(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3701140号
(P3701140)
(45)発行日　平成17年9月28日(2005.9.28)　(24)登録日　平成17年7月22日(2005.7.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08F 6/00	C08F 6/00	
C08F 2/00	C08F 2/00	F
C08F 2/34	C08F 2/34	
C08F 10/00	C08F 10/00	

請求項の数 11　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願平11-147216
(22)出願日　平成11年5月26日(1999.5.26)
(65)公開番号　特開2000-313716(P2000-313716A)
(43)公開日　平成12年11月14日(2000.11.14)
審査請求日　平成14年9月26日(2002.9.26)
(31)優先権主張番号　特願平11-54389
(32)優先日　平成11年3月2日(1999.3.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(74)代理人　100081994
弁理士　鈴木　俊一郎
(74)代理人　100103218
弁理士　牧村　浩次
(72)発明者　高　橋　　守
山口県玖珂郡和木町和木六丁目１番２号
三井化学株式会社内
(72)発明者　真　田　　隆　幸
山口県玖珂郡和木町和木六丁目１番２号
三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】重合粉体の流動性改良方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
モノマーの重合工程ないし得られた重合粉体の貯蔵工程であって、全気体中の水分含量が２ｐｐｍ以下であるパウダー流動環境場に、ポリアルキレンオキサイドブロックを該パウダー流動環境場中の重合粉体の重量に対して０．１～４００ｐｐｍの量で存在するように供給することを特徴とする重合粉体の流動性改良方法。
【請求項２】
前記ポリアルキレンオキサイドブロックを間歇的に供給する請求項１に記載の重合粉体の流動性改良方法。
【請求項３】
前記ポリアルキレンオキサイドブロックがポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド-ポリエチレンオキサイドブロックである請求項１又は２に記載の重合粉体の流動性改良方法。
【請求項４】
前記ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド-ポリエチレンオキサイドブロックのエチレンオキサイド繰返し単位の数が平均で４～８個であり、プロピレンオキサイド繰返し単位の数が平均で４～８個である請求項３に記載の重合粉体の流動性改良方法。
【請求項５】
前記ポリアルキレンオキサイドブロックを炭素原子数が５～１２の脂肪族炭化水素で希釈してパウダー流動環境場に供給する請求項１～４のいずれかに記載の重合粉体の流動性改

良方法。
【請求項６】
前記パウダー流動環境場が、オレフィンの気相連続重合装置の重合反応器であり、重合粉体がポリオレフィンパウダーである請求項１～５のいずれかに記載の重合粉体の流動性改良方法。
【請求項７】
前記気相連続重合装置が、固体触媒が流動状態に保持された流動床でオレフィンを重合する流動床反応器と、流動床反応器からガスを抜出す排出ガスラインと、排出ガスラインから抜出されたガスを再び流動床反応器に供給する循環ガスラインと、流動床反応器内の下部に設置され循環ガスラインから供給されるガスを分散する分散板とを有する気相流動床反応装置である請求項６に記載の重合粉体の流動性改良方法。
【請求項８】
循環ガスラインを介して、分散板の下から流動床にポリアルキレンオキサイドブロックを供給する請求項７に記載の重合粉体の流動性改良方法。
【請求項９】
分散板よりも上部から流動床にポリアルキレンオキサイドブロックを供給する請求項７に記載の重合粉体の流動性改良方法。
【請求項１０】
前記ポリオレフィンパウダーが、エチレン単独重合体のパウダー又はエチレンと炭素原子数が３～８のα－オレフィンとの共重合体のパウダーである請求項６～９のいずれかに記載の重合粉体の流動性改良方法。
【請求項１１】
前記気相連続重合装置で用いられる触媒が担体担持型のメタロセン系触媒である請求項６～１０のいずれかに記載の重合粉体の流動性改良方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、重合粉体の流動性改良方法に関し、さらに詳しくは、ポリオレフィンパウダーなどの重合粉体のパウダー流動環境場における流動性を改良する方法に関する。
【０００２】
【発明の技術的背景】
従来、モノマーなどを（共）重合する方法としては、液相重合や気相重合等、公知の様々な方法が利用されている。これらの重合方法のうち、気相重合では（共）重合体が粉体で得られ、液相重合においても取扱いのし易さから、得られた（共）重合体を粉体として回収することが多い。そして重合粉体は該重合粉体が存在する閉塞空間、例えば気相重合において重合粉体を製造する重合反応器、各配管、又は液相重合又は気相重合で得られた重合粉体を貯蔵しておく貯蔵庫等において流動性に優れることが求められる。
【０００３】
ところで、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・α－オレフィン共重合体、プロピレン・α－オレフィン共重合体などのポリオレフィンは、例えば固体状のチタン系触媒、担体担持型のメタロセン系触媒などの固体触媒の存在下に、オレフィンを（共）重合させることによって製造されている。上記固体触媒は、流動性が低いことが多く、重合器への供給が困難となることがあった。このような問題は、固体触媒に界面活性剤を担持させると、ある程度改善されるが、重合活性が低下するという問題がある。
【０００４】
また、上記のような固体触媒の存在下にオレフィンを気相重合すると、流動床内でポリマー塊又はシート状物などが発生したり、ポリオレフィンパウダーの流動性が低下したりして、流動床内の混合状態が不均一となり、長期的に安定して運転することができなくなるなどの問題が発生することがあった。
【０００５】

さらに、重合反応器に付属する配管、流動床反応器を用いた気相重合を多段で行う際の各段の重合器を連結している配管、その他重合体が移動する各種設備を上記固体触媒又は重合粉体が移動する時に、流動性が低下したり、各種設備での流動性が低下する場所、いわゆるデッドスペース等でポリマー塊を生成したり、シート状物に付着して、重合粉体の流動性を低下させ、最悪の場合には配管等が閉塞するという問題を生じていた。

【０００６】

さらに加えて、最終的に得られた重合粉体を回収したり、該重合粉体を貯蔵する貯蔵庫などで、重合粉体の流動性が低下したために、重合粉体同士が結合して貯蔵庫内でブリッジが生成するなど、その後の様々な処理が滞るという問題も発生している。

【０００７】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、得られる重合粉体が流動性に優れ、重合時にヒートスポットが発生し難く、重合粉体が移動する配管や各種設備等におけるデッドスペースにおいても優れた流動性を確保することができ、該重合粉体がポリマー塊やシート状物を生成することがないような重合粉体の流動性改良方法を提供することを目的としている。

【０００８】

【発明の概要】

本発明に係る重合粉体の流動性改良方法は、モノマーの重合工程ないし得られた重合粉体の貯蔵工程であって、全気体中の水分含量が２ｐｐｍ以下であるパウダー流動環境場に、ポリアルキレンオキサイドブロックを該パウダー流動環境場中の重合粉体の重量に対して０．１～４００ｐｐｍの量で存在するように供給することを特徴としている。

【０００９】

本発明では、前記ポリアルキレンオキサイドブロックを間歇的に供給することが好ましい。前記ポリアルキレンオキサイドブロックとしてはポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド-ポリエチレンオキサイドブロックが好ましく、特にエチレンオキサイド繰返し単位の数が平均で４～８個であり、プロピレンオキサイド繰返し単位の数が平均で４～８個であるものが好ましい。

【００１０】

前記ポリアルキレンオキサイドブロックは、通常炭素原子数が５～１２の脂肪族炭化水素で希釈してパウダー流動環境場に添加してもよい。

本発明に係る重合粉体の流動性改良方法は、前記パウダー流動環境場がオレフィンの気相連続重合装置の重合反応器であり、重合粉体がポリオレフィンパウダーである場合に好適に適用される。オレフィンの気相連続重合装置としては、例えば固体触媒が流動状態に保持された流動床でオレフィンを重合する流動床反応器と、流動床反応器からガスを抜出す排出ガスラインと、排出ガスラインから抜出されたガスを再び流動床反応器に供給する循環ガスラインと、流動床反応器内の下部に設置され循環ガスラインから供給されるガスを分散する分散板とを有する気相流動床反応装置がある。

【００１１】

本発明に係る重合粉体の流動性改良方法を気相流動床反応装置を用いたオレフィンの重合に適用する場合には、循環ガスラインを介して、分散板の下から流動床に非イオン系帯電防止剤を供給する方法、分散板よりも上部から流動床に非イオン系帯電防止剤を供給する方法などがある。

【００１２】

前記ポリオレフィンパウダーとしては、エチレン単独重合体のパウダー又はエチレンと炭素原子数が３～８のα－オレフィンとの共重合体のパウダーが挙げられ、前記オレフィンの気相連続重合工程で用いられる触媒としては例えば担体担持型のメタロセン系触媒が挙げられる。

【００１３】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る重合粉体の流動性改良方法について具体的に説明する。
本発明に係る重合粉体の流動性改良方法では、種々のモノマーを（共）重合する重合体の製造工程ないし貯蔵工程におけるパウダー流動環境場、例えば重合反応器及びこれに付属する配管、多段重合装置の重合反応器同士を連結する配管、得られた重合粉体を重合反応器から抜き出す抜き出しポット及びこれに付属する配管、重合体の貯蔵庫及びこれに付属する配管、その他の重合粉体輸送用配管などの重合粉体が存在する閉鎖空間にポリアルキレンオキサイドブロックを供給することにより、これらのパウダー流動環境場における重合粉体の流動性を向上させる。

【００１４】
本発明のパウダー流動環境場中に存在する重合粉体としては、液相重合、気相重合などの公知の様々な方法で得られる（共）重合体の粉体であれば特に制限はなく、例えば気相重合で得られたそのままの（共）重合体の粉体、また液相重合で得られた後、液相から回収された（共）重合体の粉体などが挙げられる。

【００１５】
前記パウダー流動環境場では、全気体中の水分含量が２ｐｐｍ以下、好ましくは０．５ｐｐｍ以下あるいは水分が存在しないことが望ましい。全気体中の水分含量が２ｐｐｍを超えると重合活性が著しく低下し易い傾向にあり、余り好ましくない。

【００１６】
またポリアルキレンオキサイドブロックは、重合粉体の重量に対して０．１～４００ｐｐｍ、好ましくは０．５～３５０ｐｐｍ、より好ましくは１．５～３００ｐｐｍの量で存在するようにパウダー流動環境場に供給される。ポリアルキレンオキサイドブロックの供給割合が上記範囲を超えると経済的に不利であり、あるいは重合活性が低下する場合があり、上記範囲より少なくなると重合粉体の流動性の改良効果が発現しない場合がある。

【００１７】
ポリアルキレンオキサイドブロックは、パウダー流動環境場に連続的又は間歇的に供給されてよいが、特に間歇的に供給することが好ましい。また、ポリアルキレンオキサイドブロックは、１つのパウダー流動環境場に供給してもよく、複数のパウダー流動環境場に供給してもよい。

【００１８】
本発明で用いられるポリアルキレンオキサイドブロックは、一般的に非イオン系界面活性剤として用いられるものであり、従来公知のポリアルキレンオキサイドブロックであれば何ら制限なく使用でき、室温で液体であるものが取扱い性の点で好ましい。

【００１９】
ポリアルキレンオキサイドブロックとしては、
$HO-(CH_2CH_2O)_m-\{CH_2CH(CH_3)O\}_n-(CH_2CH_2O)_p\ H$
で表されるポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド-ポリエチレンオキサイドブロックが好ましく挙げられる。

【００２０】
上記一般式中（CH_2CH_2O）で表されるオキシエチレン単位の繰返し単位数を示すｍは、２～３０、好ましくは３～２０、より好ましくは４～１０、さらに好ましくは４～８の範囲であることが望ましく、ｐは、２～３０、好ましくは３～２０、より好ましくは４～１０、さらに好ましくは４～８の範囲であることが望ましく、$\{CH_2CH(CH_3)O\}$で表されるオキシプロピレン単位の繰返し単位数を示すｎは、２～３０、好ましくは３～２０、より好ましくは４～１０、さらに好ましくは４～８の範囲であることが望ましい。

【００２１】
上記ポリアルキレンオキサイドブロックは、溶媒で希釈された状態のものを用いることができ、溶媒としては脂肪族炭化水素が好ましく、特にペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカンなどの炭素原子数が５～１２の脂肪族炭化水素が好ましい。

【００２２】
ポリアルキレンオキサイドブロックを脂肪族炭化水素で希釈する場合の濃度は、特に限定

されないが、通常１～８０重量％の範囲であることが好ましい。
ここで希釈された状態のものとは、ポリアルキレンオキサイドブロックと脂肪族炭化水素とが混合された状態のもの又は分散された状態のものである。すなわち、溶液又は分散体であり、より具体的には、溶液、サスペンジョン（懸濁液）又はエマルジョン（乳濁液）である。
【００２３】
本発明に係る重合粉体の流動性改良方法は、前記パウダー流動環境場がオレフィンの気相連続重合装置の重合反応器であり、重合粉体がポリオレフィンパウダーである場合に特に好適に適用される。
【００２４】
ポリオレフィンパウダーとしては、炭素原子数が２～２０のα-オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；
炭素数が３～２０の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどのオレフィンから選ばれる少なくとも１種の（共）重合体のパウダーが挙げられる。本発明に係る重合粉体の流動性改良方法は、これらの中でも、特にエチレン単独重合体のパウダー又はエチレンと炭素原子数が３～８のα－オレフィンとの共重合体のパウダーの流動性改良に好適である。
【００２５】
本発明における気相連続重合プロセスとしては、後述するような固体触媒を用いて、例えば図１に示すような気相流動床反応装置を用いるプロセスがある。図１に気相流動床反応装置の一例の概略図を示す。
【００２６】
気相流動床反応装置を用いてオレフィンを（共）重合するに際して、固体触媒は、例えば触媒供給ライン１を介して固体粉末状態で流動床反応器３に供給される。ガス状のオレフィンなどは、例えば供給ガスライン９から連続的に供給され、循環ガスブロワー７により、循環ガスライン６を介して流動床反応器３下方から多孔板などのガス分散板４を介して吹き込まれる。これにより、流動床（反応系）５は流動状態に保持される。このような固体触媒が流動状態に保持された流動床５に吹き込まれたオレフィンは、ここで重合反応して、重合粉体〔ポリオレフィンパウダー〕が生成する。生成したポリオレフィンパウダーは、重合体排出ライン１０を介して流動床反応器３から連続的に抜き出される。流動床５を通過した未反応のガス状のオレフィンなどは、流動床反応器３上方に設けられた減速域３ａで減速されて排出ガスライン２から流動床反応器３外に排出され、熱交換器８において重合熱が除去されて循環ガスライン６から再び流動床５に循環される。水素のような分子量調節剤は、気相流動床反応装置の任意の場所、例えば供給ガスライン９から供給することができる。
【００２７】
このような気相流動床反応装置を用いたオレフィンの重合工程に本発明を適用する場合には、ポリアルキレンオキサイドブロックは気相流動床反応装置の任意の場所、例えば流動床反応器、供給ガスライン、循環ガスライン、排出ガスラインに供給することができる。
【００２８】
本発明では、ポリアルキレンオキサイドブロックを気相流動床反応装置に供給する際には、循環ガスライン６を介して、分散板４の下から流動床反応器３内に連続的又は間歇的に供給するか、あるいは分散板４よりも上部から流動床反応器３内に連続的又は間歇的に供給することが好ましく、いずれの場合においても間歇的に供給することがより好ましい。
【００２９】
このようにポリアルキレンオキサイドブロックを流動環境場に供給すれば、使用するポリアルキレンオキサイドブロックの量が極く少量で十分な効果が得られ、非常に効率よく添

加することができる。また添加量の定量性がよく、非常に定量的に添加することが可能となる。

【００３０】

さらに流動環境場の状態を確認しつつ随時添加することができ、ポリアルキレンオキサイドブロックの添加による触媒活性低下などの重合状態への影響を瞬時に判断することが可能となる。また触媒活性の低下や、得られたポリオレフィンポウダーの物性等への影響がほとんどないか又は最小限に抑制することが可能となる。

【００３１】

上記気相連続重合装置で用いられる固体触媒としては、具体的には、例えば周期表第４族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物及び有機アルミニウムオキシ化合物が粒子状担体に担持された担体担持型のメタロセン系触媒、固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなる固体状のチタン系触媒などが挙げられ、これらのうちでは担体担持型のメタロセン系触媒が好ましい。

【００３２】

担体担持型のメタロセン系触媒は、

（Ａ）シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第４族の遷移金属化合物と、

（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物と、

（Ｃ）微粒子状担体とから形成されている。

【００３３】

また、担体担持型のメタロセン系触媒は、予備重合されていてもよく、このような予備重合された担体担持型のメタロセン系触媒（以下、「予備重合メタロセン系触媒」という。）は、

（Ａ）シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第４族の遷移金属化合物と、

（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物と、

（Ｃ）微粒子状担体と、

（Ｄ）予備重合により生成するオレフィン重合体とから形成されている。

【００３４】

以下、まず本発明に係るオレフィン重合用固体触媒及びオレフィン重合用予備重合触媒を形成する各成分について説明する。

（Ａ）遷移金属化合物

（Ａ）シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第４族の遷移金属化合物としては、下記一般式（Ｉ）で表される化合物を例示することができる。

【００３５】

ML_x … （Ｉ）

式中、Ｍは周期表第４族から選ばれる１種の遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム、チタン又はハフニウムである。

【００３６】

ｘは、遷移金属の原子価であり、Ｌの個数を示す。

Ｌは、遷移金属に配位する配位子又は基を示し、少なくとも１個のＬは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のＬは、炭素原子数が１～１２の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO_3R（ただし、Ｒはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素原子数が１～８の炭化水素基）、ハロゲン原子、及び水素原子からなる群より選ばれる１種の基又は原子である。

【００３７】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基、アルキル置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、アルキル置換インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

【００３８】

上記一般式（Ｉ）で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を２個以上含む場合、そのうち２個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【００３９】

（Ａ）遷移金属化合物としては、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を２個有する化合物が好ましく用いられ、Ｍがジルコニウムでありシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を２個有する化合物がより好ましく用いられる。

【００４０】

（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物

（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物として具体的には、従来公知のアルミノキサン及び特開平２-７８６８７号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物が挙げられる。

【００４１】

（Ｃ）微粒子状担体

（Ｃ）微粒子状担体として具体的には、SiO_2、Al_2O_3、ＭｇＯ、ZrO_2、TiO_2、B_2O_3、ＣａＯ、ＺｎＯ、ＢａＯ、ThO_2など、もしくはこれらを含む混合物、例えばSiO_2-ＭｇＯ、SiO_2-Al_2O_3、SiO_2-TiO_2、SiO_2-V_2O_5、SiO_2-Cr_2O_3、SiO_2-TiO_2-ＭｇＯなどの無機担体、又はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体が挙げられる。

【００４２】

このような（Ｃ）微粒子状担体は、平均粒径が、１～３００μｍ、好ましくは１０～２００μｍの範囲にあることが望ましい。

（Ｅ）有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる担体担持型のメタロセン系触媒及び予備重合メタロセン系触媒は、前記（Ａ）遷移金属化合物、（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物、（Ｃ）微粒子状担体を必須成分として含有しているが、必要に応じて（Ｅ）有機アルミニウム化合物を含有していてもよい。

【００４３】

このような（Ｅ）有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式（II）で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

$R^a_nAlX_{3-n}$　…　（II）

（式中、R^aは炭素数１～１２の炭化水素基を示し、Ｘはハロゲン原子又は水素原子を示し、ｎは１～３である。）

このような（Ｅ）有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどが挙げられる。

【００４４】

また（Ｅ）有機アルミニウム化合物として、下記一般式（III）で表される化合物を用いることもできる。

$R^a_nAlY_{3-n}$　…　（III）

（式中、R^aは上記式（II）と同様であり、Ｙは－OR^b基、－$OSiR^c_3$基、－$OAlR^d_2$基、－NR^e_2基、－SiR^f_3基又はＮ（R^g）AlR^h_2基を示し、ｎは１～２であり、R^b、R^c、R^d及びR^hはメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などを示し、R^eは水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などを示し、R^f及びR^gはメチル基、エチル基などを示す。）

担体担持型メタロセン系触媒

本発明で用いられる担体担持型メタロセン系触媒は、前記（Ａ）遷移金属化合物と、前記

（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物と、前記（Ｃ）微粒子状担体とから形成されており、（Ａ）遷移金属化合物と、（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物と、（Ｃ）微粒子状担体とを混合接触させることにより調製することができる。

【００４５】

各成分の接触順序は任意に選ばれるが、好ましくは、（Ａ）遷移金属化合物と、（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物と、（Ｃ）微粒子状担体とを不活性炭化水素溶媒中又はオレフィン媒体中で混合接触させることが選ばれる。なお、各成分を混合接触させる際には、さらに（Ｅ）有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

【００４６】

担体担持型のメタロセン系触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【００４７】

担体担持型のメタロセン系触媒を調製するに際して、（Ａ）遷移金属化合物（遷移金属原子換算）は、（Ｃ）微粒子状担体１ｇ当り、通常０．００１～１．０ミリモル、好ましくは０．００５～０．５ミリモルの量で用いられ、（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物は、通常０．１～１００ミリモル、好ましくは０．５～２０ミリモルの量で用いられる。（Ｅ）有機アルミニウム化合物を用いる場合は、（Ｃ）微粒子状担体１ｇ当り、通常０．００１～１０００ミリモル、好ましくは２～５００ミリモルの量で用いられる。

【００４８】

上記各成分を混合接触させる際の温度は、通常－５０～１５０℃、好ましくは－２０～１２０℃であり、接触時間は１～１０００分間、好ましくは５～６００分間である。

【００４９】

このようにして得られる担体担持型のメタロセン系触媒は、（Ｃ）微粒子状担体１ｇ当たり、（Ａ）遷移金属化合物が遷移金属原子換算で約5×10^{-6}～10^{-3}モル、好ましくは10^{-5}～3×10^{-4}モルの量で担持され、（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物がアルミニウム原子換算で約10^{-3}～10^{-1}モル、好ましくは2×10^{-3}～5×10^{-2}モルの量で担持されていることが望ましい。

【００５０】

予備重合メタロセン系触媒

予備重合メタロセン系触媒は、前記（Ａ）遷移金属化合物と、前記（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物と、前記（Ｃ）微粒子状担体と、（Ｄ）予備重合により生成するオレフィン重合体とから形成されている。

【００５１】

このような予備重合メタロセン系触媒を調製する方法としては、例えば（Ａ）遷移金属化合物と、（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物と、（Ｃ）微粒子状担体とを不活性炭化水素溶媒中又はオレフィン媒体中で混合接触させて得られる固体触媒成分に、少量のオレフィンを予備重合する方法などがある。

【００５２】

なお、固体触媒成分調製時及び／又は予備重合時に（Ｅ）有機アルミニウム化合物を用いることができる。

予備重合メタロセン系触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒としては、前記担体担持型メタロセン系触媒を調製する際に用いられる不活性炭化水素溶媒と同様のものが挙げられる。

【００５３】

予備重合メタロセン系触媒を調製するに際して、（Ａ）遷移金属化合物（遷移金属原子換算）は、（Ｃ）微粒子状担体１ｇ当り、通常０．００１～１．０ミリモル、好ましくは０

．００５～０．５ミリモルの量で用いられ、（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物は、通常０．１～１００ミリモル、好ましくは０．５～２０ミリモルの量で用いられる。（Ｅ）有機アルミニウム化合物を用いる場合は、（Ｃ）微粒子状担体１ｇ当り、通常０．００１～１０００ミリモル、好ましくは０．０１～５００ミリモルの量で用いられる。

【００５４】

上記のようにして得られた予備重合メタロセン系触媒は、（Ｃ）微粒子状担体１ｇ当たり、（Ａ）遷移金属化合物が遷移金属原子換算で約５×１０^{-6}～１０^{-3}モル、好ましくは１０^{-5}～３×１０^{-4}モルの量で担持され、（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物がアルミニウム原子換算で約１０^{-3}～１０^{-1}モル、好ましくは２×１０^{-3}～５×１０^{-2}モルの量で担持され、予備重合により生成するオレフィン重合体（Ｄ）が約０．１～５００ｇ、好ましくは０．３～３００ｇ、特に好ましくは１～１００ｇの量で担持されていることが望ましい。

【００５５】

重合

担体担持型のメタロセン系触媒及び予備重合メタロセン系触媒を用いたオレフィンの重合は、通常気相重合により行われる。重合の際には、さらに（Ｃ）微粒子状担体に担持されていない（Ｂ）有機アルミニウムオキシ化合物及び／又は（Ｅ）有機アルミニウム化合物を用いることができる。

【００５６】

気相重合を実施する際には、オレフィンの重合温度は、通常０～１２０℃、好ましくは２０～１００℃の範囲であることが望ましい。また、重合圧力は、通常、常圧～１００ｋｇ／ｃｍ^2、好ましくは常圧～５０ｋｇ／ｃｍ^{2}の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

【００５７】

担体担持型のメタロセン系触媒及び予備重合メタロセン系触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素数が２～２０のα-オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；

炭素数が３～２０の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどが挙げられる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【００５８】

担体担持型のメタロセン系触媒及び予備重合メタロセン系触媒を用いたオレフィンの気相重合において、パウダー流動環境場にポリアルキレンオキサイドブロックを上記した割合で添加すると、重合粉体の流動性が向上しポリマー塊を生成したり配管等が閉塞することがなく、しかも触媒活性の低下や、得られたポリオレフィンパウダーの物性等への影響がほとんどない。

【００５９】

次に、固体状チタン系触媒について説明する。

本発明で用いられる固体状のチタン系触媒は、

（Ｆ）マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分（以下「チタン触媒成分」という。）と前記（Ｅ）有機アルミニウム化合物とからなる。

【００６０】

（Ｆ）チタン触媒成分

（Ｆ）チタン触媒成分は、マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とし、さらに必要に応じて電子供与体を含有している。

【００６１】

このような（Ｆ）チタン触媒成分は、下記のようなマグネシウム化合物及びチタン化合物、必要に応じて電子供与体を接触させることにより調製することができる。

【００６２】
（Ｆ）チタン触媒成分の調製に用いられるチタン化合物として具体的には、例えば、次式で示される４価のチタン化合物が挙げられる。
$Ti(OR)_g X_{4-n}$
（式中、Ｒは炭化水素基を示し、Ｘはハロゲン原子を示し、ｎは０≦ｎ≦４である）
このようなチタン化合物として、具体的には、
$TiCl_4$、$TiBr_4$、TiI_4などのテトラハロゲン化チタン；
$Ti(OCH_3)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Cl_3$、$Ti(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Br_3$、$Ti(O\text{-}iso\text{-}C_4H_9)Br_3$などのトリハロゲン化アルコキシチタン；
$Ti(OCH_3)_2Cl_2$、$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$、$Ti(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2Cl_2$、$Ti(OC_2H_5)_2Br_2$などのジハロゲン化ジアルコキシチタン；
$Ti(OCH_3)_3Cl$、$Ti(OC_2H_5)_3Cl$、$Ti(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_3Cl$、$Ti(OC_2H_5)_3Br$などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；
$Ti(OCH_3)_4$、$Ti(OC_2H_5)_4$、$Ti(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_4$、$Ti(O\text{-}iso\text{-}C_4H_9)_4$、$Ti(O\text{-}2\text{-}エチルヘキシル)_4$などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。

【００６３】
これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく、さらにテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらチタン化合物は１種単独で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。さらにこれらのチタン化合物は、炭化水素化合物又はハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

【００６４】
チタン触媒成分（Ｆ）の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物及び還元性を有しないマグネシウム化合物が挙げられる。

【００６５】
ここで還元性を有するマグネシウム化合物としては、例えばマグネシウム－炭素結合又はマグネシウム－水素結合を有するマグネシウム化合物が挙げられる。
このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどが挙げられる。これらマグネシウム化合物は、単独で用いることもできるし、後述するような有機金属化合物と錯化合物を形成しているものを用いてもよい。
また、これらマグネシウム化合物は、液体であってもよく、固体であってもよいし、金属マグネシウムと対応する化合物とを反応させることで誘導してもよい。
さらに触媒調製中に上記の方法を用いて金属マグネシウムから誘導することもできる。

【００６６】
還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。

【００６７】

これら還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物又は触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。

【００６８】

還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から誘導するには、例えば還元性を有するマグネシウム化合物を、ハロゲン、ハロゲン含有有機ケイ素化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物などのハロゲン化合物、アルコール、エステル、ケトン、アルデヒドなどの活性な炭素－酸素結合を有する化合物、ポリシロキサン化合物と接触させればよい。

【００６９】

また、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物及び還元性を有しないマグネシウム化合物の外に、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複化合物又は他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、上記の化合物を２種以上組み合わせて用いてもよい。

【００７０】

チタン触媒成分（Ｆ）の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られるチタン触媒成分（Ｆ）中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【００７１】

上述したマグネシウム化合物の中では、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、ハロゲン含有マグネシウム化合物がさらに好ましく、塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが特に好ましい。

【００７２】

チタン触媒成分（Ｆ）の調製には、電子供与体を用いることが好ましく、電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、酸ハライド類、有機酸又は無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物、アンモニア、アミン類、ニトリル類、イソシアネート、含窒素環状化合物、含酸素環状化合物などが挙げられる。より具体的には、

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素原子数が１～１８のアルコール類；

トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数が１～１８のハロゲン含有アルコール類；

フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数が６～２０のフェノール類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素原子数が３～１５のケトン類；

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素原子数が２～１５のアルデヒド類；

ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクト

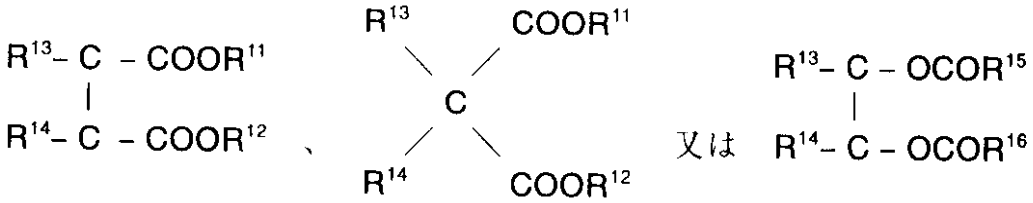
ン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数が２～３０の有機酸エステル類；
アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数が２～１５の酸ハライド類；
メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素原子数が２～２０のエーテル類；
酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類；
メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアミン類；
アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；
無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物；
ピロール、メチルピロール、ジメチルピロールなどのピロール類；
ピロリン；ピロリジン；インドール；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ジメチルピリジン、エチルメチルピリジン、トリメチルピリジン、フェニルピリジン、ベンジルピリジン、塩化ピリジンなどのピリジン類；
ピペリジン類、キノリン類、イソキノリン類などの含窒素環状化合物；
テトラヒドロフラン、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ピノールフラン、メチルフラン、ジメチルフラン、ジフェニルフラン、ベンゾフラン、クマラン、フタラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジテドロピランなどの含酸素環状化合物などが挙げられる。

【００７３】

有機酸エステルとしては、下記一般式で示される骨格を有する多価カルボン酸エステルを特に好ましい例として挙げることができる。

【００７４】

【化１】



【００７５】

上記式中、R^{11}は置換又は非置換の炭化水素基を示し、R^{12}、R^{15}、R^{16}は、水素原子又は置換もしくは非置換の炭化水素基を示し、R^{13}、R^{14}は水素原子又は置換もしくは非置換の炭化水素基を示し、好ましくはその少なくとも一方が置換又は非置換の炭化水素基である。またR^{13}とR^{14}とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基R^{11}～R^{16}が置換されている場合の置換基は、Ｎ、Ｏ、Ｓなどの異原子を含み、例えば、Ｃ－Ｏ－Ｃ、ＣＯＯＲ、ＣＯＯＨ、ＯＨ、SO_3H、－Ｃ－Ｎ－Ｃ－、NH_2 などの基を有する。

【００７６】

このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、
コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、α-メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、β-メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジオクチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル；

1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルなどの脂環族ポリカルボン酸エステル；
フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジn-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジn-オクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル；
3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

【００７７】

また多価カルボン酸エステルの他の例として、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジn-ブチル、セバシン酸ジn-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステルなどが挙げられる。

【００７８】

チタン系触媒成分（Ｆ）の調製には、さらに電子供与体として、下記一般式（II-1）又は（II-3）で表される有機ケイ素化合物、下記一般式（III）で表されるポリエーテル化合物などを用いることもできる。

【００７９】

$R^p_n-Si-(OR^q)_{4-n}$ … （II-1）

（式中、ｎは１、２又は３であり、ｎが１のとき、R^p は２級又は３級の炭化水素基を示し、ｎが２又は３のとき、R^p の少なくとも１つは２級又は３級の炭化水素基を示し、他は炭化水素基を示し、複数のR^p は同一であっても異なっていてもよく、R^q は炭素数１～４の炭化水素基であって、４－ｎが２又は３であるとき、R^q は互いに同一でも異なっていてもよい。）

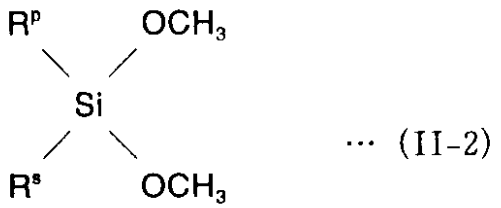
この式（II-1）で示される有機ケイ素化合物において、２級又は３級の炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこれらの基又はＳｉに隣接する炭素が２級又は３級である炭化水素基が挙げられる。

【００８０】

これらのうち、ジメトキシシラン類、特に下記一般式（II-2）で示されるジメトキシシラン類が好ましい。

【００８１】

【化２】



… (II-2)

【００８２】

（式中、R^p 及びR^s は、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、又はＳｉに隣接する炭素が２級炭素又は３級炭素である炭化水素基を示す。）

前記一般式（II-2）で表される有機ケイ素化合物として具体的には、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、ジ（2-メチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ジ（3-メチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ジ-t-アミルジメトキシシランなどが挙げられる。

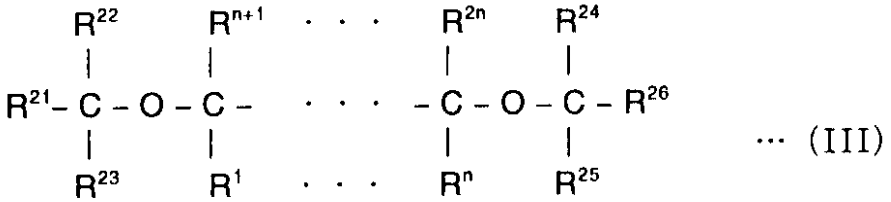
【００８３】
有機ケイ素化合物としては、下記一般式（II-3）で表される有機ケイ素化合物を用いることもできる。
$R_n-Si-(OR')_{4-n}$ … （II-3）
（式中、R及びR'は、アルキル基、アリール基、アルキリデン基などの炭化水素基であり、０＜ｎ＜４である。）
このような一般式（II-3）で示される有機ケイ素化合物として具体的には、ジフェニルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジn-プロピルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【００８４】
さらに前記一般式（II-3）で示される有機ケイ素化合物に類似する化合物として、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、ビニルトリス（β－メトキシエトキシシラン）、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシシロキサンなども挙げられる。

【００８５】
なお前記一般式（II-3）で示される有機ケイ素化合物には、前記一般式（II-1）で示される有機ケイ素化合物が含まれる場合がある。前記有機ケイ素化合物は、１種単独で又は２種以上組合わせて用いることができる。

【００８６】
ポリエーテル化合物としては、例えば下記一般式（III）で示される化合物が挙げられる。

【００８７】
【化３】



… (III)

【００８８】
式中、ｎは２≦ｎ≦１０の整数であり、R^1 ～R^{26}は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素及びケイ素から選択される少なくとも１種の元素を有する置換基を示し、任意のR^1 ～R^{26}、好ましくはR^1 ～R^{2n}は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素原子以外の原子が含まれていてもよい。

【００８９】
上記のようなポリエーテル化合物としては、1,3-ジエーテル類が好ましく用いられ、特に、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス（シクロヘキシルメチル）-1,3-ジメトキシプロパン、9,9-ジメトキシメチルフルオレンが好ましく用いられる。

【００９０】
これらの電子供与体は、１種単独で又は２種以上組み合せて用いられる。
また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物及び電子供与体を接触させる際に、前記のような粒子状担体（Ｃ）を用い、担体担持型のチタン触媒成分（Ｆ）を調製することもできる。

【００９１】
チタン触媒成分（Ｆ）は、上記したようなチタン化合物及びマグネシウム化合物、必要に

応じて電子供与体を接触させることにより製造することができ、公知の方法を含むあらゆる方法により製造することができる。なお上記の成分は、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

【００９２】

これらチタン触媒成分（Ｆ）の具体的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。なお以下に説明するチタン触媒成分（Ｆ）の製造方法では、電子供与体を用いる例について述べるが、この電子供与体は必ずしも用いなくてもよい。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体及び炭化水素溶媒からなる溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、又は析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

(2) マグネシウム化合物と電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物及び好ましくは電子供与体を接触反応させる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物及び／又は有機金属化合物と接触反応させてもよい。

(4) マグネシウム化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機又は有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機又は有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機又は有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。

(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。このとき電子供与体を１回は用いる。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。このとき電子供与体を１回は用いる。

(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。このとき電子供与体を１回は用いる。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物及び電子供与体からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

(10)アルコキシ基含有マグネシウム化合物及び電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11)マグネシウム化合物と、電子供与体と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体及び／又は有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。なお、この方法においては、上記電子供与体を少なくとも一回は用いることが好ましい。

(12)還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

(13)　(12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14)　(11)又は(12)で得られる反応生成物に、電子供与体及びチタン化合物をさらに反応させる方法。

(15)マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体と、チタン化合物とを粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物及び芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、又はマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、又はマグネシウム化合物とチタン化合物を粉砕する工程を含んでもよい。また、粉砕後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機金属化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

(16)マグネシウム化合物を粉砕した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉砕時及び／又は接触・反応時に電子供与体や、反応助剤を用いることが好ましい。

(17)上記(11)～(16)で得られる化合物をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素

で処理する方法。
(18)金属酸化物、有機マグネシウム及びハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体及びチタン化合物と接触させる方法。
(19)有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物及び／又はハロゲン含有炭化水素及び好ましくは電子供与体と反応させる方法。
(20)マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物及び／又は電子供与体とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。
(21)還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属（アルミニウム）複合体を析出させ、次いで、電子供与体及びチタン化合物を反応させる方法。
【００９３】
チタン触媒成分（Ｆ）を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、例えばマグネシウム化合物１モル当り、電子供与体は０．０１～２０モル、好ましくは０．１～１０モルの量で用いられ、チタン化合物は０．０１～１０００モル、好ましくは０．１～２００モルの量で用いられる。
【００９４】
このようにして得られるチタン触媒成分（Ｆ）は、マグネシウム、チタン、ハロゲンを必須成分とし、必要に応じて電子供与体を含有している。
このチタン触媒成分（Ｆ）において、ハロゲン／チタン（原子比）は約２～２００、好ましくは約４～１００であり、前記電子供与体／チタン（モル比）は約０．０１～１００、好ましくは約０．２～１０であり、マグネシウム／チタン（原子比）は約１～１００、好ましくは約２～５０であることが望ましい。
【００９５】
上記のような固体状のチタン系触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、チタン触媒成分（Ｆ）は、反応容積１リットル当り、チタン原子に換算して通常10^{-8}～10^{-3}モル、好ましくは10^{-7}～10^{-4}モルとなるような量で用いられる。有機アルミニウム化合物（Ｅ）は、成分（Ｅ）と、成分（Ｆ）中のチタン原子（Ｔｉ）とのモル比〔（Ｅ）／Ｔｉ〕が、通常０．０１～５０００、好ましくは０．０５～２０００となるような量で用いられる。
【００９６】
固体状のチタン系触媒にはオレフィンが予備重合されていてもよい。予備重合で生成するオレフィン重合体は、チタン触媒成分１ｇ当り、０．１～５００ｇ、好ましくは０．３～３００ｇ、特に好ましくは１～１００ｇの量で担持されていることが望ましい。予備重合は、不活性炭化水素媒体にオレフィン及び上記の触媒成分を加え、温和な条件下に行うことが好ましい。予備重合に用いられる不活性炭化水素溶媒としては、前記担体担持型メタロセン系触媒を調製する際に用いられる不活性炭化水素溶媒と同様のものが挙げられる。
【００９７】
重合
固体状のチタン系触媒を用いたオレフィンの重合は、通常気相重合により行われる。
【００９８】
気相重合を実施する際には、オレフィンの重合温度は、通常０～１２０℃、好ましくは２０～１００℃の範囲であることが望ましい。また、重合圧力は、通常、常圧～１００ｋｇ／ｃｍ^2、好ましくは常圧～５０ｋｇ／ｃｍ^{2}の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。
【００９９】
上記のような固体状のチタン系触媒により重合することができるオレフィンとしては、上述と同様のオレフィンが挙げられる。
固体状のチタン系触媒を用いたオレフィンの気相重合において、パウダー流動環境場にポ

リアルキレンオキサイドブロックを上記した割合で添加すると、重合粉体の流動性が向上しポリマー塊を生成したり配管等が閉塞することがなく、しかも触媒活性の低下や、得られたポリオレフィンパウダーの物性等への影響がほとんどない。

【０１００】

【発明の効果】

本発明によれば、重合粉体が流動性に優れ、重合時にヒートスポットが発生し難く、重合粉体が移動する配管や各種設備等でのデッドスペースにおいても優れた流動性を確保することができ、重合粉体からポリマー塊や、シート状物を生成することがない。また、供給方法に自由度が高く、簡便で経済的な方法で供給することができる。さらに、気相重合中に塊が生成しないために、重合粉体の抜き出しが容易であり、よって生産性が向上する。

【０１０１】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【０１０２】

【実施例１】

流動層型気相重合反応器を用いて、エチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。重合圧力を２０ｋｇ／ｃｍ^2 G、重合温度を８０℃、重合反応器中のエチレン組成を５７モル％とした。触媒としてジルコニウムを用いたメタロセン触媒を使用し、０．５５ｍｍｏｌ／ｈｒで重合反応器中に供給した。循環ガスライン中にポリアルキレンオキサイドブロック（商品名：エパン７２０、第一工業製薬（株）製）を重合体の重量に対して５０ｐｐｍの量で存在するように間歇的に供給した。オレフィンはエチレンを７３Ｎｍ^3／ｈｒ、ヘキセンを１２リットル／ｈｒで供給量を一定とし、８０ｋｇ／ｈｒの割合で重合体を生成した。このときのポリマー密度は０．９２０ｇ／ｃｍ^3、メルトフローレートは４．０ｇ／10分であった。なお、メルトフローレートは、ASTM D1238-65Tに従い、１９０℃、２．１６ｋｇ加重の条件下で測定した。

【０１０３】

この条件で１６時間運転を実施したが、重合器や配管等、全ての箇所にヒートスポットの発生はみられず、安定した重合が実施できた。

【０１０４】

【比較例１】

メタロセン触媒の供給量を０．５０ｍｍｏｌ／ｈｒとし、ポリアルキレンオキサイドブロックを供給しなかったこと以外は実施例１と同様にして、８０ｋｇ／ｈｒの割合で重合体を生成した。この条件で運転した結果、重合器等にヒートスポットが発生し４時間で運転が継続できなくなった。

【０１０５】

【実施例２】

実施例１で用いたのもと同様の重合反応器を用いて、エチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。重合圧力、重合温度、重合反応器中のエチレン組成は実施例１と同様とし、メタロセン触媒を０．５８ｍｍｏｌ／ｈｒで重合反応器中に供給して、８８ｋｇ／ｈｒの割合で重合体を生成した。ポリアルキレンオキサイドブロック（商品名：エパン７２０、第一工業製薬（株）製）は重合体の重量に対して５０ｐｐｍの量で存在するように反応器内に直接、間歇的に供給した。

【０１０６】

この条件で１６時間運転を実施したが、重合器や配管等、全ての箇所にヒートスポットの発生はみられず、安定した重合が実施できた。

【０１０７】

【比較例２】

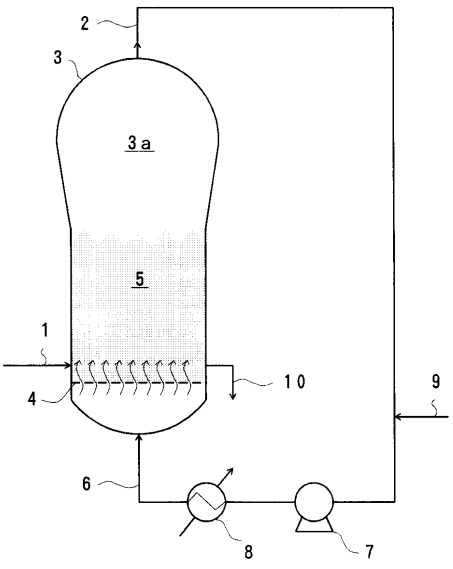
メタロセン触媒の供給量を０．５３ｍｍｏｌ／ｈｒとし、ポリアルキレンオキサイドブロックを供給しなかったこと以外は実施例１と同様にして、８８ｋｇ／ｈｒの割合で重合体

を生成した。この条件で運転した結果、重合器等にヒートスポットが発生し４時間で運転が継続できなくなった。

【図面の簡単な説明】

【図１】　気相流動床反応装置の一例を示す概略図である。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　間明田　　隆　裕
山口県玖珂郡和木町和木六丁目１番２号　三井化学株式会社内
(72)発明者　木　岡　　護
山口県玖珂郡和木町和木六丁目１番２号　三井化学株式会社内

審査官　吉宗　亜弓

(56)参考文献　特開平０７－０７６６０４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１９９９１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２３０６０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１４５６０８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０４５４０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０６９３２（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３１３７１９（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３１３７１５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３１３７１８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08F 6/00- 6/28
C08F 2/00- 2/60
C08F 10/00