(C)としては、下記(C1)～(C3)から選ばれる一種以上のホウ素化合物が用いられる。

(C1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

(C2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

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

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

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

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

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

これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス (ペンタフ

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

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

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

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

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

- 5 成分（C）として好ましくは（C2）または（C3）であり、特に好ましくはトリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートまたはN，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートであり、最も好ましくはN，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

10 [オレフィン重合用触媒]

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

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

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

本発明において、溶媒に溶解、懸濁またはスラリー化に用いる溶媒としては、

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

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

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

なお、ここでいう粘度は20℃における粘度をいう。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

でも可能である。

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

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

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

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

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

図面の簡単な説明

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

5

発明を実施するための最良の形態

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

実施例における重合体の性質は、下記の方法によって測定した。

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

- (2) 密度は、JIS K-6760に従って求めた。ただし、密度 (アニール無) と記載した密度の値は、JIS K-6760においてアニーリング処理をせずに測定した値であり、密度 (アニール有) と記載した密度の値はアニーリング処理をした測定値である。
- 15

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

昇温: 150℃まで昇温、熱量の変化が安定になるまで保持

冷却: 150℃から40℃ (5℃/分)、2分間保持

- 20 測定: 10℃から150℃ (5℃/分)

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

- (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。
- 25

カラム: TSK gel GMH-HT

測定温度: 145℃ 設定

測定濃度: 10mg/10ml-オルトジクロロベンゼン

参考例 (遷移金属化合物・ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニ

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

(1) 1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノールの合成
窒素雰囲気下、攪拌機を備えた500ml 4つ口フラスコ中で、2-tert-
5 ブチル-4-メチルフェノール20.1g (123mmol) をトルエン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-
10 フェノール 18.4g (75.7mmol) を得た。収率は62%であった。

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

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた100ml 4つ口フラスコ中で、上記(1)で合成した1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノール13.9g (57.2mmol) をアセトニトリル40ml に溶かし、続いて水酸化カリウム3.8g (67.9mmol) を加えた。さらにヨウ化メチル17.8
20 ml (40.6g、286mmol) を加え12時間攪拌を続けた。その後、エバポレーターで溶媒を除去し、残さにヘキサン40ml を加えヘキサン可溶分を抽出した。抽出は3回繰り返した。抽出分から溶媒を除去し、淡黄色のオイルである1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン
13.8g (53.7mmol) を得た。収率は、94%であった。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

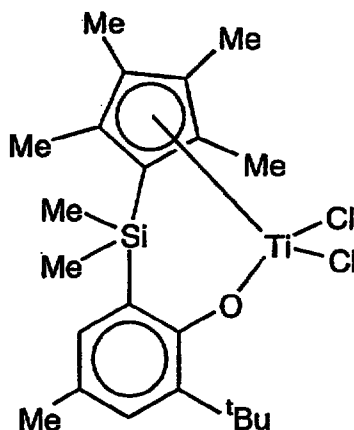
反応混合物を濾過し、濾液から溶媒を留去し、残さをトルエン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して橙色柱状結晶のジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド 3.46 gを得た。収率は、27%であった。

10 スペクトルデータは次のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (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

マスペクトル (CI, m/e) 458



20 実施例1

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとブ

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

実施例2

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

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

実施例 3

- 10 内容積 1 リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとブテン-1 を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を $800 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ に、ブテン-1 濃度を $47.0 \text{ mol}\%$ に設定した。ヘプタンと流動パラフィン (エッソ石油 (株) 製クリストール 202) の混合液 (体積比ヘプタン: 流動パラフィン = $1:4$) 中にジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドを溶解させ ($0.066 \mu\text{mol/g}$)、該液中に N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (トルエンとヘプタンを用いた再析出法により微粒子化したもの。粒子径は $2\sim3 \mu\text{m}$ であり、 $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子は観察されないもの。) を分散させ ($0.4 \mu\text{mol/g}$)、
- 15)、ホウ素原子と Ti 原子の比が 6.0 となるように調整した。この混合懸濁溶液とトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 ($5.47 \mu\text{mol/g}$) とをそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを 373 g/時間 及び 283 g/時間 の供給速度で管径 3.175 mm の配管を通して反応器に連続的に供給した。重合反応温度が 206°C に、Al 原子と Ti 原子のモル比が 63.3 になるようにした。その結果、密度 (アニール無) が 0.867 g/cm^3 、融点が 42.6°C 、MFR が 11.8 g/10分 であるエチレン-ブテン-1 共重合体を 1 時間当たり、Ti 原子 1 モル当たり 106.3 ton 製造した。

実施例 4

内容積 1 リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとブ

テン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を800 kg/cm² Gに、ブテン-1濃度を43.9 mol%に設定した。ヘプタンと流動パラフィン（エッソ石油(株)製クリストール202）の混合液（体積比ヘプタン：流動パラフィン=1：4）中にジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドを溶解させ（0.066 μmol/g）、該液中にN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（トルエンとヘプタンを用いた再析出法により微粒子化したもの。粒子径は2~3 μmであり、10 μm以上の粒子は観察されないもの。）を分散させ（0.4 μmol/g）、
10 ホウ素原子とTi原子の比が6.0となるように調整した。この混合懸濁溶液とトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（5.47 μmol/g）とをそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを290 g/時間及び270 g/時間の供給速度で管径3.175 mmの配管を通して反応器に連続的に供給した。重合反応温度が205℃に、Al原子とTi原子のモル比が77.2になるようにした。その結果、MFRが13.3 g/10分であるエチレン-ブテン-1共重合体を1時間当たり、Ti原子1モル当たり104.5 ton製造した。

実施例5

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとヘキセン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を796 kg/cm² Gに、ヘキセン-1濃度を29.7 mol%に設定した。ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドと、トリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液（該錯体及びトリイソブチルアルミニウムの濃度はそれぞれ、0.37 μmol/g及び18.5 μmol/gで、Al原子とTi原子のモル比が50である）を、更に湿式粉碎により微粒子化したN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（最大粒径20 μm以下）のヘプタン/流動パラフィン（エッソ石油(株)製クリストール202）混合液（体積比でヘプタン：流動パラフィン=1：4）への懸濁液（0.71 μmol/g）をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを246 g/時間

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

実施例6

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

実施例7

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

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

15

産業上の利用可能性

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

請 求 の 範 囲

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

(A) 脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した遷移金属化合物

(B) 脂肪族炭化水素化合物に溶解、懸濁またはスラリー化した下記 (B1) ~

- 10 (B3) から選ばれる化合物

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

(B2) 一般式 $\{-A 1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状の
アルミノキサン

- 15 (B3) 一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}_c A 1 E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

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

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

(C1) 一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物

(C2) 一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

- 25 (C3) 一般式 $(L-H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ 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、1~20個の炭素原子を含む炭化水素基、1~20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、1~20個の炭素原子を含む置換シリル基、1~20個の炭素原子を含むアルコキシ基又は2~20個の炭素原子を含む



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

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

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

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

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

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

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

なお、ここでいう粘度は20℃における粘度をいう。

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

なお、ここでいう粘度は20℃における粘度をいう。

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



とする請求の範囲第1～5項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

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



* C L M S *