

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3922013号

(P3922013)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 4/658 (2006.01)

C O 8 F 4/658

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 1 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-383227 (P2001-383227)
 (22) 出願日 平成13年12月17日(2001.12.17)
 (65) 公開番号 特開2003-183318 (P2003-183318A)
 (43) 公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)
 審査請求日 平成16年11月2日(2004.11.2)

(73) 特許権者 000003300
 東ソー株式会社
 山口県周南市開成町4560番地
 (72) 発明者 曾根 誠
 三重県四日市市別名3丁目5-1
 (72) 発明者 稲富 敬
 三重県四日市市別名3丁目5-8
 (72) 発明者 内藤 豊
 三重県三重郡菰野町大字菰野811-1

審査官 小出 直也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

遷移金属化合物(A)および有機金属化合物(B)からなる触媒の存在下、ポリオレフィンを製造する方法において、
 遷移金属化合物(A)として

(i) 金属マグネシウムと水酸化有機化合物から選ばれた少なくとも1員、またはマグネシウムの酸素含有有機化合物から選ばれた少なくとも1員と、

(ii) 少なくとも1種以上のチタンの酸素含有有機化合物と、

(iii) 少なくとも1種以上の酸素含有有機化合物であるエーテル類とを、含有する均一溶液とし、

(iv) 該均一溶液のマグネシウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が0.5～2.0となる量の少なくとも1種以上のハロゲン化有機アルミニウム化合物を反応させて得られる固体粒子に、

(v) マグネシウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が1.0～2.0となる量の少なくとも1種以上のハロゲン化有機アルミニウム化合物を反応させて得られる固体複合体を用い、

有機金属化合物(B)として有機アルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種以上を用いてなる触媒の存在下に、少なくとも1種のα-オレフィンを重合させることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な触媒系の存在下にオレフィンの重合もしくは共重合を行うことによるポリオレフィンの製造方法に関する。さらに詳しくは、従来公知の方法に比し、優れた品質のポリオレフィンを粉体特性が良好かつ非常に高活性で生産できるポリオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

オレフィンの低圧重合において遷移金属化合物と有機金属化合物からなる触媒系を用いることはすでに知られている。また、高活性型触媒として、無機または有機マグネシウム化合物と遷移金属化合物を成分として含有する触媒系も知られている。

10

【0003】

例えば、特公昭52-15110号公報には、マグネシウム金属と水酸化有機化合物またはマグネシウムなどの酸素含有有機化合物、遷移金属の酸素含有有機化合物、およびアルミニウムハロゲン化合物を反応させて得られる触媒成分(A)と有機金属化合物の触媒成分(B)とからなる活性の高い触媒系が開示されている。

【0004】

しかしながら、これらの触媒系の活性は未だ不十分なものであり、得られる重合体粒子は、平均粒径が小さかったり粒度分布が広がったりして重合体粒子中に含まれる微細粒子の割合が多く、粉体特性の点においても不十分なものであった。

20

【0005】

すなわち、上述のような欠点を有していると、ポリオレフィン中の触媒残渣が多く、着色したり耐候性に劣るなどの問題を生じたり、ポリオレフィンを製造する際に、粉体移送、造粒などの工程で種々のトラブルを引き起こし、時には長期にわたる連続生産が不可能になったりする。また、スラリー重合では重合体スラリーからの粒子分離、粉体乾燥が容易ではなく、気相重合では粉体により製造工程が閉塞したりする。さらに、多段重合法によって重合体を得る場合、重合体粒子の粒度分布が広いと、乾燥以降の添加剤配合段階や輸送段階において粉体の分級が起き易く、粒径毎に物性が異なるため品質に及ぼす悪影響も無視できないときがある。

【0006】

そこで、上記の触媒成分(A)の原料にケイ素化合物を加えて使用することにより、重合体の粒径を大きくすることができることが特公昭62-58367号公報に開示されているが、触媒活性および粒度分布の改善までには至らなかった。

30

【0007】

さらに、本発明者らは特開平7-41513号公報においてマグネシウム・チタンを含む固体成分を調製する際に特定の比率の粒子析出化剤によって得た触媒を用いることでポリオレフィンの粒度分布・粒径の改善を果たすことを見いだしたが、触媒活性・特に残留する重金属成分であるTi残さ量の点では十分に目的を達成することができなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、新規な触媒系の存在下にオレフィンの重合もしくは共重合を行い、低いTi残さの優れた品質のポリオレフィンを高活性で生産し、なおかつ粉体特性を大幅に改善することにある。

40

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記の目的を達成するために鋭意検討を行った結果、特定の成分を持ち、特定の製造方法により得られた固体複合体からなる遷移金属化合物と有機金属化合物とからなる触媒を用いることにより、スラリー重合法および気相重合において、嵩密度、粒度分布、粒径の粉体特性に優れた重合体を得られることを見い出し、本発明を完成させるに至った。

50

【0010】

すなわち、本発明は、遷移金属化合物（A）および有機金属化合物（B）からなる触媒の存在下、ポリオレフィンを製造する方法において、遷移金属化合物（A）として（i）金属マグネシウムと水酸化有機化合物から選ばれた少なくとも1員、またはマグネシウムの酸素含有有機化合物から選ばれた少なくとも1員と、（ii）少なくとも1種以上のチタンの酸素含有有機化合物と、（iii）少なくとも1種以上の酸素含有有機化合物であるエーテル類とを、含有する均一溶液とし、（iv）該均一溶液のマグネシウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が0.5～2.0となる量の少なくとも1種以上のハロゲン化有機アルミニウム化合物を反応させて得られる固体粒子に、（v）マグネシウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が1.0～2.0となる量の少なくとも1種以上のハロゲン化有機アルミニウム化合物を反応させて得られる固体複合体を用い、有機金属化合物（B）として有機アルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種以上を用いてなる触媒の存在下に、少なくとも1種の α -オレフィンを重合させることを特徴とするポリオレフィンの製造方法に関するものである。

10

【0011】

本発明において、遷移金属化合物（A）の調製に用いる反応剤である前記（i）の金属マグネシウム、水酸化有機化合物およびマグネシウムの酸素含有有機化合物としては、以下のものがあげられる。

【0012】

まず、金属マグネシウムとしては各種の形状、すなわち粉末、粒子、箔またはリボンなど、いずれの形状のものも使用できる。

20

【0013】

また、水酸化有機化合物としては、アルコール類、有機シラノール類、フェノール類が適している。

【0014】

アルコール類としては、炭素数1～18の直鎖または分岐鎖状の脂肪族アルコールまたは炭素数3～18の脂環式アルコールが使用できる。例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、*n*-オクタノール、*i*-オクタノール、*n*-ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールなどがあげられる。

30

【0015】

また、有機シラノール類としては、少なくとも1個のヒドロキシル基を有し、かつ、有機基は炭素数1～12の、好ましくは炭素数1～6のアルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基およびアルキルアリール基から選ばれる。例えば、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール、*t*-ブチルジメチルシラノールなどがあげられる。

【0016】

さらに、フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノンなどがあげられる。

40

【0017】

これらの水酸化有機化合物は、単独または2種類以上の混合物として使用される。単独で使用することはもちろん良いが、2種類以上の混合物として使用すると、重合体の粉体特性などに特異な効果を醸し出すことがある。

【0018】

加うるに、金属マグネシウムを使用して本発明で述べる均一溶液を得る場合、反応を促進する目的から、金属マグネシウムと反応したり、付加化合物を生成したりするような物質、例えばヨウ素、塩化第2水銀、ハロゲン化アルキル、有機酸エステルおよび有機酸などのような極性物質を、単独または2種類以上添加することが好ましい。

【0019】

50

次に、マグネシウムの酸素含有有機化合物に属する化合物としては、マグネシウムアルコキシド類、例えば、マグネシウムメチラート、マグネシウムエチラート、マグネシウムイソプロピラート、マグネシウムデカノラート、マグネシウムメトキシエチラートおよびマグネシウムシクロヘキサノラート、マグネシウムアルキルアルコキシド類、例えばマグネシウムエチルエチラート、マグネシウムヒドロアルコキシド類、例えばマグネシウムヒドロキシメチラート、マグネシウムフェノキシド類、例えばマグネシウムフェノラート、マグネシウムナフテノラート、マグネシウムフェナンスレノラートおよびマグネシウムクレゾラート、マグネシウムカルボキシレート類、例えばマグネシウムアセテート、マグネシウムステアレート、マグネシウムベンゾエート、マグネシウムフェニルアセテート、マグネシウムアジペート、マグネシウムセバケート、マグネシウムフタレート、マグネシウムアクリレートおよびマグネシウムオレエート、マグネシウムオキシメート類、例えばマグネシウムブチルオキシメート、マグネシウムジメチルグリオキシメートおよびマグネシウムシクロヘキシルオキシメート、マグネシウムヒドロキサム酸塩類、マグネシウムヒドロキシルアミン塩類、例えばマグネシウムN-エトロソーN-フェニル-ヒドロキシルアミン誘導体、マグネシウムエノラート類、例えばマグネシウムアセチルアセトナート、マグネシウムシラノレート類、例えばマグネシウムトリフェニルシラノレート、マグネシウムと他の金属との錯アルコキシド類、例えば $Mg[Al(OC_2H_5)_4]_2$ があげられる。これらのマグネシウムの酸素含有有機化合物は、単独または2種類以上の混合物として使用される。

10

【0020】

20

前記 (i i) の反応剤であるチタンの酸素含有有機化合物としては、好ましくは一般式 $[TiO_a(OR^1)_b]_m$ で表される化合物が使用される。ただし、該一般式において R^1 は炭素数1~20の、好ましくは炭素数1~10の直鎖または分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基およびアルキルアリール基などの炭化水素基を表わし、aとbとは、 $a \geq 0$ で $b > 0$ でチタンの原子価と相容れるような数を表わし、mは整数を表わす。なかんずく、aが $0 \leq a \leq 1$ で、mが $1 \leq m \leq 6$ であるような酸素含有有機化合物を使用することが望ましい。

【0021】

具体的な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-n-プロポキシド、チタンテトラ-i-プロポキシド、チタンテトラ-n-ブトキシド、ヘキサ-i-プロポキシジチタネートなどがあげられる。いくつかの異なる炭化水素基を有するチタンの酸素含有有機化合物の使用も本発明の範囲に入る。これらのチタンの酸素含有有機化合物は単独または2種類以上の混合物として使用する。

30

【0022】

前記 (i i i) の酸素含有有機化合物としては、エーテル類が用いられる。

【0023】

エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミールエーテル、メチルフェニルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジメトキシプロパン、ジメトキシブタン、ジエトキシエタン、ジエトキシプロパン、ジエトキシブタン、ジメトキシテトラヒドロフラン、ジメチルジメトキシプロパン、ジエチルジメトキシプロパン、ジブチルジメトキシプロパン、エチルブチルジメトキシプロパンおよびポリエチレンメチルエーテルなどがあげられる。

40

【0027】

重合反応中に溶媒への溶出割合が少なく、触媒の経時変化が少ないなどの理由から好ましくは、複数の酸素原子を含有したジエーテル類、ポリエーテル類などである。

【0028】

上記の酸素含有有機化合物は単独で用いてもよく、また2種以上を混合あるいは反応させて使用することもできる。

【0029】

前記 (i v) 、 (v) の反応剤であるハロゲン化有機アルミニウム化合物としては、一般

50

式 $R^5_z A 1 X_{3-z}$ で示されるものが使用される。ただし、該一般式において R^5 は炭素数 1 ～ 20 の、好ましくは炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を表わし、 X はハロゲン原子を表わし、 z は $0 < z < 3$ の数、好ましくは $0 < z \leq 2$ の数を表わす。また、 R^5 は直鎖または分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基およびアルキルアリール基から選ばれることが好ましい。

【0030】

ハロゲン化有機アルミニウム化合物の具体例としては、例えば、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、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジプロピルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、*i*-ブチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロ

10

【0031】

上記ハロゲン化有機アルミニウム化合物は、単独または 2 種類以上の混合物として使用することができる。粉体性状を良くするためには 2 種類以上の混合物を用いることが好ましい。

【0032】

本発明の均一溶液を製造する場合の (i)、(ii) および (iii) の反応順序は、化学反応を生じる限り任意の順序で有り得る。例えば、金属マグネシウムと水酸化有機化合物とチタンの酸素含有有機化合物の混合物に酸素含有有機化合物を加える方法、金属マグネシウム、水酸化有機化合物、チタンの酸素含有有機化合物および酸素含有有機化合物を同時に混合する方法、金属マグネシウム、水酸化有機化合物と酸素含有有機化合物の混合物に、チタンの酸素含有有機化合物を加える方法等があげられる。このような方法により酸素含有有機化合物を含有する均一溶液を得ることができる。

20

【0033】

次いで、この均一溶液にハロゲン化有機アルミニウム化合物 (iv) (v) を加えることで、本発明において用いられる遷移金属化合物 (A) を得ることができる。

【0034】

これらの反応は、液体媒体中で行うことが好ましい。そのため、特にこれらの反応剤自体が操作条件で液状でない場合、または液状反応剤の量が不十分な場合には、不活性有機溶媒の存在下で行うべきである。不活性有機溶媒としては、当該技術分野で通常用いられるものはすべて使用できるが、脂肪族、脂環族もしくは芳香族炭化水素類、またはそれらのハロゲン誘導体、あるいはそれらの混合物があげられ、例えば、イソブタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼンなどが好ましく用いられる。

30

【0035】

本発明で用いる (i)、(ii) および (iii) の使用量は、前記 (i) の金属マグネシウムまたはマグネシウムの酸素含有有機化合物中の Mg のグラム原子と前記 (ii) のチタンの酸素含有有機化合物中の Ti のグラム原子との原子比で、 $0.2 \leq Mg/Ti \leq 100$ 、好ましくは、 $1 \leq Mg/Ti \leq 30$ 、特に好ましくは $4 < Mg/Ti \leq 20$ である。 Mg/Ti が 100 を越えると、触媒調製の際に均一溶液を得ることが困難になったり、重合の際に触媒の活性が低くなるおそれがある。逆に 0.2 より小さすぎても触媒の活性が低くなる傾向があり、製品が着色するなどの問題を生ずることがある。

40

【0036】

前記 (iii) の酸素含有有機化合物中と前記 (i) の金属マグネシウムまたはマグネシウムの酸素含有有機化合物中の Mg のモル比は、 $0.05 \leq Mg/\text{酸素含有有機化合物} \leq 100$ 、好ましくは $0.1 \leq Mg/\text{酸素含有有機化合物} \leq 10$ の範囲になるように使用量を選ぶことが好ましい。 $Mg/\text{酸素含有有機化合物}$ が 100 を越えると粉体特性の改良が十分なされないことがある。逆に 0.05 より小さすぎると触媒の活性が低くなるおそれがある。

50

【0037】

本発明においては、前記 (i v) のハロゲン化有機アルミニウムの種類および使用量が適切に選択され、均一溶液から固体粒子を析出させるにあたり、特に反応初期に生成する結晶核の制御が適宜行なわれる。均一溶液とハロゲン化有機アルミニウム化合物 (i v) および (v) との反応は2段階に分けて行われる。すなわち、前段では結晶核となる固体粒子の析出反応を、後段では前段で析出した結晶核の成長反応を行う。このためには前段と後段で用いるハロゲン化有機アルミニウム化合物 (i v) の種類および使用量をそれぞれの段階に適したものとすることが必要である。より具体的には、前段の反応においては、ハロゲン化有機アルミニウム化合物 (i v) $R^5_z Al X_{3-z}$ の Z は $1 \leq Z \leq 2$ 、Mg に対する使用量 (モル比) は $0.5 \sim 2.0$ 、後段の反応においては各々 $0 < Z < 2$ 、Mg に対する使用量 (モル比) は $1.0 \sim 2.0$ とすることが好ましい。

10

【0038】

各段階の反応条件は特に限定的ではないが、 $-50 \sim 300^\circ C$ 、好ましくは $0 \sim 200^\circ C$ なる範囲の温度で、 $0.5 \sim 50$ 時間、好ましくは $1 \sim 6$ 時間、不活性ガス雰囲気中で常圧または加圧下で行われる。

【0039】

前段と後段の反応は連続して行うことも、分断して前段の反応後に結晶析出を完結させるための熟成反応を実施することもできる。また、前段と後段での反応条件をそれぞれ変化させて行うこともできる。好ましくは前段の反応と後段の反応の間に熟成反応が行われる。

20

【0040】

ここで熟成反応の条件は特に限定的ではないが、 $-50 \sim 300^\circ C$ 、好ましくは $0 \sim 200^\circ C$ なる範囲の温度で、 $0.5 \sim 50$ 時間、好ましくは $1 \sim 6$ 時間、不活性ガス雰囲気中で常圧または加圧下で行われる。

【0041】

かくして得た遷移金属化合物 (A) は、残存する未反応物および副生成物を除去することなく、または濾過や傾斜法により除去してから用いることができる。

【0042】

有機金属化合物 (B) として用いられる有機アルミニウム化合物は、直鎖または分岐鎖状の炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基を有する有機アルミニウム化合物があげられる。具体的には、例えば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、トリ-nブチルアルミニウム、トリ-nデシルアルミニウムなどがあげられる。なかんずく、直鎖または分岐鎖状の炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基を有するトリアルキルアルミニウムの使用が好ましい。

30

【0043】

有機アルミニウム化合物としては、このほか炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基を有するアルキル金属水素化物をあげることができる。このような化合物としては、具体的には、ジイソブチルアルミニウム水素化物などをあげることができる。また、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基を有するアルキル金属ハライド、例えばエチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチ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あるいはアルキル金属アルコキシド、例えばジエチルアルミニウムエトキシドなども使用できる。

40

【0044】

なお、炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基を有するトリアルキルアルミニウムあるいはジアルキルアルミニウム水素化物と炭素数 $4 \sim 20$ のジオレフィンとの反応により得られる有機アルミニウム化合物、例えばイソプレニルアルミニウムのような化合物を使用することもできる。

【0045】

上記の有機金属化合物 (B) は単独で用いてもよく、また2種以上を混合あるいは反応させて使用することもできる。また、分子量、立体規則性制御の目的で電子供与性化合物を用いても良い。

50

【0046】

電子供与性化合物を用いる場合、その化合物としては、有機酸エステル、ケイ素の酸素含有有機化合物、窒素含有有機化合物などが適当である。具体的には、安息香酸エチル、トルイル酸エチル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルアミンなどがあげられる。

【0047】

ここで、遷移金属化合物（A）と有機金属化合物（B）は、不活性有機溶媒中に懸濁した後、予備重合を行い用いることもできる。

【0048】

予備重合は、100℃以下の温度で遷移金属化合物（A）と有機金属化合物（B）の存在 10
下で α -オレフィンと接触させて行う。予備重合させる α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどがあげられる。予備重合に用いる α -オレフィンは、単独または2種類以上用いても良い。

【0049】

予備重合に用いる α -オレフィンの総量は、好ましくは遷移金属化合物（A）1重量部 20
あたり0.001～20重量部以下であり、特に好ましくは0.01～10重量部の範囲である。 α -オレフィンの吸収量が少なすぎると触媒の粒径が十分でなくなる傾向があり、多いと遷移金属化合物（A）が互着することがある。この接触処理は気相中または無溶媒で、あるいは不活性有機溶媒の存在下で行うことができる。不活性有機溶媒の存在下で行う場合、該有機溶媒は、遷移金属化合物（A）の製造に用いたものと同様なものが用いられる。

【0050】

接触条件は特に限定されないが、酸素、水分などが実質的にない状態で行う必要がある。一般的に、この接触処理は-50～100℃、好ましくは0～50℃の温度範囲で、常圧下または加圧下にて実施することができ、気相中で処理する場合には流動状況下で、液相中で処理する場合には攪拌下で、十分接触させることが好ましい。

【0051】

遷移金属化合物（A）の使用量は特に限定されないが、好ましくは溶媒1l当たりあるいは反応器1l当たり0.1～500gなる量で使用される。有機金属化合物（B）の使用 30
量は遷移金属化合物（A）のTi1モル当たり0.1～200モル、電子供与性化合物を使用する場合のその使用量は有機金属化合物（B）1モル当たり0.1～10モルの範囲から選ばれる。

【0052】

予備重合後は、得られた遷移金属化合物（A）を含む成分を不活性有機溶媒で洗浄しても、あるいは洗浄を省略してもよい。

【0053】

かくして得た予備重合後の遷移金属化合物（A）を含む成分は、そのまま懸濁状態で重合に供することができるが、場合によっては溶媒から分離してもよく、さらには常圧あるいは減圧下で加熱して溶媒を除去し、乾燥した状態で使用することもできる。 40

【0054】

本発明によるオレフィンの重合は、いわゆるチーグラー法の一般的な反応条件で行うことができる。すなわち、連続式またはバッチ式で20～110℃の温度で重合を行う。重合圧としては特に限定はないが、加圧下、特に0.15～5MPaの使用が適している。重合を不活性溶媒の存在下に行う場合には、不活性溶媒としては、通常使用されているいかなるものも使用しうる。特に炭素数3～20のアルカンまたはシクロアルカン、例えばプロパン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどが適している。

【0055】

重合を気相中で行う場合は、重合工程において使用する反応器としては、流動床型重合器、攪拌槽型重合器など当該技術分野で通常用いられるものであれば適宜使用することがで 50

きる。流動床型重合器を用いる場合は、ガス状のオレフィンおよび／または不活性ガスを該系に吹き込むことにより、該反応系を流動状態に保ちながら行われる。攪拌槽型重合器を用いる場合、攪拌機としては、イカリ型攪拌機、スクリー型攪拌機、リボン型攪拌機など種々の型の攪拌機を用いることができる。

【0056】

本発明の重合は、 α -オレフィンの単独重合のみならず、2種以上の α -オレフィンの共重合も含む。重合に用いる α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンなどがあげられる。また、重合体中に二重結合を導入するために、 α -オレフィンとブタジエン、イソプレンなどのジエン類との混合物を使用して共重合を行うこともできる。共重合に用いる α -オレフィンの使用量は、目的重合体の密度に合わせて選ぶことが必要である。本発明による重合体の密度は、 $0.890 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ の範囲で製造が可能である。

10

【0057】

本発明の重合操作は、通常の一つの重合条件で行う1段重合のみならず、複数の重合条件で行う多段階重合において行うことができる。

【0058】

本発明の実施にあたり、成分(A)の遷移金属化合物の使用量は、溶媒1 l当たり、または反応器1 l当たり、チタン原子 $0.001 \sim 2.5$ ミリモルに相当する量で使用する事が好ましく、条件により一層高い濃度で使用する事もできる。

【0059】

成分(B)の有機金属化合物は、溶媒1 l当たり、または反応器1 l当たり、 $0.02 \sim 50$ ミリモル、好ましくは $0.2 \sim 5$ ミリモルの濃度で使用する。

20

【0060】

本発明において生成重合体の分子量は、公知の手段、すなわち適当量の水素を反応系内に存在させるなどの方法により調節することができる。

【0061】

【発明の効果】

本発明の効果は、第1に、オレフィンの重合および共重合において、任意の重合方法で高い生産性で製造可能となることである。すなわち、スラリー重合法および気相重合法において、高密度から低密度までのポリオレフィンを高い触媒活性で、しかも嵩密度が高く、粒度分布が狭く、粒径が大きいという良好なポリオレフィン粒子を製造することができる。そのため、重合工程においては、重合装置内での付着物の生成が阻止され、また、移送工程においては、サイロ内でブリッジなどの発生がなく、移送上のトラブルが解消され、さらに、造粒もきわめて円滑に行われる。また、重合体の粒度分布が狭いと、特に多段重合法によって、より分子量分布の広い重合体を得る場合に粒子の分級が起きにくく、均質な粒子が得られるので、成形物中にブツやムラ等が生じない。

30

【0062】

本発明の第2の効果は、粉体特性を損なうことなく触媒活性が高いこと、すなわち、成分(A)の遷移金属化合物の単位重量あたりに得られる重合体の重量が著しく多いことである。したがって、重合体中の重金属残留分、特にこの場合Ti残さが著しく少なく、重合体から特別の手段を講じて触媒残さを除去する必要がなく、かつ重合体の成型時の劣化や着色などの問題を避けることができる。

40

【0063】

【実施例】

以下に本発明を実施例により示すが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0064】

なお、実施例および比較例において、HLM I/M Iは高負荷メルトインデックス(HLM I, ASTM D-1238条件Fによる)とメルトインデックス(M I, ASTM D-1238条件Eによる)との比であり、分子量分布の尺度である。HLM I/M I値が小

50

さいと分子量分布が狭いと考えられる。

【0065】

活性は、遷移金属化合物（A）の固体複合体1g当たりの重合体生成量（g）を表わす。重合体粒子の粒径分布の広狭は、重合体粒子を篩によって分級した結果を確率対数紙にプロットし、近似した直線より公知の方法で幾何標準偏差を求め、その常用対数（以下、 σ という）で表わした。平均粒径は、前記の近似直線の重量積算値50%に対応する粒径を読み取った値である。粒径が105 μ 以下の微細粒子の割合を微細粒子含量という。また、ポリマー中のチタン残さは、蛍光X線測定法により求めた。

【0066】

実施例1

10

〔遷移金属化合物（A）の調製〕

攪拌装置を備えた1lのガラスフラスコに、金属マグネシウム粉末30.0g（1.23モル）およびチタンのテトラブトキシド42.0g（0.123モル）を入れ、ヨウ素1.5gを溶解したn-ブタノール100.6g（1.36モル）と2-エチルーヘキサノール176.9g（1.36モル）を90℃で2時間かけて加え、さらに発生する水素ガスを排除しながら窒素シール下で140℃で2時間攪拌した。これにヘキサン2100mlを加えて、均一溶液を得た。

【0067】

この均一溶液61.9g（Mgとして0.042モル相当）を別途用意した500mlガラスフラスコに入れ、2,2-ジメトキシプロパン0.88g（0.008モル）を加え、60℃で1時間攪拌を行った。ここで得られた均一溶液を45℃に冷却し、i-ブチルアルミニウムジクロライド0.02モルを含むヘキサン溶液8mlを加え、70℃で1時間攪拌し、白色～山吹色の固体が析出するのを確認した。次いで、i-ブチルアルミニウムジクロライド0.11モルを含むヘキサン溶液40mlを加え、70℃で1時間攪拌を行った。生成物にヘキサンを加え、傾斜法で7回洗浄を行った。かくして、ヘキサンに懸濁した遷移金属化合物（A）を得た。その一部を採取し、上澄液を除去して窒素雰囲気下で乾燥し、元素分析したところ、Tiは3.3重量%であった。

20

【0068】

〔エチレンの重合〕

内容積2lのステンレススチール製電磁攪拌式オートクレーブ内を十分窒素で置換し、ヘキサン1.2lを仕込み、内温を80℃に調節した。その後、成分（B）としてトリ-*i*-ブチルアルミニウム0.23g（1.2mmol）および前記で得た成分（A）10mgを含有するスラリーを順次添加した。オートクレーブ内圧を0.1MPaに調節した後、水素を0.4MPa加え、次いでオートクレーブ内圧が1.1MPaになるように、連続的にエチレンを加えながら1.5時間重合を行った。重合終了後冷却し、未反応ガスを追い出してポリエチレンを取り出し、濾過により溶媒から分離して乾燥した。

30

【0069】

その結果、メルトインデックス（MI）は1.2g/10分、HLM I/MIは41、嵩密度は0.39g/cm³のポリエチレン350gが得られた。遷移金属化合物1g当たりの生成量（以下、触媒活性という）は35000g/gに相当し、ポリエチレン中のチタン残量は1ppm以下であった。また、平均粒径は400 μ であり、粒径が105 μ 以下の微細粒子の割合（以下、微細粒子含量という）は2重量%、 σ は0.12であった。

40

【0070】

実施例2-5

実施例1の酸素含有有機化合物の種類を替え、他は実施例1と同様の操作で調製した成分（A）を用いて重合した結果を表1に示す。

【0071】

比較例1

酸素含有有機化合物を用いなかった以外、実施例1と同様の方法で調製した成分（A）を用いて重合した結果を表1に示す。触媒活性は23000g/gに相当し、ポリエチレン

50

中のチタン残量は1.3 ppmであった。嵩密度が 0.21 g/cm^3 と低く、平均粒径が 240μ と細かく、微細粒子含量は15重量%と多く、 σ は0.16と不揃いな粒子形状のポリマーが得られた。

【0072】

比較例2

酸素含有有機化合物に1,3-ジメトキシプロパンを用い、i-ブチルアルミニウムジクロライドをMg当たり3当量を一時に均一溶液に加えた以外、実施例1と同様の方法で調製した成分(A)を用いた重合の結果を表1に示す。触媒活性は 21000 g/g に相当し、ポリエチレン中のチタン残量は1.4 ppmであった。嵩密度が 0.22 g/cm^3 と低く、平均粒径が 180μ と細かく、微細粒子含量は17重量%と多く、 σ は0.24と不揃いな粒子形状のポリマーが得られた。

10

【0073】

【表1】

	Ti/Mg 酸素含有有機化合物		量		前段		後段		触媒活性		Ti残さ		MI		HLMl		嵩密度		微細粒子		平均粒径		σ		Wax	
	M/M	Al/Mg	M/M	M/M	Al/Mg	M/M	Al/Mg	M/M	gPE/g	ppm	g/10min	/MI	g/cm3	wt%	μ											
実施例1	0.10	2,2-ジメチルプロパン	0.2	0.5	2.5	2.5	35000	1.0以下	1.2	41	0.39	2	400	0.12	3.7											
実施例2	0.10	7-トリメチルプロパン	0.2	0.5	2.5	2.5	32000	1.0以下	1.2	31	0.35	3	390	0.11	3.0											
実施例3	0.10	1,2-ジメチルプロパン	0.2	0.5	2.5	2.5	32000	1.0以下	0.6	32	0.40	7	820	0.10	4.1											
実施例4	0.10	ジオキサン	0.2	0.5	2.5	2.5	32000	1.0以下	0.8	33	0.39	7	450	0.12	5.2											
実施例5	0.10	1,3-ジメチルプロパン	0.2	0.5	2.5	2.5	49000	1.0以下	0.6	31	0.39	2	1390	0.12	3.0											
比較例1	0.10	なし	0.0	0.5	2.5	2.5	23000	1.3	0.5	45	0.21	15	240	0.16	8.0											
比較例2	0.10	1,3-ジメチルプロパン	0.2	3.0	0.0	0.0	21000	1.4	0.4	27	0.22	17	180	0.24	6.2											

実施例 6

〔エチレンー1ーブテンの共重合〕

内容積 2 l のステンレススチール製電磁攪拌式オートクレーブ内を十分窒素で置換し、ヘキサシ 2 l を仕込み、内温を 80℃ に調節した。その後、成分 (B) としてトリ ー i

10

20

30

40

50

ーブチルアルミニウム 0.23 g (1.2 ミリモル) および実施例 1 で得た成分 (A) 10 mg を含有するスラリーを順次添加した。オートクレーブ内圧を 0.1 MPa に調節した後、水素を 2.5 kg/cm² 加え、1-ブテン/エチレン比が 2.0 g/g となるよう 1-ブテンを 32 g 加え、オートクレーブ内圧が 0.95 MPa になるように、連続的にエチレンを加えながら 1.5 時間重合を行った。重合終了後冷却し、未反応ガスを追い出してポリマーを取り出し、濾過により溶媒から分離して乾燥した。

【0074】

その結果、メルトインデックス (MI) は 1.6 g/10 分、HLM I/MI は 32、嵩密度は 0.32 g/cm³ のポリエチレン 320 g が得られた。触媒活性は 33000 g/g に相当し、ポリマー中のチタン残量は 1 ppm 以下であった。また、溶媒に溶解した成分 (以下、wax 発生量という) は 8 g/Kg PE、密度は 0.936 g/cm³ であった。

10

【0075】

実施例 7

実施例 2 で調製した遷移金属化合物 (A) を用いて、実施例 6 と同様に重合した結果を表 2 に示す。

【0076】

実施例 8

実施例 3 で調製した遷移金属化合物 (A) を用いて、実施例 6 と同様に重合した結果を表 2 に示す。

20

【0077】

実施例 9

実施例 4 で調製した遷移金属化合物 (A) を用いて、実施例 6 と同様に重合した結果を表 2 に示す。

【0078】

実施例 10

実施例 5 で調製した遷移金属化合物 (A) を用いて、実施例 6 と同様に重合した結果を表 2 に示す。

【0079】

比較例 3

酸素含有有機化合物を用いなかった比較例 1 の成分 (A) を用いて、実施例 6 と同様に重合した結果を表 2 に示す。触媒活性は 18000 g/g に相当し、ポリマー中のチタン残量は 1.7 ppm であった。嵩密度が 0.22 g/cm³ と低く、wax 発生量 75 g/Kg PE と多く、溶媒とポリマーの分離が困難なベトツキ感のあるポリマーが得られた。

30

【0080】

比較例 4

比較例 2 で調製した成分 (A) を用い、実施例 6 と同様に重合した結果を表 2 に示す。触媒活性は 13000 g/g に相当し、ポリマー中のチタン残量は 2.3 ppm であった。嵩密度が 0.24 g/cm³ と低く、wax 発生量 64 g/Kg PE と多く、溶媒とポリマーの分離が困難なベトツキ感のあるポリマーが得られた。

40

【0081】

【表 2】

	Ti/Mg M/M	酸素含有有機化合物 M/M	前段 Al/Mg M/M	後段 Al/Mg M/M	1-ブテン エチレン比 g/g	触媒活性 gPE/g ppm	Ti残さ g/10min	MI /MI	HLMI g/cm ³	Wax 発生量 g/KgPE	密度 g/cm ³
実施例6	0.10	2,2-ジメチルプロパン	0.5	2.5	2	33000	1.0以下	32	0.32	8	0.936
実施例7	0.10	テトラメチルプロパン	0.5	2.5	2	32000	1.0以下	27	0.32	6	0.937
実施例8	0.10	1,2-ジメチルプロパン	0.5	2.5	2	36000	1.0以下	30	0.39	10	0.932
実施例9	0.10	シオキサン	0.5	2.5	2	36000	1.0以下	27	0.30	9	0.937
実施例10	0.10	1,3-ジメチルプロパン	0.5	2.5	2	42000	1.0以下	31	0.36	6	0.933
比較例3	0.10	なし	0.5	2.5	2	18000	1.7	36	0.22	75	0.936
比較例4	0.10	1,3-ジメチルプロパン	3.0	0.0	2	13000	2.3	26	0.24	64	0.935

実施例 1 1

〔プロピレンによる予備重合〕

実施例 3 で得られた成分 (A) 5.88 g を 400 ml のヘキサンに懸濁し、トリエチル
アルミニウム 3.69 g を添加した。続いて 30℃ で圧力を 0.1 MPa に保ちながらプ

10

20

30

40

50

ロピレンを供給し、58.8 gを反応させて、遷移金属化合物（A）をプロピレンにて予備重合した。

【0082】

〔エチレンの重合〕

内容積2 lのステンレススチール製電磁攪拌式オートクレーブ内を十分窒素で置換し、食塩200 gを仕込み、内温を80℃に調節した。その後、成分（B）としてトリイブチルアルミニウム 0.23 g（1.2ミリモル）および実施例3で得た成分（A）を予備重合して得られた固体成分100 mg（成分（A）を10 mg含有）を含有するスラリーを順次添加した。オートクレーブ内圧を0.1 MPaに調節した後、水素を0.4 MPa加え、次いでオートクレーブ内圧が1.1 MPaになるように、連続的にエチレンを加えながら1.5時間重合を行った。重合終了後冷却し、未反応ガスを追い出してポリエチレンを取り出し、濾過により溶媒から分離して乾燥した。

10

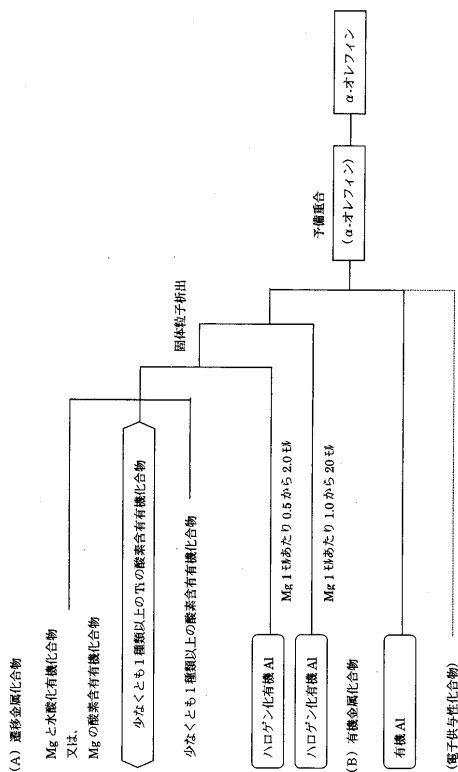
【0083】

その結果、メルトインデックス（MI）は0.3 g/10分、HLM I/MIは31、嵩密度は0.42 g/cm³のポリエチレン360 gが得られた。触媒活性は36000 g/gに相当し、ポリエチレン中のチタン残量は1 ppm以下であった。また、平均粒径は752 μであり、微細粒子含量は0.5重量%、σは0.12であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明における触媒の調製図である。

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04-309505 (JP, A)
特開平05-310824 (JP, A)
特開平07-041513 (JP, A)
特開昭63-118303 (JP, A)
特開昭63-003007 (JP, A)