

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-145353

(P2017-145353A)

(43) 公開日 平成29年8月24日(2017.8.24)

(51) Int.Cl.

C O 8 F 210/02 (2006.01)

C O 8 F 4/6592 (2006.01)

F I

C O 8 F 210/02

C O 8 F 4/6592

テーマコード (参考)

4 J 1 0 0

4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2016-29430 (P2016-29430)

(22) 出願日 平成28年2月19日 (2016.2.19)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都港区東新橋一丁目5番2号

(71) 出願人 505130112

株式会社プライムポリマー

東京都港区東新橋一丁目5番2号

(74) 代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(74) 代理人 100181607

弁理士 三原 史子

(72) 発明者 原田 恭行

千葉県袖ヶ浦市長湊580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

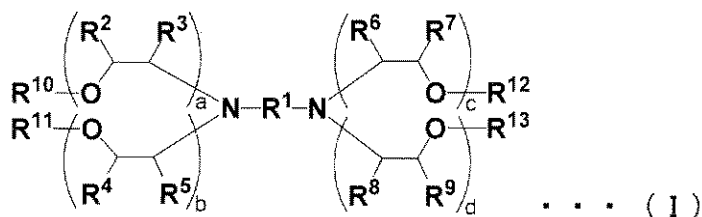
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】オレフィン系重合体を高活性で製造でき且つ重合器内部の汚れを効果的に防止できるオレフィン重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】(A)オレフィン重合用固体状触媒成分および(B)下記一般式(I)のジアミン化合物の存在下、エチレンおよび炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンよりなる群から選ばれるオレフィンを重合器内で(共)重合するオレフィン重合体の製造方法。

【化1】



(式(I)中、 $R^1$ =C1以上10以下の炭化水素基、 $R^2 \sim R^9$ =水素原子、C1以上18以下の炭化水素基または酸素含有炭化水素基、 $R^{10} \sim R^{13}$ =水素原子、炭化水素基または酸素含有炭化水素基、 $a \sim d=0$ 以上の整数、 $a+b+c+d=1$ 以上)

【選択図】なし

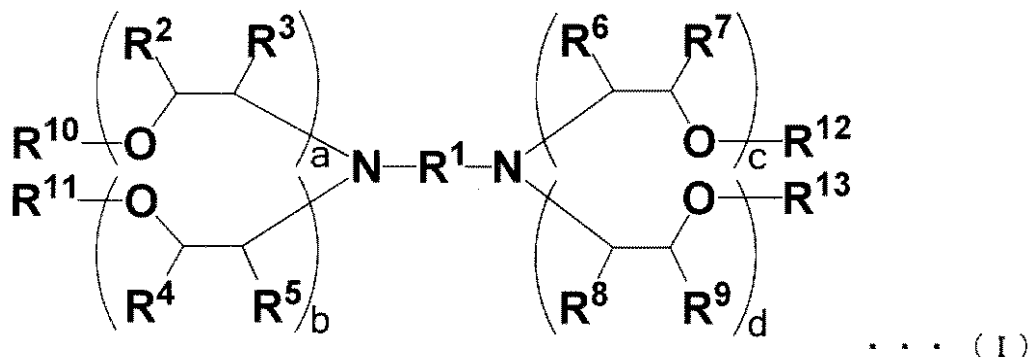
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) オレフィン重合用固体状触媒成分、および、  
 (B) 下記一般式 (I) で表されるジアミン化合物  
 の存在下、

エチレンおよび炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$  - オレフィンよりなる群から選ばれる一種以上のオレフィンを、重合器内で (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。

## 【化 1】



10

(式 (I) 中、 $R^1$  は炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基であり、 $R^2 \sim R^9$  はそれぞれ水素原子、炭素数 1 以上 18 以下の炭化水素基または酸素含有炭化水素基であり、互いに同一でも異なってもよく、 $R^{10} \sim R^{13}$  は水素原子、炭化水素基または酸素含有炭化水素基であり、互いに同一でも異なってもよく、 $a, b, c, d$  はそれぞれ 0 以上の整数であり、互いに同一でも異なってもよく、 $a + b + c + d$  は 1 以上である。)

20

## 【請求項 2】

一般式 (I) において、 $R^1$  が炭素数 2 または 3 の炭化水素基である請求項 1 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

## 【請求項 3】

一般式 (I) において、 $R^2 \sim R^9$  が水素原子または炭素数 1 以上 18 以下の炭化水素基である請求項 1 または 2 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

30

## 【請求項 4】

成分 (B) をオレフィン重合体収量に対して 0.1 ppm 以上 500 ppm 以下の量を供給する請求項 1 から 3 の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

## 【請求項 5】

オレフィンが、エチレン単独またはエチレンと炭素数 3 以上 20 以下の  $\alpha$  - オレフィンである請求項 1 から 4 の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

## 【請求項 6】

オレフィン (共) 重合を、懸濁液中または気相中で行う請求項 1 から 5 の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

40

## 【請求項 7】

成分 (A) が、

(A - 1) 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、

(A - 2) (a) 有機金属化合物、

(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(c) (A - 1) と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と、

(A - 3) 粒子状担体と

からなる請求項 1 から 6 の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、オレフィン系重合体を高活性で製造できると共に、重合器壁や攪拌翼等の重合器内部の汚れを効果的に防止することができ、長期的に安定して運転することができるオレフィン重合体の製造方法に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

石油蒸留精製プラントやポリオレフィン製造プラント等の化学装置においては、ファウリングによりプラントの熱交換能力が落ちたり、配管が閉塞したりする等の問題が発生し、その結果製造運転が不安定となり、最悪の場合は運転停止に陥ることがある。具体的には、例えば重合器内でポリマー塊やシート状物が発生したり、攪拌羽根や重合器壁にポリマーが付着する現象が知られている。

10

## 【 0 0 0 3 】

これらの課題を解決する方法として、例えば特許文献 1 および 2 には重合器内に界面活性剤を添加する方法が開示され、特許文献 3 にはオレフィンを予備重合させた固体触媒に界面活性剤を担持した触媒を重合に用いる方法が開示されている。しかし、これら方法には重合触媒の活性が低下し、触媒コストが増加するという問題があった。そこで近年、重合活性を向上させ、かつファウリング等の諸問題の発生を低減する為の方法が提案されている（特許文献 4 ～ 7）。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

20

## 【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 3 1 3 7 1 7 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 0 - 3 2 7 7 0 7 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 0 - 2 9 7 1 1 4 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 4 - 2 7 7 6 7 7 号 公 報

【 特許文献 5 】 国際公開第 2 0 1 0 / 1 1 4 0 6 9 号

【 特許文献 6 】 国際公開第 2 0 1 0 / 1 2 3 0 3 3 号

【 特許文献 7 】 特表 2 0 1 2 - 5 1 4 6 8 5 号 公 報

【 特許文献 8 】 特表 2 0 1 5 - 5 2 6 5 8 3 号 公 報

## 【 発明の概要 】

30

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明者らが検討したところ、特許文献 4 ～ 7 で提案される方法では、特に生産速度を高めたり大規模な生産等、比較的過酷な条件においてはファウリングの抑制が不十分な場合があるという知見に至った。そして本発明者らがさらに検討を行った結果、この原因は、ファウリング抑制のために導入する化合物が複数種である場合には混合比もしくは供給量比が安定しにくいこと、また固体状ならびに懸濁状である場合には供給の安定性もしくは重合器内での分散性が低下することがあるためではないかという考えに至った。実際、特許文献 8 には供給の不安定性について開示されている。

## 【 0 0 0 6 】

40

本発明は上記のような従来技術の新たな課題に鑑みてなされたものである。すなわち本発明の目的は、オレフィン系重合体を高活性で製造できると共に、重合器壁や攪拌翼等の重合器内部の汚れを効果的に防止することができ、長期的に安定して運転することができるオレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、以下の事項により特定される。

## 【 0 0 0 8 】

[ 1 ] ( A ) オレフィン重合用固体状触媒成分、および、

( B ) 下記一般式 ( I ) で表されるジアミン化合物

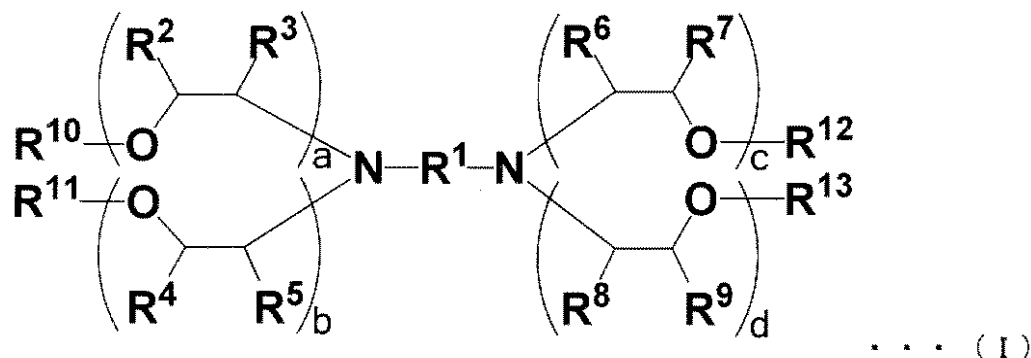
50

の存在下、

エチレンおよび炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$  - オレフィンよりなる群から選ばれる一種以上のオレフィンを、重合器内で (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。

【0009】

【化1】



【0010】

(式 (I) 中、 $R^1$  は炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基であり、 $R^2 \sim R^9$  はそれぞれ水素原子、炭素数 1 以上 18 以下の炭化水素基または酸素含有炭化水素基であり、互いに同一でも異なってもよく、 $R^{10} \sim R^{13}$  は水素原子、炭素数 1 以上 32 以下の炭化水素基または酸素含有炭化水素基であり、互いに同一でも異なってもよく、 $a, b, c, d$  はそれぞれ 0 以上の整数であり、互いに同一でも異なってもよく、 $a + b + c + d$  は 1 以上である。)

20

【0011】

[2] 一般式 (I) において、 $R^1$  が炭素数 2 または 3 の炭化水素基である [1] に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[3] 一般式 (I) において、 $R^2 \sim R^9$  が水素原子または炭素数 1 以上 18 以下の炭化水素基である [1] または [2] に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[4] 成分 (B) をオレフィン重合体収量に対して 0.1 ppm 以上 500 ppm 以下の量を供給する請求項 [1] から [3] の何れか一つに記載のオレフィン重合体の製造方法

30

[5] オレフィンが、エチレン単独またはエチレンと炭素数 3 以上 20 以下の  $\alpha$  - オレフィンである [1] から [4] の何れか一つに記載のオレフィン重合体の製造方法。

[6] オレフィン (共) 重合を、懸濁液中または気相中で行う [1] から [5] の何れか一つに記載のオレフィン重合体の製造方法。

[7]

成分 (A) が、

(A-1) 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、

(A-2) (a) 有機金属化合物、

(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(c) (A-1) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と、

40

(A-3) 微粒子状担体と

からなる [1] から [6] の何れか一つに記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、オレフィンの重合活性低下を少なくし、生産速度を低下させることなく、効果的に重合器内部での流動性を確保して、重合器壁や攪拌翼へのポリマー付着等を防止できるので、長期にわたって高活性での安定運転が可能となり、かつ粒子性状に優れたオレフィン重合体を製造することができる。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

## [オレフィン重合用固体状触媒成分(A)]

本発明に用いるオレフィン重合用固体状触媒成分(A)としては、例えば周期表第3族ないし第12族から選ばれる遷移金属の化合物を含む固体状の触媒成分が好ましい。その具体例としては、周期表第4～6族遷移金属化合物が粒子状担体に担持された担体担持型の遷移金属錯体系触媒成分、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成分、三酸化クロムに酸化し得る任意のクロム化合物をシリカ等の無機酸化物固体に担持させたフィリップス触媒成分が挙げられる。

## 【0014】

中でも、担体担持型の遷移金属錯体系触媒成分に属する担体担持型のメタロセン系触媒成分が好ましく、以下の各成分(A-1)～(A-3)からなる担体担持型のメタロセン系触媒成分がより好ましい。

(A-1) 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、

(A-2) (a) 有機金属化合物、

(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(c) (A-1)と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と、

(A-3) 微粒子状担体

## 【0015】

担体担持型の遷移金属錯体系触媒成分に用いる周期表第4～6族遷移金属化合物は、公知のオレフィン重合能を有する周期表第4～6族遷移金属化合物であれば良く、例えば、周期表4～6族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物を使用できる。特に、周期表4族の遷移金属化合物が好ましい。具体例としては、四塩化チタン、ジメチルチタニウムジクロライド、テトラベンジルチタン、テトラベンジルジルコニウム、テトラブトキシチタンが挙げられる。さらに重合活性等の観点から、非架橋性または架橋性メタロセン化合物が特に好ましい。メタロセン化合物は、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であり、例えば下記一般式(II)で表される。

## 【0016】



(式(II)中、Mは周期表第4族の遷移金属(具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウム)であり、Lは遷移金属に配位する配位子(基)であり、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、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは炭素数が1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-SO_3R$ (Rはハロゲン等の置換基を有していてもよい炭素数1～8の炭化水素基)または水素原子であり、xは遷移金属の原子価でありLの個数を示す。)

## 【0017】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子の具体例としては、シクロペンタジエニル基；メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基等のアルキル置換シクロペンタジエニル基；インデニル基；4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基；フルオレニル基が挙げられる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基等の置換基を有してもよい。

## 【0018】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、アルキル置換シクロペンタジエニ

10

20

30

40

50

ル基が特に好ましい。一般式 ( I 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基を 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基は、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等のアルキリデン基；シリレン基；ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基等を介して結合されていてもよい。また、2 個以上のシクロペンタジエニル骨格を有する基は、同一であることが好ましい。

#### 【 0 0 1 9 】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子である炭素数が 1 ~ 1 2 の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、ネオフィル基等のアラルキル基が挙げられる。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。アリーロキシ基の具体例としては、フェノキシ基が挙げられる。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。 $-SO_3R$  の具体例としては、p - トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基が挙げられる。

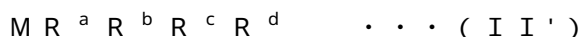
10

#### 【 0 0 2 0 】

一般式 ( I I ) で表される化合物は、例えば遷移金属の原子価が 4 である場合、より具体的には下記一般式 ( I I ' ) で表される。

20

#### 【 0 0 2 1 】



( 式 ( I I ' ) 中、M はジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、 $R^a$  はシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、 $R^b$ 、 $R^c$  および  $R^d$  は互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-SO_3R$  (  $R$  はハロゲン等の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基 ) または水素原子である ) 。

#### 【 0 0 2 2 】

特に成分 ( A - 1 ) としては、一般式 ( I I ' ) において  $R^b$ 、 $R^c$  および  $R^d$  のうち 1 個がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物が好ましい。例えば  $R^a$  と  $R^b$  がシクロペンタジエニル骨格を有する基である場合、これらシクロペンタジエニル骨格を有する基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルキリデン基、シリレン基、置換シリレン基等を介して結合されていてもよい。なお、この場合の  $R^c$  および  $R^d$  は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-SO_3R$  または水素原子である。

30

#### 【 0 0 2 3 】

以下に、M がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス ( インデニル ) ジルコニウムジクロリド、ビス ( インデニル ) ジルコニウムジプロミド、ビス ( インデニル ) ジルコニウムビス ( p - トルエンスルホナト )、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リド、ビス ( フルオレニル ) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス ( インデニル ) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス ( インデニル ) ジルコニウムジプロミド、エチレンビス ( インデニル ) ジメチルジルコニウム、エチレンビス ( インデニル ) ジフェニルジルコニウム、エチレンビス ( インデニル ) メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス ( インデニル ) ジルコニウムビス ( メタンスルホナト )、エチレンビス ( インデニル ) ジルコニウムビス ( p - トルエンスルホナト )、エチレンビス ( インデニル ) ジルコニウムビス ( トリフルオロメタンスルホナト )、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リド、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リド、イソプロピリデン ( シクロペンタジエニル - メチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジクロリド、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リド、ジ

40

50

メチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、*r a c*-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4,5-アセナフトシクロペンタジエニル)}ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-イソプロピル-7-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、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リド、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リド、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リド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジブロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(*p*-トルエンシルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(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リド、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リド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、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リド等。

10

20

30

40

#### 【0024】

なお上記各例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチル等のアルキル基は、*n*-、*i*-、*sec*-、*tert*-等の異性体を含む。

#### 【0025】

また、上記各ジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属をチタン金属またはハフニウム金属に置換した遷移金属化合物を用いることもできる。また同様な立体構造を有するチタニウム化合物やハフニウム化合物、さらには臭化物、ヨウ化物等の他に、例えば特開平3-9913号公報、特開平2-131488号公報、特開平3-21607号公報

50

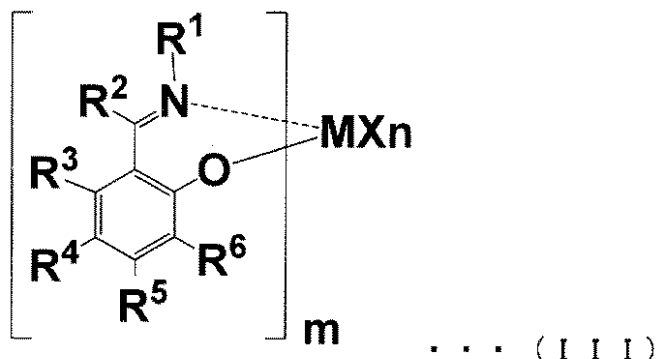
、特開平 3 - 1 0 6 9 0 7 号公報、特開平 3 - 1 8 8 0 9 2 号公報、特開平 4 - 6 9 3 9 4 号公報、特開平 4 - 3 0 0 8 8 7 号公報、国際公開第 2 0 0 1 / 2 7 1 2 4 号等に記載されているような遷移金属化合物を挙げることができる。

【 0 0 2 6 】

また遷移金属化合物として、特開平 1 1 - 3 1 5 1 0 9 号公報に記載されているような下記一般式 ( I V ) で表される遷移金属化合物も挙げられる。

【 0 0 2 7 】

【 化 2 】



10

【 0 0 2 8 】

20

( 式 ( I I I ) 中、Mは周期表第 4 ~ 6 族の遷移金属原子を示し、mは 1 ~ 6 の整数を示し、 $R^1 \sim R^6$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、またmが 2 以上の場合には $R^1 \sim R^6$  のうち 2 個の基が連結されていてもよく ( 但し $R^1$  同士が結合されることはない )、nはMの価数を満たす数であり、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが 2 以上の場合はXで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。 )

30

【 0 0 2 9 】

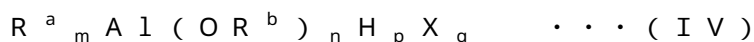
担体担持型の遷移金属錯体系触媒成分を構成する成分 ( A - 2 ) は、有機金属化合物 ( a )、有機アルミニウムオキシ化合物 ( b )、および ( A - 1 ) と反応してイオン対を形成する化合物 ( c ) から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である。

【 0 0 3 0 】

有機金属化合物 ( a ) としては、例えば下記一般式 ( I V )、( V )、( V I ) で表される周期表第 1、2 族および第 1 2、1 3 族の有機金属化合物を用いることができる。

【 0 0 3 1 】

40



( 式 ( I V ) 中、 $R^a$  および $R^b$  は互いに同一でも異なってもよく、炭素数が 1 ~ 1 5、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは  $0 < m \leq 3$ 、nは  $0 \leq n < 3$ 、pは  $0 \leq p < 3$ 、qは  $0 \leq q < 3$  の数であり、 $m + n + p + q = 3$  である。 )

で表される有機アルミニウム化合物。この化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが挙げられる。

【 0 0 3 2 】



( 式 ( V ) 中、 $M^2$  は Li、Na または K を示し、 $R^a$  は炭素数が 1 ~ 1 5、好ましくは

50

1～4の炭化水素基を示す。)

で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。この化合物の具体例としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ が挙げられる。

【0033】

$\text{R}^a \text{R}^b \text{M}^3 \cdots (\text{VI})$

(式(VI)中、 $\text{R}^a$ および $\text{R}^b$ は互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $\text{M}^3$ は $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ または $\text{Cd}$ である。)

で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0034】

上記の有機金属化合物の中では、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、有機金属化合物は1種単独で用いても良いし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

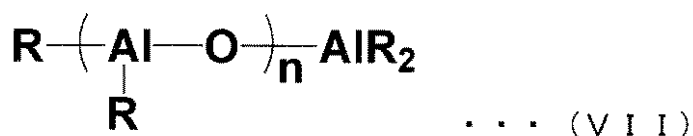
10

【0035】

有機アルミニウムオキシ化合物(b)としては、公知のアルミノキサンを用いることができる。具体的には、例えば下記一般式(VII)、(VIII)で表される化合物を用いることができる。

【0036】

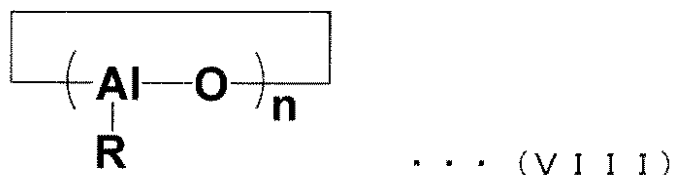
【化3】



20

【0037】

【化4】



30

【0038】

(式(VII)および(VIII)中、 $\text{R}$ は炭素数1～10の炭化水素基、 $n$ は2以上の整数を示す。)

【0039】

有機アルミニウムオキシ化合物(b)としては、上記一般式(VII)および(VIII)において、 $\text{R}$ がメチル基であるメチルアルミノキサンで $n$ が3以上、好ましくは10以上のものが好適に利用される。これらアルミノキサン類には、若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。また特開平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であってもよい。特開平2-167305号公報に記載されている有機アルミニウムオキシ化合物、特開平2-24701号公報、特開平3-103407号公報に記載されている二種類以上のアルキル基を有するアルミノキサン等も好適に利用できる。

40

【0040】

このようなアルミノキサンは、例えば下記(1)～(3)の方法によって製造でき、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含む化合物あるいは結晶水を含む塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物等の炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物を添加して、有機アルミニウム化合物と吸着水または結晶水とを反応させる方法。

50

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等の媒体中で、トリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエン等の媒体中でトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等の有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0041】

アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収されたアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0042】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物の具体例としては、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、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；ジエチ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等のジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシドが挙げられる。中でもトリアルキルアルミニウムおよびトリシクロアルキルアルミニウムが好ましい。

【0043】

さらに、有機アルミニウム化合物として下記一般式(I X)で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0044】

$(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z \cdots (IX)$   
(式(I X)中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ である)

【0045】

有機アルミニウム化合物は1種単独で用いても良いし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0046】

アルミノキサンの調製の際に用いられる溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油等の石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ塩素化物、臭素化物等の炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類を用いることもできる。中でも、芳香族炭化水素が好ましい。

【0047】

(A-1)と反応してイオン対を形成する化合物(c)(以下「イオン化イオン性化合物(c)」という)としては、例えば、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、米国特許5321106号等に記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物、さらにヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物が挙げられる。イオン化イオン性化合物(c)

10

20

30

40

50

は 1 種単独で用いても良いし、2 種以上組み合わせて用いてもよい。

【0048】

以上、成分(A-2)として使用可能な成分である、有機金属化合物(a)、有機アルミニウムオキシ化合物(b)、イオン化イオン性化合物(c)を説明したが、特に、有機アルミニウムオキシ化合物(b)を成分(A-2)として用いることが好ましい。

【0049】

微粒子状担体(A-3)としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 、およびこれらを含む混合物(例えば $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$ )等の無機酸化金属担体、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ 等の無機塩化物担体、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等の有機担体が挙げられる。また、粘土、その成分である粘土鉱物、イオン交換性層状化合物等を無機担体として用いることもできる。

10

【0050】

無機化合物を用いた担体の平均粒径は、好ましくは1~300 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは3~200 $\mu\text{m}$ である。このような担体は、必要に応じて100~1000、好ましくは150~700で焼成して使用される。

【0051】

無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコール等の溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

20

【0052】

粘土を用いた担体は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物を用いた担体は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有し、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$ 型、 $\text{CdI}_2$ 型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、例えばカオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。イオン交換性層状化合物としては、例えば $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等の多価金属の結晶性酸性塩等が挙げられる。粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理等、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。

30

40

【0053】

イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 等の陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ 等の金属アルコキシド(Rは炭化水素基等)、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7-}$

50

$]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ 等の金属水酸化物イオン等が挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ 等の金属アルコキシド(Rは炭化水素基等)等を加水分解して得た重合体、 $SiO_2$ 等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等が挙げられる。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、パーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

#### 【0054】

有機担体に用いる有機化合物としては、粒径が1～300 $\mu m$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。具体的には、先に例示したように、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数が2～14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体が挙げられる。

#### 【0055】

また、特開平11-140113号公報、特開2000-38410号公報、特開2000-95810号公報、国際公開第2010/55652号などに記載された方法で、先に説明した成分(A-2)を不溶化させて得られる固体成分を微粒子状担体(A-3)として用いることもできる。この場合、下記担体担持型のメタロセン系触媒成分の調製方法における、成分(A-2)との接触は必須ではない。

#### 【0056】

オレフィン重合用固体状触媒成分(A)として好ましく用いられるものの一つである担体担持型のメタロセン系触媒成分の調製方法について説明する。担体担持型のメタロセン系触媒成分は、メタロセン系遷移金属化合物が担体に担持されてなる触媒成分であって、好ましくは先に説明した成分(A-1)と成分(A-2)[特に好ましくは成分(b)]と成分(A-3)とを含んでなる触媒成分である。この担体担持型のメタロセン系触媒は、例えば成分(A-1)、成分(A-2)および成分(A-3)を混合接触させることにより調製できる。各成分の接触順序は任意である。

#### 【0057】

担体担持型のメタロセン系触媒成分の調製には、不活性炭化水素溶媒を用いることが好ましい。その具体的には、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、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0058】

担体担持型のメタロセン系触媒成分を調製するに際して、遷移金属化合物(A-1)は、遷移金属原子換算で微粒子状担体(A-3)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る。有機アルミニウムオキシ化合物(b)は、アルミニウム原子換算で、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。有機アルミニウム化合物を用いる場合、その有機アルミニウム化合物は微粒子状担体(A-3)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。

#### 【0059】

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。

#### 【0060】

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成分には、微粒子状担体(A-3)1g当たり、遷移金属化合物(A-1)が遷移金属原子換算で約 $5 \times 10^{-6}$ ～10

10

20

30

40

50

$10^{-3}$  モル、好ましくは  $10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4}$  モルの量で担持され、有機アルミニウムオキシ化合物 (b) がアルミニウム原子換算で約  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  モル、好ましくは  $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$  モルの量で担持されていることが望ましい。

#### 【0061】

オレフィン重合用固体状触媒成分 (A) は、オレフィンが予備重合された予備重合触媒成分であってもよい。予備重合触媒成分は、オレフィン重合用触媒と、必要に応じて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。予備重合触媒は、遷移金属化合物 (A-1) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (b) 等の成分 (A-2) と、微粒子状担体 (A-3) とを含み、必要に応じて予備重合により生成するオレフィン重合体 (D) を含む。予備重合触媒を調製する方法としては、例えば、成分 (A-1)、(A-2) (A-3) を不活性化水素溶媒中また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がある。予備重合触媒の調製に用いられる不活性化水素溶媒の具体例としては、先に説明した担体担持型のメタロセン系触媒を調製する際に用いられる不活性化水素溶媒と同様のものが挙げられる。

10

#### 【0062】

予備重合時に用いられるオレフィンは、エチレンを 100 ~ 0 モル%、プロピレンを 0 ~ 49 モル% および炭素数が 4 以上のオレフィンを 0 ~ 100 モル% の範囲、好ましくはエチレンを 100 ~ 0 モル%、プロピレンを 0 ~ 20 モル% および炭素数が 4 以上のオレフィンを 0 ~ 100 モル% の範囲、より好ましくはエチレンを 100 ~ 20 モル%、プロピレンを 0 ~ 20 モル% および炭素数が 4 以上のオレフィンを 0 ~ 80 モル% の範囲、特に好ましくはエチレンを 100 ~ 20 モル% および炭素数が 4 以上のオレフィンを 0 ~ 80 モル% の範囲で含有していることが望ましい。

20

#### 【0063】

炭素数が 4 以上のオレフィンとして具体的には、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-エイコセン等の炭素数が 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。さらに、シクロペンテン、シクロヘブテン、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、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン類等を用いることもできる。

30

#### 【0064】

予備重合触媒を調製するに際して、遷移金属化合物 (A-1) は、遷移金属原子換算で微粒子状担体 (A-3) 1 g 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る。有機アルミニウムオキシ化合物 (b) は、アルミニウム原子換算で、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。

#### 【0065】

上記のようにして得られる予備重合触媒には、微粒子状担体 (A-3) 1 g 当たり、遷移金属化合物 (A-1) が遷移金属原子換算で約  $5 \times 10^{-6} \sim 10^{-3}$  モル、好ましくは  $10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4}$  モルの量で担持され、有機アルミニウムオキシ化合物 (b) がアルミニウム原子換算で約  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  モル、好ましくは  $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$  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 ~ 500 g、好ましくは 0.3 ~ 300 g、特に好ましくは 1 ~ 100 g の量で担持されていることが望ましい。

40

#### 【0066】

なお、オレフィン重合用固体状触媒成分 (A) は、以上説明した各成分以外にも、重合に有用な他の成分を含むことができる。また、担体担持型メタロセン系触媒成分には、必要に応じて有機アルミニウム化合物や非イオン性界面活性剤を触媒合成時または予備重合時に任意に含まれていてもよい。

#### 【0067】

50

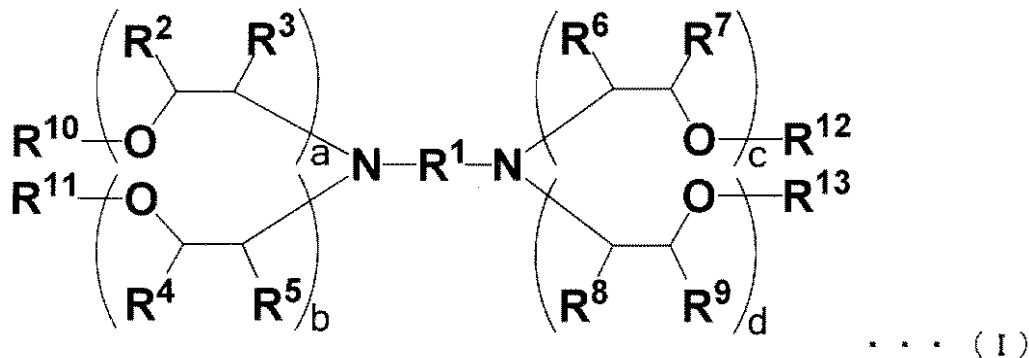
# [ ジアミン化合物 ( B ) ]

本発明に用いるジアミン化合物 ( B ) は、下記一般式 ( I ) で表されるジアミン化合物である。このような特定のジアミン化合物をオレフィン重合時の添加剤として用いることによって、オレフィン系重合体を高活性で製造できると共に、ファウリング等の諸問題の発生を抑制できる。具体的には、本発明に用いるジアミン化合物 ( B ) は従来の添加剤と比較して比較的少量で諸問題の発生を効果的に抑制できるので、添加剤の添加による重合活性の低下の度合いを少なくでき、その結果として、オレフィン系重合体を高活性で製造できるのである。

【 0 0 6 8 】

【 化 5 】

10



20

【 0 0 6 9 】

( 式 ( I ) 中、 $R^1$  は炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基であり、 $R^2 \sim R^9$  はそれぞれ水素原子、炭素数 1 以上 18 以下の炭化水素基または酸素含有炭化水素基であり、互いに同一でも異なってもよく、 $R^{10} \sim R^{13}$  は水素原子、炭化水素基または酸素含有炭化水素基であり、互いに同一でも異なってもよく、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  はそれぞれ 0 以上の整数であり、互いに同一でも異なってもよく、 $a + b + c + d$  は 1 以上である。 )

【 0 0 7 0 】

一般式 ( I ) における  $R^1$  ( 炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基 ) は、飽和でも不飽和でもよく、脂肪族でも芳香族でもよく、直鎖状でも分岐状でも環状でもよい。例えば、アルキル基やアルケニル基等の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基の何れも用いることができる。好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基またはアルケニル基が挙げられる。その他、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、ネオフィル基等のアラルキル基等も挙げられる。特に、炭素数 2 または 3 の炭化水素基が好ましく、炭素数 2 または 3 のアルキル基がより好ましい。

30

【 0 0 7 1 】

一般式 ( I ) における  $R^2 \sim R^9$  が炭素数 1 以上 18 以下の炭化水素基の場合、その好ましい具体例としては、上記の炭化水素基と同様のものが挙げられる。 $R^2 \sim R^9$  が炭素数 1 以上 18 以下の酸素含有炭化水素基の場合、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。 $R^2 \sim R^9$  としては、水素原子または炭素数 1 以上 18 以下の炭化水素基が好ましく、水素原子または炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基がより好ましい。

40

【 0 0 7 2 】

一般式 ( I ) における、 $R^{10} \sim R^{13}$  が炭化水素基の場合、その好ましい具体例としては、上記の炭化水素基と同様のものが挙げられる。また酸素含有炭化水素基の場合、その好ましい具体例としては、上記の酸素含有炭化水素基ならびにポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基が挙げられる。 $R^{10} \sim R^{13}$  としては、水素原子、炭素数 1 以上 18 以下の炭化水素基、ポリオキシエチレン基またはポリオキシプロピレン基が好まし

50

い。

【 0 0 7 3 】

一般式 ( I ) における  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  はそれぞれ 0 以上の整数であり、 $a + b + c + d$  は 1 以上である。好ましくは、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  のうちの少なくとも 2 つが 1 以上の整数であり、より好ましくは  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  のうちの少なくとも 3 つが 1 以上の整数である。また、 $a + b + c + d$  は、好ましくは 2 以上 100 以下の整数である。

【 0 0 7 4 】

$a \sim d$  の繰返し数を有する各単位は、異なる 2 種以上の単位を含む基であってもよい。例えば  $a$  の繰返し数を有する単位  $-(OR)_a-$  は、 $-(OR^X)_{a_1}-$  および  $-(OR^Y)_{a_2}-$  の一方を含む基であってもよいし、双方を含む基であってもよい。具体的には、例えば  $-(OR^X)_{a_1}-$  はポリオキシエチレン構造であり、 $-(OR^Y)_{a_2}-$  はポリオキシプロピレン構造であり、 $a_1 + a_2 = a$  である場合が挙げられる。 $a \sim d$  の繰返し数を有する各単位としては、特にポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンの少なくとも一種の構造を含むことが好ましく、ポリオキシエチレン単独またはポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンの双方の構造を含むことがより好ましい。

【 0 0 7 5 】

一般式 ( I ) で表される化合物の具体例としては、N - ポリオキシエチレンエチレンジアミン、N - ポリオキシエチレン - N - アルキルエチレンジアミン、N - ポリオキシエチレン - N, N' - アルキルエチレンジアミン、N - ポリオキシエチレン - N, N', N' - アルキルエチレンジアミン等のポリオキシアルキレン基を 1 つ有するエチレンジアミン；N, N - ポリオキシエチレンエチレンジアミン、N, N' - ポリオキシエチレンエチレンジアミン等のポリオキシアルキレン基を 2 つ有するエチレンジアミン；N, N', N' - ポリオキシエチレンエチレンジアミン、N, N', N' - ポリオキシエチレン - N - アルキルエチレンジアミン、N, N', N' - ポリオキシエチレン - N - アルキル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N', N' - ポリオキシエチレン - N - アルキル - 1, 4 - ジアミノブタン等のポリオキシアルキレン基を 3 つ有するエチレンジアミン、ジアミノプロパンまたはジアミノブタン；N, N, N', N' - ポリオキシエチレンエチレンジアミン、N, N, N', N' - ポリオキシエチレン - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N, N', N' - ポリオキシプロピレンエチレンジアミン、N, N, N', N' - ポリオキシプロピレン - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N, N', N' - ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエチレンジアミン等のポリオキシアルキレン基を 4 つ有するエチレンジアミン、ジアミノプロパンまたはジアミノブタン；が挙げられる。中でも、ポリオキシアルキレン基を 3 つ有するエチレンジアミン、ジアミノプロパンまたはジアミノブタン、ポリオキシアルキレン基を 4 つ有するエチレンジアミン、ジアミノプロパンまたはジアミノブタンが好ましく、ポリオキシアルキレン基を 3 つ有するエチレンジアミンまたはジアミノプロパン、ポリオキシアルキレン基を 4 つ有するエチレンジアミンまたはジアミノプロパンがより好ましく、N, N, N', N' - ポリオキシアルキレンエチレンジアミン、N, N, N', N' - ポリオキシアルキレン - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N', N' - ポリオキシエチレン - N - アルキルエチレンジアミン、N, N', N' - ポリオキシエチレン - N - アルキル - 1, 3 - ジアミノプロパンが特に好ましい。

【 0 0 7 6 】

[ オレフィン重合体の製造 ]

本発明のオレフィン重合体の製造方法では、以上説明したオレフィン重合用固体状触媒成分 ( A ) およびジアミン化合物 ( B ) の存在下、エチレンおよび炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$  - オレフィンよりなる群から選ばれる一種以上のオレフィンを重合器内で ( 共 ) 重合する。本発明において「 ( 共 ) 重合」の語は、重合および共重合の両方を包含した意味で用いている。また本発明において「重合」および「重合体」は、単独重合および単独重合体だけでなく共重合および共重合体をも包含した意味で用いることがある。

【 0 0 7 7 】

( 共 ) 重合の際の、オレフィン重合用固体状触媒成分 ( A ) およびアミド化合物 ( B ) の添加方法は任意であり、成分 ( A ) を添加した後に成分 ( B ) を添加してもよいし、成

分（Ｂ）を添加した後に成分（Ａ）を添加してもよいし、成分（Ａ）と成分（Ｂ）とを混合接触させた後に添加してもよい。

【００７８】

重合は、懸濁液中、溶液中または気相中の何れでも行うことができ、特に懸濁液中または気相中で、スラリー重合または気相重合により好適に行われる。スラリー重合において用いられる不活性炭化水素媒体としては、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、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物が挙げられる。中でも、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。

10

【００７９】

重合温度は、スラリー重合の場合は通常 - 50 ~ 150 、好ましくは 0 ~ 100 であり、気相重合の場合は通常 0 ~ 120 、好ましくは 20 ~ 100 である。重合圧力は、通常、常圧 ~ 10 MPa ゲージ圧、好ましくは常圧 ~ 5 MPa ゲージ圧である。重合反応は、回分式、半連続式、連続式の何れの方法でも行うことができる。

【００８０】

重合を、反応条件の異なる２段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。

20

【００８１】

エチレンおよび炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$  - オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、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 - エイコセンが挙げられる。これらは１種単独で、また２種以上組み合わせて用いることができる。また、エチレンおよび炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$  - オレフィンに加えて、さらに他の共重合モノマーを併用して共重合してもよい。共重合モノマーとしては、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、ジエンを用いることもできる。

30

【００８２】

オレフィンとしては、エチレン単独またはエチレンと炭素数 3 以上 20 以下の  $\alpha$  - オレフィンを用いることが好ましい。特に、エチレンを 100 ~ 0 モル％、プロピレンを 0 ~ 49 モル％および炭素数 4 以上のオレフィンを 0 ~ 100 モル％の範囲内で用いることが好ましく、エチレンを 100 ~ 0 モル％、プロピレンを 0 ~ 20 モル％および炭素数 4 以上の  $\alpha$  - オレフィンを 0 ~ 100 モル％の範囲内で用いることがより好ましく、エチレンを 100 ~ 20 モル％、プロピレンを 0 ~ 20 モル％および炭素数 4 以上の  $\alpha$  - オレフィンを 0 ~ 80 モル％の範囲内で用いることが特に好ましく、エチレンを 100 ~ 20 モル％および炭素数 4 以上の  $\alpha$  - オレフィンを 0 ~ 80 モル％の範囲内で用いることが最も好ましい。さらに本発明においては、エチレンを主モノマーとするエチレン系重合体を製造することが好ましく、エチレン系重合体としては、エチレン成分を 50 モル％以上含み、必要に応じて炭素数 4 ないし 10 の  $\alpha$  - オレフィン成分を含む（共）重合体が好ましい。

40

【００８３】

重合に際してオレフィン重合用触媒（Ａ）は、遷移金属化合物（Ａ - １）中の遷移金属原子に換算して重合容積 1 リットル当り、通常  $10^{-8}$  ~  $10^{-3}$  モル、好ましくは  $10^{-7}$  ~  $10^{-4}$  モルの量で用いることが望ましい。有機アルミニウムオキシ化合物（Ａ - ２）は、アルミニウム原子換算で遷移金属化合物（Ａ - １）中の遷移金属原子 1 モル当り、通常 10 ~ 500 モル、好ましくは 20 ~ 200 モルの量で用いることが望ましい。ジアミン化合物（Ｂ）は、オレフィン重合体収量に対して 0.1 ppm 以上 500 ppm 以

50

下の量で用いることが望ましい。ジアミン化合物 (B) を 0.1 ppm 以上の量で用いれば、ファウリング等の諸問題の発生の抑制効果が十分に得られる傾向がある。一方、500 ppm 以下の量で用いれば、重合溶媒およびガスの回収、精製処理への負荷増大や触媒性能低下を抑制できる傾向にある。ジアミン化合物 (B) の使用量は、より好ましくは 0.5 ppm 以上 200 ppm 以下、特に好ましくは 1 ppm 以上 100 ppm 以下である。

#### 【実施例】

##### 【0084】

以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例の記載に限定されるものではない。

10

##### 【0085】

###### [調製例1] (固体触媒成分 (X-1) の調製)

内容積 270 L の攪拌機付き反応器を用い、窒素雰囲気下、シリカゲル (富士シリシア化学株式会社製、平均粒径 70  $\mu\text{m}$ 、比表面積 340  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 1.3  $\text{cm}^3/\text{g}$ 、250 で 10 時間乾燥) 10 kg を 77 L のトルエンに懸濁させ、その後 0 ~ 5 に冷却した。系内温度を 0 ~ 5 に保持しつつ、この懸濁液にメチルアルミノキサンのトルエン溶液 (Al 原子換算で 3.5 mol/L) 19.4 L を 30 分間かけて滴下した。そして各添加成分を 30 分間接触させた後、系内温度を 1.5 時間かけて 95 まで昇温し、引き続き 93 ~ 97 で 4 時間接触させた。その後、常温まで降温して、上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにトルエンで 2 回洗浄し、全量 115 L の固体状担体のトルエンスラリーを得た。このスラリーの一部を採取し分析したところ、固体分濃度は 123 g/L であった。

20

##### 【0086】

得られたスラリーの内、12.2 L (固体分として 1.50 kg) を内容積 114 L の攪拌機付き反応器に窒素雰囲気下で装入し、さらに全量が 28 L になるようトルエンを添加した。次に、ビス (1,3-n-ブチルメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド 23.5 g (Zr 原子換算で 54.2 mmol) をトルエン 5.0 L に溶解させた溶液を、上記反応器に圧送し、系内温度 20 ~ 25 で 1 時間接触させた。上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて 3 回洗浄した。その後さらにヘキサンを加えて全量を 30 L とし、固体触媒成分 (X-1) のヘキサンスラリーを得た。

30

##### 【0087】

###### [調製例2] (予備重合固体触媒成分 (XP-1) の調製)

調製例 1 で得られた固体触媒成分のヘキサンスラリー 30 L を 10 まで冷却し、これにジイソブチルアルミニウムヒドリド (DiBAL-H) 2.89 mol を添加した。系内温度を 10 ~ 15 に保持しつつ、常圧下でエチレンを系内に連続的に数分間供給し、次いで 1-ヘキセン 70 ml を添加した。その後 1.46 kg/h でエチレン供給を開始し、系内温度 32 ~ 37 にて予備重合を行った。予備重合を開始してから 30 分毎に計 5 回、1-ヘキセン 70 ml を添加し、予備重合開始から 180 分後にエチレン供給が 4.37 kg に到達したところで、エチレン供給を停止した。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて 4 回洗浄した。その後さらにヘキサンを加えて全量を 30 L とし、予備重合固体触媒成分 (XP-1) のヘキサンスラリーを得た。

40

##### 【0088】

次に、ヘキサンスラリーを、内容積 43 L の攪拌機付き蒸発乾燥機に窒素雰囲気下で挿入し、約 60 分かけて -68 kPa G まで減圧し、-68 kPa G に到達したところで約 4.3 時間真空乾燥し、ヘキサンおよび予備重合触媒成分中の揮発分を除去した。さらに -100 kPa G まで減圧し、-100 kPa G に到達したところで 8 時間真空乾燥し、予備重合固体触媒成分 (XP-1) 6.20 kg を得た。

##### 【0089】

###### [実施例1]

(重合評価 (i)) : 重合時のオートクレーブ器壁状態評価)

50

十分に窒素置換した 1 L のステンレス製オートクレーブに n - ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換し、1 - ヘキセン 10 ml、調製例 2 で得た予備重合固体触媒成分 (X P - 1) 250 mg を投入し、55℃ まで昇温した。この予備重合固体触媒成分 (X P - 1) の添加から 55℃ になるまでには、約 10 分程度の時間がかかった。その後、成分 (B) としてエチレンジアミンのポリオキシアルキレン縮合物 (商品名アデカブルロニック TR - 701、ADEKA 株式会社製) のトルエン溶液 (10 g / L) 0.20 ml (エチレンジアミンのポリオキシアルキレン縮合物として 2.0 mg) と予備重合固体触媒成分 (X P - 1) 200 mg を投入し、系内の温度を 73℃ に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始し、連続的にエチレンを供給しながら圧力を 8.0 kg / cm<sup>2</sup> - G に保ち、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを除去し、オートクレーブの状況を確認したところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

10

## 【0090】

(重合評価 (ii) : 重合活性評価)

十分に窒素置換した 1 L のステンレス製オートクレーブに n - ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換し、1 - ヘキセン 20 ml、トリイソブチルアルミニウムのデカン溶液 (1.0 mol / L) 0.06 ml を投入し、5 分間室温で保持した。その後、成分 (B) として N, N, N', N' - ポリオキシアルキレンエチレンジアミン (エチレンジアミンのポリオキシアルキレン縮合物、商品名アデカブルロニック TR - 701、ADEKA 株式会社製) のトルエン溶液 (10 g / L) 0.20 ml (エチレンジアミンのポリオキシアルキレン縮合物として 2.0 mg) と予備重合固体触媒成分 (X P - 1) 160 mg を投入し、系内の温度を 73℃ に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始し、連続的にエチレンを供給しながら圧力を 8.0 kg / cm<sup>2</sup> - G に保ち、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、減圧下 80℃ で 10 時間乾燥することによりポリマー 112.6 g を得た。

20

## 【0091】

[ 実施例 2 ~ 6 ]

成分 (B) の種類および添加量を表 1 に記載の条件に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で重合評価 (i) ならびに重合評価 (ii) を実施した。結果を表 1 に示す。

## 【0092】

30

[ 比較例 1 ~ 7 ]

成分 (B) の種類および添加量を表 1 に記載の条件に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で重合評価 (i) ならびに重合評価 (ii) を実施した。結果を表 1 に示す。

## 【0093】

【表 1】

|      | 成分 (B)                               |                                |             | 重合評価 (I)        |               | 重合評価 (II)            |  |
|------|--------------------------------------|--------------------------------|-------------|-----------------|---------------|----------------------|--|
|      | 化合物名                                 | 商品名<br>(製造会社)                  | 添加量<br>(mg) | ポリマー付着<br>(有/無) | ポリマー収量<br>(g) | 重合活性<br>(g-PE/g-cat) |  |
| 実施例1 | N, N, N', N'-ポリオキシアルキレンエチレンジアミン      | アデカブルロニックTR-701<br>(ADEKA株式会社) | 2.0         | 無               | 112.6         | 704                  |  |
| 実施例2 | N, N, N', N'-ポリオキシアルキレンエチレンジアミン      | アデカブルロニックTR-701<br>(ADEKA株式会社) | 5.0         | 無               | 86.4          | 540                  |  |
| 実施例3 | N, N, N', N'-ポリオキシアルキレンエチレンジアミン      | アデカブルロニックTR-702<br>(ADEKA株式会社) | 2.0         | 無               | 113.8         | 711                  |  |
| 実施例4 | N, N, N', N'-ポリオキシアルキレンエチレンジアミン      | アデカブルロニックTR-702<br>(ADEKA株式会社) | 5.0         | 無               | 88.3          | 552                  |  |
| 実施例5 | N, N', N'-ポリオキシエチレン-N-牛脂-1,3-アミノプロパン | ナイミンDT-203<br>(日油株式会社)         | 2.0         | 無               | 94.6          | 591                  |  |
| 実施例6 | N, N', N'-ポリオキシエチレン-N-牛脂-1,3-アミノプロパン | ナイミンDT-208<br>(日油株式会社)         | 2.0         | 無               | 96.5          | 603                  |  |
| 比較例1 | ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート                | レオドールTW-L120<br>(花王株式会社)       | 5.0         | 有               | 73.4          | 459                  |  |
| 比較例2 | ポリエチレンジアミン                           | ルバゾールFG<br>(BASF)              | 5.0         | 有               | 59.0          | 369                  |  |
| 比較例3 | ポリエチレンジアミン                           | ルバゾールPR8515<br>(BASF)          | 5.0         | 有               | 65.6          | 410                  |  |
| 比較例4 | N, N-ポリオキシエチレンヤシアルキルアミン              | アミート105<br>(花王株式会社)            | 5.0         | 有               | 62.1          | 388                  |  |
| 比較例5 | ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸-N-モノエタノールアミド         | アミゼット5C<br>(川研ファインケミカル株式会社)    | 5.0         | 有               | 67.8          | 424                  |  |
| 比較例6 | ヤシ油脂肪酸-N, N-ジエタノールアミド                | ケミスタット2500<br>(三洋化成工業株式会社)     | 2.0         | 有               | 93.8          | 586                  |  |
| 比較例7 | ヤシ油脂肪酸-N, N-ジエタノールアミド                | ケミスタット2500<br>(三洋化成工業株式会社)     | 5.0         | 無               | 70.9          | 443                  |  |

表 1

【0094】

実施例および比較例で使用した成分(B)の主化合物の化学式は以下の通りである。

【0095】

10

20

30

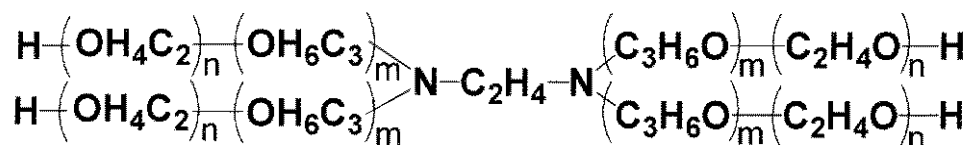
40

## 【化 6】

〔実施例 1～4〕：N, N, N', N'－ポリオキシアルキレンエチレンジアミン

(アデカプルロニック TR-701 : Mw=2,750、 $m/(m+n)=0.1$ 、

アデカプルロニック TR-702 : Mw=3,500、 $m/(m+n)=0.2$ )



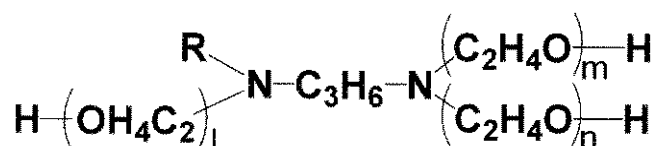
10

## 【0096】

## 【化 7】

〔実施例 5、6〕：N, N', N'－ポリオキシエチレン－N－牛脂－1,3－ジアミノプロパン

(ナイミーンド T-203 :  $l+m+n=3$ 、ナイミーンド T-208 :  $l+m+n=8$ )



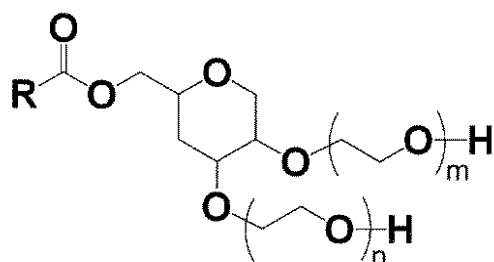
20

## 【0097】

## 【化 8】

〔比較例 1〕：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート

(レオドール TW-120T :  $m+n=20$ )



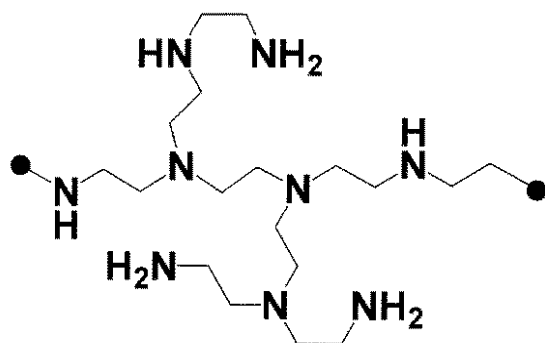
30

## 【0098】

## 【化 9】

〔比較例 2、3〕：ポリエチレンジアミン

(ルパゾール FG : Mw=800、ルパゾール PR8515 : Mw=2,000)

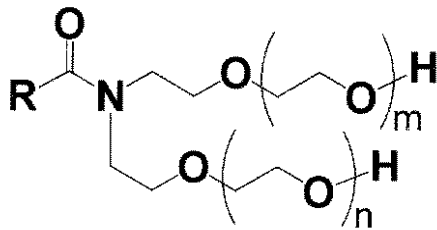


40

## 【0099】

## 【化 1 0】

〔比較例 4〕：N,N-ポリオキシエチレンヤシアルキルアミン  
(アミート 105 :  $m+n=3$ )

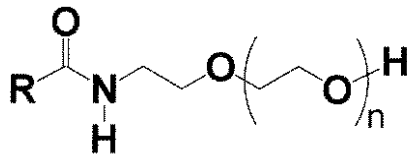


10

## 【 0 1 0 0】

## 【化 1 1】

〔比較例 5〕：ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸-N-モノエタノールアミド  
(アミゼット 5C :  $n=4$ )

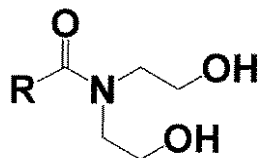


20

## 【 0 1 0 1】

## 【化 1 2】

〔比較例 6 および 7〕：ヤシ油脂肪酸-N,N-ジエタノールアミド



30

## 【 0 1 0 2】

表 1 から明らかなように、実施例 1～6 で用いた成分 (B) は、比較的少ない添加量でオートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着を抑制できた。したがって、高い重合活性でかつ安定的にオレフィン重合体を製造できることを理解できる。

## 【 0 1 0 3】

〔調製例 3〕(予備重合固体触媒成分 (XP-2) の調製)

内容積 200 ml の攪拌機付き反応器に、窒素雰囲気下、調製例 2 で得た予備重合固体触媒成分 (XP-1) 10.0 g を装入し、全量が 50 ml になるようヘキサンを添加した。次に、系内の温度を 35℃ に昇温し、その後成分 (B) として、エチレンジアミンのポリオキシアルキレン縮合物 (商品名アデカブルロニック TR-701、ADEKA 株式会社製) のヘキサン溶液 (10 g/L) 5.0 ml (エチレンジアミンのポリオキシアルキレン縮合物として 50 mg) 投入し、引き続き 32～37℃ で 2 時間接触させて、予備重合固体触媒成分 (XP-2) のヘキサンスラリーを得た。このヘキサンスラリーを、内容積 100 ml のガラス製シュレンク管に移し、減圧下 25℃ にてヘキサンを減圧留去させて、予備重合固体触媒成分 (XP-2) 10.1 g を得た。

40

## 【 0 1 0 4】

〔実施例 7〕

(重合評価 (i) : 重合時のオートクレーブ器壁状態評価)

十分に窒素置換した 1 L のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装

50

入し、系内をエチレンで置換し、1-ヘキセン10ml、調製例3で得た予備重合固体触媒成分(XP-2)250mgを投入し、55℃まで昇温した。なお、予備重合固体触媒成分(XP-2)の添加から55℃になるまでには約10分程度の時間がかかった。その後、さらに予備重合固体触媒成分(XP-2)200mgを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始し、連続的にエチレンを供給しながら圧力を8.0kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを除去し、オートクレーブの状況を確認したところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

#### 【0105】

(重合評価(ii):重合活性評価)

十分に窒素置換した1Lのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換し、1-ヘキセン20ml、トリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(1.0mol/L)0.06mlを投入し、5分間室温で保持した。その後、予備重合固体触媒成分(XP-2)160mgを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始し、連続的にエチレンを供給しながら圧力を8.0kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、減圧下80℃で10時間乾燥することにより、ポリマー102.9gを得た。

#### 【0106】

[実施例8]

(重合評価(iii):気相重合による運転性評価)

気相流動床重合装置を用いて、エチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。重合圧力を1.7MPa-G、重合温度を80℃とした。調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(XP-1)を4.8g/hrで重合反応器中に供給した。循環ガスライン中に、成分(B)としてエチレンジアミンのポリオキシアルキレン縮合物(商品名:アデカブルロニックTR-701、ADEKA株式会社製)を重合体の質量に対して50wtppmの量で存在するように供給した。気相重合器内のガス組成は、エチレン分圧=1.0MPa、水素/エチレン=4.8×10<sup>-4</sup>モル比、1-ヘキセン/エチレン=0.022モル比となるようにエチレン、水素、1-ヘキセンおよびイソペンタンを連続的に供給し、6.0kg/hrの割合で重合体を生成した。滞留時間は4時間であった。このときのポリマー密度は916kg/m<sup>3</sup>、メルトフローレートは3.9g/10minであった。なお、メルトフローレートは、ASTMD1238-65Tに従い190℃、2.16kg加重の条件下で測定した。

#### 【0107】

以上の条件で24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。

#### 【0108】

[比較例8]

予備重合固体触媒成分(XP-1)の供給量を4.2g/hrとし、成分(B)を供給しなかったこと以外は実施例8と同様にして、6.0kg/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。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0109】

本発明によれば、オレフィンの重合活性低下を少なくし、生産速度を低下させることなく、効果的に重合器内部での流動性を確保して、重合器壁や攪拌翼へのポリマー付着等を防止できるので、長期にわたって高活性での安定運転が可能となり、粒子性状に優れたオレフィン重合体を製造することが重要な分野において非常に好適である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 樋口 匡史

大阪府高石市高砂 1 - 6 株式会社プライムポリマー内

(72)発明者 金子 英之

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

F ターム(参考) 4J100 AA01Q AA02P AA16Q CA04 FA02 FA10 FA19 FA22

4J128 AA01 AB00 AC28 AD05 AD11 BA00B BA01B BA02A BB00B BB01B

BB02A BC15A BC15B BC25A CA28A CB28C CB65C DA01 DA04 DA09

EA01 EB02 EB09 EC02 FA02 FA04 GA05 GA08 GB03