

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6782292号
(P6782292)

(45) 発行日 令和2年11月11日 (2020. 11. 11)

(24) 登録日 令和2年10月21日 (2020. 10. 21)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 7 C 31/30 (2006. 01)	C O 7 C 31/30	
C O 7 C 29/70 (2006. 01)	C O 7 C 29/70	
C O 7 C 29/94 (2006. 01)	C O 7 C 29/94	
C O 8 F 4/654 (2006. 01)	C O 8 F 4/654	
C O 8 F 10/00 (2006. 01)	C O 8 F 10/00	5 1 0
請求項の数 14 (全 36 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-509148 (P2018-509148)	(73) 特許権者	390007227
(86) (22) 出願日	平成29年3月23日 (2017. 3. 23)		東邦チタニウム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/011589		神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号
(87) 国際公開番号	W02017/170077	(74) 代理人	110002538
(87) 国際公開日	平成29年10月5日 (2017. 10. 5)		特許業務法人あしたば国際特許事務所
審査請求日	令和2年1月16日 (2020. 1. 16)	(72) 発明者	河野 浩之
(31) 優先権主張番号	特願2016-63506 (P2016-63506)		神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内
(32) 優先日	平成28年3月28日 (2016. 3. 28)	(72) 発明者	山田 新吾
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内
		(72) 発明者	魚住 俊也
			神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 アルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムの製造方法、オレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 未満の一次粒子の集合体である二次粒子により構成され、
前記一次粒子の平均粒子径 / 前記二次粒子の平均粒子径で表される比が 0.1 以下であり、全細孔容積が $0.5 \sim 1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ で、比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満、粒度分布指数 (SPAN) が 1 以下であることを特徴とするアルコキシマグネシウム。

【請求項 2】

$5 \mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する微粉の含有量が全粒子質量の 3 質量% 以下であり、全細孔容積が $0.5 \sim 1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ で、 $1 \mu\text{m}$ 以下の細孔径を有する細孔の 50% 以上が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の細孔径を有している請求項 1 に記載のアルコキシマグネシウム。

【請求項 3】

前記二次粒子の平均粒子径が $60 \mu\text{m}$ 未満である請求項 1 または請求項 2 に記載のアルコキシマグネシウム。

【請求項 4】

金属マグネシウムとアルコールとを触媒の存在下で反応させて固形物を形成する固形物形成工程と、

前記固形物と一種以上のカルボン酸エステルとを有機溶媒中で接触させ懸濁液を形成する接触工程とを

順次施すことを特徴とするアルコキシマグネシウムの製造方法。

【請求項 5】

前記アルコールが、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノールおよび2-エチルヘキシルアルコールから選ばれる一種以上である請求項4に記載のアルコキシマグネシウムの製造方法。

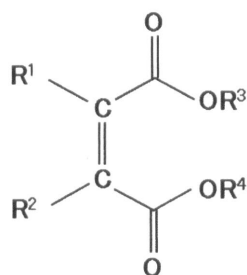
【請求項6】

前記有機溶媒が、脂肪族炭化水素化合物および芳香族炭化水素化合物から選ばれる一種以上である請求項4または請求項5に記載のアルコキシマグネシウムの製造方法。

【請求項7】

前記カルボン酸エステルが、下記一般式(I)；

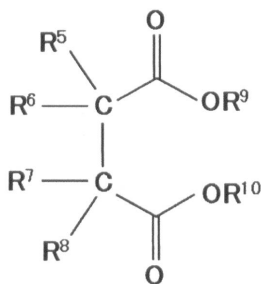
【化1】



(I)

(式中、 R^1 および R^2 は、水素原子、炭素数1～12の直鎖状アルキル基、炭素数3～12の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数3～12の直鎖状アルケニル基、炭素数3～12の分岐鎖状アルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基または炭素数6～20の芳香族炭化水素基であって、互いに同一でも異なってもよく、 R^1 と R^2 が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^3 および R^4 は炭素数1～12のアルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。) で表される化合物、下記一般式(II)；

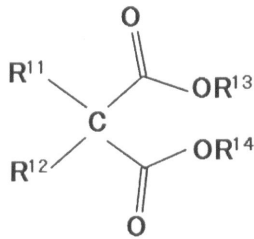
【化2】



(II)

(式中、 $R^5 \sim R^8$ は、水素原子、炭素数1～12の直鎖状アルキル基、炭素数3～12の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数3～12の直鎖状アルケニル基、炭素数3～12の分岐鎖状アルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基または炭素数6～20の芳香族炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよく、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^9 および R^{10} は炭素数1～12のアルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。) で表される化合物および下記一般式(III)；

【化 3】



(III)

10

(式中、 R^{11} および R^{12} は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよく、 R^{11} と R^{12} が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{13} および R^{14} は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、同一であっても異なってもよい。) で表される化合物から選ばれる一種以上である請求項 4 に記載のアルコキシマグネシウムの製造方法。

【請求項 8】

前記カルボン酸エステルが、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、コハク酸ビス(2 - エチルヘキシル)、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ビス(2 - エチルヘキシル)、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マロン酸ビス(2 - エチルヘキシル) から選ばれる 1 種以上である請求項 4 に記載のアルコキシマグネシウムの製造方法。

20

【請求項 9】

前記アルコキシマグネシウムが、ジエトキシマグネシウムである請求項 4 に記載のアルコキシマグネシウムの製造方法。

【請求項 10】

前記接触工程を施すことにより、

前記固形物の一部とカルボン酸エステルとを反応させて反応物を形成するか、前記固形物の一部をカルボン酸エステルと有機溶媒との混合物中に溶解させるか、または前記固形物の一部をカルボン酸エステルと有機溶媒との混合物中に遊離させる

30

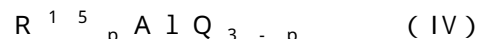
請求項 4 に記載のアルコキシマグネシウムの製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載のアルコキシマグネシウム (a) と、チタンハロゲン化合物 (b) と、電子供与性化合物 (c) とを接触させて得られることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。

【請求項 12】

(A) 請求項 11 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、(B) 下記一般式 (IV) ;

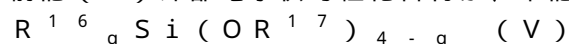


(式中、 R^{15} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、Q は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、p は $0 < p \leq 3$ の実数である。 R^{15} が複数存在する場合、各 R^{15} は互いに同一であっても異なってもよく、Q が複数存在する場合、各 Q は同一であっても異なってもよい。) で表される有機アルミニウム化合物および (C) 外部電子供与性化合物を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

40

【請求項 13】

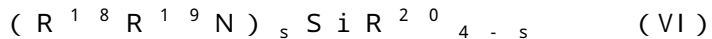
前記 (C) 外部電子供与性化合物が、下記一般式 (V) ;



(式中、 R^{16} は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルケニル基、炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基または置換基を有する炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基

50

を示し、 R^{16} が複数存在する場合、複数の R^{16} は互いに同一でも異なってもよい。 R^{17} は、炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基または置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示し、 R^{17} が複数存在する場合、複数の R^{17} は互いに同一でも異なってもよい。 q は0～3の整数である。)で表される有機ケイ素化合物および一般式(VI)；



(式中、 R^{18} および R^{19} は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ビニル基、炭素数3～20のアルケニル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数3～20のシクロアルケニル基または炭素数6～20のアリール基を示し、 R^{18} および R^{19} は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよく、 $R^{18}R^{19}N$ 基が複数存在する場合、複数の $R^{18}R^{19}N$ 基は互いに同一でも異なってもよい。 R^{20} は炭素数1～20のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、ビニルオキシ基、炭素数3～20のアルケニルオキシ基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキルオキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基を示し、 R^{20} が複数存在する場合、複数の R^{20} は互いに同一でも異なってもよい。 s は1から3の整数である。)で表されるアミノシラン化合物から選択される一種以上である

請求項12に記載のオレフィン類重合用触媒。

【請求項14】

請求項12または請求項13に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合を行うことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムの製造方法、オレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、オレフィン類重合用触媒の構成成分として、マグネシウム、チタン、電子供与性化合物及びハロゲンを必須成分として含有するオレフィン類重合用固体触媒成分が数多く提案されており、特にマグネシウム原料としてジエトキシマグネシウムを代表とするアルコキシマグネシウム化合物を用いて調製された固体触媒成分が、オレフィン類を重合するために工業的に広く用いられている。

【0003】

ところで、オレフィン類を重合して得られる重合体において、微粉重合体が多くなると、均一な反応の継続を妨げ、生成した重合体の移送時に配管の閉塞をもたらす等のプロセス障害の原因となり、また、得られる重合体の粒度分布が広がると結果的に重合体の成形加工にまで好ましくない影響を及ぼす。このため、オレフィン類を重合したときに、微粉重合体の生成量が少なく、かつ均一粒径で粒度分布の狭い重合体を得られる固体触媒成分が求められるようになっていた。

【0004】

例えば、特許文献1(特開2005-120123号公報)や特許文献2(特開2005-75995号公報)においては、不活性有機溶媒の存在下ジアルコキシマグネシウム粉末を多価カルボン酸ハライドまたはモノカルボン酸ハライドで処理してオレフィン類重合用固体触媒成分前駆体を含有する懸濁液を調製し、該懸濁液を用いてオレフィン類重合用固体触媒成分を製造する方法が提案されている。

【0005】

しかしながら、特許文献1や特許文献2記載の固体触媒成分を用いてオレフィン類を重

合した場合、微粉重合体の発生量を一定程度抑制し得るものの、その発生量をさらに低減させる方法が求められていた。

【0006】

また、特許文献3（特開2004-269467号公報）や特許文献4（特開2004-268909号公報）においては、金属マグネシウムとアルコールとを触媒の存在下で反応させ固形物を得る反応工程、該固形物と界面活性剤とを不活性有機溶媒中で接触させ懸濁液を形成する界面活性剤接触工程、該懸濁液中の溶媒を除去する除去工程を順次行うことによってアルコキシマグネシウムを調製し、該アルコキシマグネシウムを用いてオレフィン類重合用固体触媒成分を製造する方法が提案されている。

【0007】

しかし、特許文献3および特許文献4記載の固体触媒成分を用いてオレフィン類を重合した場合においても、微粉重合体の発生量を一定程度抑制し得るものの、その抑制の程度は必ずしも十分でなく、また、触媒製造後の廃液中に、副生物として多種の化学物質が生成、混入するために、廃液中から有機溶剤を回収、再生することが困難になり、上記副生物が付着する等によって廃液再生設備の運転が困難になる場合があった。

【0008】

さらに、特許文献5（特開2008-285573号公報）においては、ジアルコキシマグネシウム粉体に水又は水和物を接触させたジアルコキシマグネシウム粉体組成物を調製し、該ジアルコキシマグネシウム粉体組成物を用いてオレフィン類重合用固体触媒成分を製造する方法が提案されている。

【0009】

しかし、特許文献5記載の固体触媒成分を用いてオレフィン類を重合した場合、ジアルコキシマグネシウム粉体組成物の調製に用いた水又は水和物が固体触媒成分の製造時に使用するチタンハロゲン化合物等のハロゲン化合物と反応して腐食成分となる塩化水素を発生させる場合があり、また、得られる重合体においても45 μm以下の微粉重合体を一定程度低減し得るものの、固体触媒成分中のチタン含有量が非常に増加することから、従来の固体触媒成分に比して重合活性が低下してしまうという課題が存在していた。

【0010】

また、特許文献6（特開2007-297371号公報）において金属マグネシウムとアルコールとの反応によってジアルコキシマグネシウムを合成するに際し、反応系への金属マグネシウムとアルコールとの使用割合や添加方法などを調整することで、 D_{50} で示される平均粒径が60～200 μmの範囲の球状又は楕円体状の粒子形状を有し、0.2～0.7 g/mlの嵩比重を有し、内部にTEM観察による孔径0.1～5 μmの細孔を多数有し、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ で示される粒度分布が1以下である大粒径のジアルコキシマグネシウム粒状物、該ジアルコキシマグネシウム粒状物を製造する方法および該ジアルコキシマグネシウム粒状物を用いてオレフィン類重合用固体触媒成分を製造する方法が提案されている。

【0011】

しかし、特許文献6記載のジアルコキシマグネシウム粒状物を用いてオレフィン類重合用固体触媒成分を製造した場合、比表面積が50～500 m²/gと大きいと、触媒製造時の反応熱が大きく、局所的に発熱した粒子の一部が壊れ、微粉状のジアルコキシマグネシウムを生成しやすくなるという課題を有していた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2005-120123号公報

【特許文献2】特開2005-75995号公報

【特許文献3】特開2004-269467号公報

【特許文献4】特開2004-268909号公報

【特許文献5】特開2008-285573号公報

10

20

30

40

50

【特許文献6】特開2007-297371号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

このような状況下、本発明は、オレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分としてオレフィン類を重合したときに、微粉の発生割合が低減され、粒度分布に優れた重合体を高い重合活性の下で形成し得る新規なアルコキシマグネシウムを提供するとともに、該アルコキシマグネシウムを製造する方法、オレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

10

【0014】

上記技術課題を解決すべく本発明者等が鋭意検討を行ったところ、アルコキシマグネシウムは、一次粒子の集合体である二次粒子により形成されているが、従来のアルコキシマグネシウムは、専ら二次粒子が崩壊して生成する微粉（ $5\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する粒子）を全粒子質量の3質量%超含有しており、この微粉状のアルコキシマグネシウムがオレフィン類の重合時に微粉重合体を生成し易いことを見出した。

本知見に基づき、本発明者等がさらに検討を行ったところ、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 未満の一次粒子の集合体である二次粒子により構成され、前記一次粒子の平均粒子径/前記二次粒子の平均粒子径で表される比が 0.1 以下であり、全細孔容積が $0.5\sim 1\text{cm}^3/\text{g}$ で、比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 未満、粒度分布指数（SPAN）が 1 以下であるアルコキシマグネシウムにより上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0015】

すなわち、本発明は、

（1）平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 未満の一次粒子の集合体である二次粒子により構成され、

前記一次粒子の平均粒子径/前記二次粒子の平均粒子径で表される比が 0.1 以下であり、

全細孔容積が $0.5\sim 1\text{cm}^3/\text{g}$ で、比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 未満、粒度分布指数（SPAN）が 1 以下である

ことを特徴とするアルコキシマグネシウム、

（2） $5\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する微粉の含有量が全粒子質量の3質量%以下であり、全細孔容積が $0.5\sim 1\text{cm}^3/\text{g}$ で、 $1\mu\text{m}$ 以下の細孔径を有する細孔の50%以上が $0.5\mu\text{m}$ 以下の細孔径を有している上記（1）に記載のアルコキシマグネシウム、

30

（3）前記二次粒子の平均粒子径が $60\mu\text{m}$ 未満である上記（1）または（2）に記載のアルコキシマグネシウム、

（4）金属マグネシウムとアルコールとを触媒の存在下で反応させて固形物を形成する固形物形成工程と、

前記固形物と一種以上のカルボン酸エステルとを有機溶媒中で接触させ懸濁液を形成する接触工程とを

順次施すことを特徴とするアルコキシマグネシウムの製造方法、

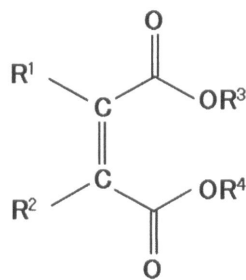
（5）前記アルコールが、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、イソブタノールおよび2-エチルヘキシルアルコールから選ばれる一種以上である上記（4）に記載のアルコキシマグネシウムの製造方法、

40

（6）前記有機溶媒が、脂肪族炭化水素化合物および芳香族炭化水素化合物から選ばれる一種以上である上記（4）または（5）に記載のアルコキシマグネシウムの製造方法、

（7）前記カルボン酸エステルが、下記一般式（I）；

【化 1】

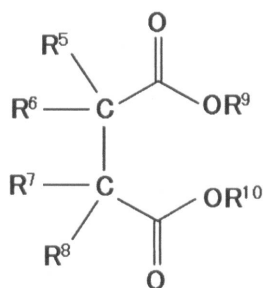


(I)

10

(式中、 R^1 および R^2 は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基であって、互いに同一でも異なってもよく、 R^1 と R^2 が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^3 および R^4 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。) で表される化合物、下記一般式 (II) ;

【化 2】



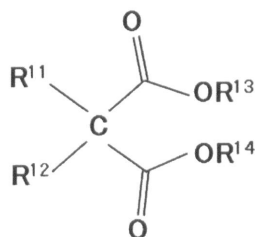
(II)

20

(式中、 $R^5 \sim R^8$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよく、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^9 および R^{10} は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。) で表される化合物および下記一般式 (III) ;

30

【化 3】



(III)

40

(式中、 R^{11} および R^{12} は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよく、 R^{11} と R^{12}

50

が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{13} および R^{14} は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、同一であっても異なってもよい。) で表される化合物から選ばれる一種以上である上記 (4) ~ (6) のいずれかに記載のアルコキシマグネシウムの製造方法、

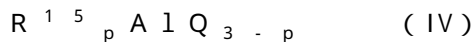
(8) 前記カルボン酸エステルが、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、コハク酸ビス(2-エチルヘキシル)、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ビス(2-エチルヘキシル)、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マロン酸ビス(2-エチルヘキシル) から選ばれる 1 種以上である上記 (4) ~ (7) のいずれかに記載のアルコキシマグネシウムの製造方法、

(9) 前記アルコキシマグネシウムが、ジエトキシマグネシウムである上記 (4) ~ (8) のいずれかに記載のアルコキシマグネシウムの製造方法、

(10) 前記接触工程を施すことにより、前記固形物の一部とカルボン酸エステルとを反応させて反応物を形成するか、前記固形物の一部をカルボン酸エステルと有機溶媒との混合物中に溶解させるか、または前記固形物の一部をカルボン酸エステルと有機溶媒との混合物中に遊離させる上記 (4) ~ (9) のいずれかに記載のアルコキシマグネシウムの製造方法、

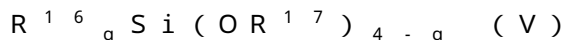
(11) 上記 (1) ~ (3) のいずれか 1 項に記載のアルコキシマグネシウム (a) と、チタンハロゲン化合物 (b) と、電子供与性化合物 (c) とを接触させて得られることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分、

(12) (A) 上記 (11) に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、(B) 下記一般式 (IV) ;

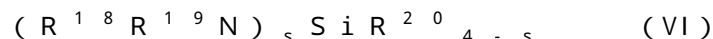


(式中、 R^{15} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、Q は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、p は $0 < p \leq 3$ の実数である。 R^{15} が複数存在する場合、各 R^{15} は互いに同一であっても異なってもよく、Q が複数存在する場合、各 Q は同一であっても異なってもよい。) で表される有機アルミニウム化合物および (C) 外部電子供与性化合物を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒、

(13) 前記 (C) 外部電子供与性化合物が、下記一般式 (V) ;



(式中、 R^{16} は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルケニル基、炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基または置換基を有する炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基を示し、 R^{16} が複数存在する場合、複数の R^{16} は互いに同一でも異なってもよい。 R^{17} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基または置換基を有する炭素数 7 ~ 12 の芳香族炭化水素基を示し、 R^{17} が複数存在する場合、複数の R^{17} は互いに同一でも異なってもよい。q は $0 < q \leq 3$ の整数である。) で表される有機ケイ素化合物および一般式 (VI) ;



(式中、 R^{18} および R^{19} は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 20 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルケニル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示し、 R^{18} および R^{19} は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよく、 $R^{18} R^{19} N$ 基が複数存在する場合、複数の $R^{18} R^{19} N$ 基は互いに同一でも異なってもよい。 R^{20} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ビニルオキシ基、炭素数 3 ~ 20 のアルケニルオキシ基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基を示し、 R^{20} が複数存在する場合、複数の R^{20} は互いに同一でも異なってもよい。s は 1 から 3 の整数である。) で表されるアミノシラン化合物から選択される一種以上である

10

20

30

40

50

上記(12)に記載のオレフィン類重合用触媒、
(14)上記(12)または(13)に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合を行うことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法、
を提供するものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、オレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分としてオレフィン類を重合したときに、微粉の発生割合が低減され、粒度分布に優れた重合体を高い重合活性下で形成し得る新規なアルコキシマグネシウムを提供するとともに、該アルコキシマグネシウムを製造する方法、オレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の実施例で得られたアルコキシマグネシウムの外観形状を示す図である。

【図2】本発明の比較例で得られたアルコキシマグネシウムの外観形状を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、平均粒子径1 μm 未満の一次粒子の集合体である二次粒子により構成され、前記一次粒子の平均粒子径/前記二次粒子の平均粒子径で表される比が0.1以下であり、全細孔容積が0.5~1 cm^3/g で、比表面積が50 m^2/g 未満、粒度分布指数(SPAN)が1以下であることを特徴とするものである。

20

【0019】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、一次粒子の集合体である二次粒子により構成されている。

【0020】

本発明に係るアルコキシマグネシウムにおいて、一次粒子の平均粒子径は、1 μm 未満であり、0.2 μm ~0.9 μm であることが好ましく、0.3 μm ~0.9 μm であることがさらに好ましい。

【0021】

また、本発明に係るアルコキシマグネシウムにおいて、二次粒子の平均粒子径は、60 μm 未満であることが好ましく、10 μm 以上60 μm 未満であることがより好ましく、15 μm 以上60 μm 未満であることがより好ましい。

30

【0022】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、一次粒子の集合体である二次粒子により構成されていることにより、オレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分としてオレフィン類を重合したときに、微粒子状の重合体の生成を好適に抑制することができる。

また、従来は一次粒子が1~10 μm と大きく、二次粒子表面から剥がれた一次粒子が微粒子状の重合体を生成する原因の一つであった。しかし、本発明に係るアルコキシマグネシウムは一次粒子の粒子径が1 μm 未満と小さく、固体触媒成分の製造工程における洗浄時に浮遊している一次粒子を排液中に容易に抜き出し得ることから、オレフィン類の重合時に微粒子状の重合体量を低減し得ると考えられる。

40

【0023】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、上記アルコキシマグネシウムを構成する一次粒子の平均粒子径/上記アルコキシマグネシウムを構成する二次粒子の平均粒子径で表される比が、0.1以下であり、0.001~0.08であることが好ましく、0.005~0.05であることがさらに好ましい。

【0024】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、上記一次粒子の平均粒子径/二次粒子の平均粒子径で表される比が0.1以下であることにより、一次粒子に比較して二次粒子が十分に成長しており、オレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分としてオレフィン類を重合

50

したときに、微粒子状の重合体の生成を好適に抑制することができる。

【0025】

なお、本出願書類において、アルコキシマグネシウムの一次粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡を用いて撮影したネガを目視により測定し、100個以上の各粒子の最長径を基に、統計解析手法により算出した平均粒子径を意味する。

また、アルコキシマグネシウム二次粒子の平均粒子径は、乾式分散に対応したレーザー回折式粒度分布測定装置を用い、乾燥状態の測定試料を各々10万個以上測定したときの平均粒子径 D_{50} （体積積算粒度分布における積算粒度で50%の粒子径）を意味する。

【0026】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、微粉、すなわち5 μm 以下の粒子径を有する粒子の含有量が、全粒子質量の3質量%以下であることが好ましく、全粒子質量の2質量%以下であることがより好ましく、全粒子質量の1質量%以下であることがさらに好ましい。

10

上記微粉は、専らアルコキシマグネシウムの二次粒子が崩壊して生成するものであるが、粒子径が上記規定を満たす限り、二次粒子を構成していない一次粒子等も微粉に含めるものとする。

【0027】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、5 μm 以下の粒子径を有する微粉の含有量が、全粒子質量の3質量%以下であることにより、オレフィン類の重合時に得られる重合体の収率を高度に維持しながら、粒径75 μm 以下の重合体の微粉量が十分に低減された重合体を容易に得ることができることから、汎用ポリオレフィンを、安定かつ低コストに提供することができる。

20

【0028】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、二次粒子の粒度分布が、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ （ここで、 D_{90} は体積積算粒度分布における積算粒度で90%の粒子径、 D_{50} は体積積算粒度分布における積算粒度で50%の粒子径（平均粒子径）、 D_{10} は体積積算粒度分布における積算粒度で10%の粒子径である。）で表す粒度分布指数（SPAN）で1.0以下であり、0.8以下であるものが好ましい。

【0029】

なお、本出願書類において、5 μm 以下の粒子径を有する微粉の含有割合は、乾式分散に対応したレーザー回折式粒度分布測定装置（マルバーン社製、マスターサイザー3000）を用いて測定される値を意味し、また、アルコキシマグネシウムを構成する二次粒子の D_{90} 、 D_{50} および D_{10} も、レーザー光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときの、体積積算粒度分布における積算粒度で、各々、90%、50%および10%の粒子径を意味する。

30

【0030】

本発明に係るアルコキシマグネシウムの二次粒子の形状は特に制限されず、乾燥状態では顆粒状又は粉末状であり、その形状は通常球形状であるが、必ずしも真球形状である必要はなく、楕円体形状あるいは馬鈴薯形状等の類球形状であってもよい。具体的には、二次粒子の長軸径 l と短軸径 w との比（ l/w ）が、3以下であるものが好ましく、1~2であるものがより好ましく、1~1.5であるものがさらに好ましい。

40

【0031】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、水銀圧入法で測定したときに、1 μm 以下の細孔径を有する細孔の50%以上の細孔の細孔径（1 μm 以下の細孔径を有する細孔のうち半数以上の細孔の細孔径）が、0.5 μm 以下であることが好ましく、0.05~0.5 μm であることがより好ましく、0.1~0.5 μm であることがさらに好ましい。

【0032】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、水銀圧入法で測定したときに、全細孔容積が0.5~1 cm^3/g であり、0.55~0.9 cm^3/g であることが好ましく、0.6~0.8 cm^3/g であることがより好ましい。

50

【0033】

本発明に係るアルコキシマグネシウムにおいて、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔径を有する細孔の50%以上の細孔の細孔径や全細孔容積が上記範囲内にあることにより、オレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分として使用して、例えばプロピレンとエチレンとを重合したときに、共重合体からなるゴム成分を細孔内に保持して粒子表面へのゴム成分の溶出を抑制して、共重合体粒子同士のべたつきや共重合体の反応容器内部への付着を抑制して、良好な粒子流動性を示すことができる。

【0034】

なお、本出願書類において、アルコキシマグネシウムの細孔径分布や細孔容積は、(株)島津製作所社製自動ポロシメータ オートポアIII 9400シリーズを用いて水銀圧入法で測定した値を意味する。

10

【0035】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、 $5\text{ m}^2/\text{g} \sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

【0036】

なお、本出願書類において、アルコキシマグネシウムの比表面積は、測定試料を、予め50で2時間真空乾燥した後、窒素とヘリウムの混合ガスを使用して、Mountech社製Automatic Surface Area Analyzer HM model-1230により、BET法を用いて自動測定した値を意味する。

20

【0037】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、嵩比重が $0.25 \sim 0.50\text{ g/ml}$ であることが好ましく、 $0.26 \sim 0.40\text{ g/ml}$ であることがより好ましく、 $0.28 \sim 0.35\text{ g/ml}$ であることがさらに好ましい。

【0038】

なお、本出願書類において、アルコキシマグネシウムの嵩比重は、JIS K 6721の規定により測定した値を意味する。

【0039】

本発明に係るアルコキシマグネシウムは、一次粒子の集合体からなる二次粒子からなることから、スプレードライ法等で作製されたアルコキシマグネシウムと比較して、一般に、比表面積が大きく、また細孔容積が大きいために、上記嵩比重を採り易くなる。

30

本発明に係るアルコキシマグネシウムが、比表面積が大きく、細孔容積が大きいものであることにより、当該アルコキシマグネシウムを用いて調製した固体触媒成分をオレフィン類の重合に供した場合に、優れた粒子性状を有した重合体が高収率で得られ、しかもブロック共重合においては、ゴム状重合体の生成割合が高い場合であっても、優れた粒子性状の共重合体を高収率で得ることができる。

【0040】

本発明に係るアルコキシマグネシウムとしては、ジエトキシマグネシウム、ジプロボキシマグネシウム、ジプトキシマグネシウム、ジペントキシマグネシウム、ジイソオクトキシマグネシウム、エトキシプトキシマグネシウム、エトキシイソオクトキシマグネシウム等から選ばれる一種以上を挙げることができ、ジエトキシマグネシウムであることが好ましい。

40

【0041】

本発明によれば、オレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分としてオレフィン類を重合したときに、微粉の発生割合が低減され、粒度分布に優れた重合体を高い重合活性の下で形成し得る、新規なアルコキシマグネシウムを提供することができる。

特に本発明に係るアルコキシマグネシウムは、オレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分として用いた際に、より良好な粒子形状と狭い粒度分布を有するオレフィン類重合体粉末を得ることができ、重合操作時の生成重合体粉末の取扱い操作性が向上し、生成重合体粉末に含まれる微粉に起因する閉塞等の発生を好適に抑制することができる。

50

【 0 0 4 2 】

次に、本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法について説明する。

本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法は、金属マグネシウムとアルコールとを触媒の存在下で反応させて固形物を形成する固形物形成工程と、前記固形物と一種以上のカルボン酸エステルとを、有機溶媒中で接触させ懸濁液を形成する接触工程とを順次施すことを特徴とするものである。

【 0 0 4 3 】

本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法において、固形物形成工程で使用する金属マグネシウムとしては、例えば、数十～数百メッシュ、より具体的には 1 0 0 メッシュ程度のものが好ましく、粉末状の反応性が良好なものが好ましい。

10

【 0 0 4 4 】

本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法において、固形物形成工程で使用する金属マグネシウムと反応させるアルコールとしては、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノールおよび 2 - エチルヘキシルアルコール等から選ばれる一種以上を挙げることができ、好ましくはエタノールを挙げることができる。

上記アルコールは、金属マグネシウムと接触させ反応する前に、水分を充分除去したものが望ましい。

【 0 0 4 5 】

また上記金属マグネシウムとアルコールとの反応に供する触媒としては、臭化メチル、塩化メチル、臭化エチル、塩化エチル等のハロゲン化アルキル、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム等の金属ハロゲン化物、ジエトキシマグネシウムなどのジアルコキシマグネシウム、沃素、酢酸エステル等から選ばれる一種以上が挙げられる。この中でも特に沃素およびジエトキシマグネシウムから選ばれる一種以上が好ましい。

20

上記触媒は固形物形成工程の初期に反応系に添加しておくことが好ましい。

【 0 0 4 6 】

金属マグネシウムとアルコールとは、金属マグネシウム / アルコールで表される質量比で、 $1 / 2 \sim 1 / 30$ となるように接触させることが好ましく、 $1 / 5 \sim 1 / 20$ となるように接触させることがより好ましく、 $1 / 9 \sim 1 / 15$ となるように接触させることがさらに好ましい。

30

【 0 0 4 7 】

上記金属マグネシウムおよびアルコールは、公知の方法で反応させることができる。

例えば、最終的に上記質量比となるように、触媒を含有する反応系に、金属マグネシウムとアルコールとを連続的または断続的に添加して接触、反応させ、次いで、アルコールの還流下に保持し、熟成反応を行う方法を挙げることができる。

上記金属マグネシウムとアルコールとの反応時間は 5 ～ 80 分間であることが好ましく、上記熟成時間は 1 ～ 30 時間であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

以上のようにして得られた固形物は上記反応で用いたアルコールを溶媒とする懸濁液のまま次工程に供してもよいし、アルコールを除去し乾燥させた状態で次工程に供してもよい。

40

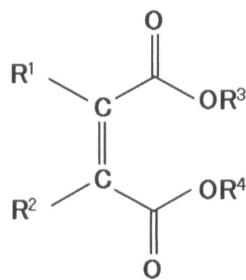
【 0 0 4 9 】

本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法においては、上記固形物形成工程で得られた固形物と、一種以上のカルボン酸エステルとを、有機溶媒中で接触させ懸濁液を形成する接触工程とを施す。

【 0 0 5 0 】

上記カルボン酸エステルとしては、脂肪族カルボン酸エステルが好ましく、下記一般式 (I) ；

【化 4】

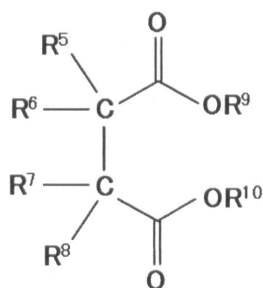


(I)

10

(式中、 R^1 および R^2 は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基であって、互いに同一でも異なってもよく、 R^1 と R^2 が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^3 および R^4 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。) で表される化合物、下記一般式 (II) ;

【化 5】



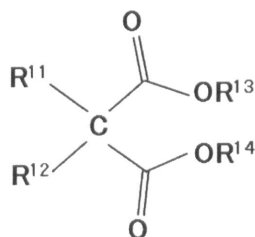
(II)

20

(式中、 $R^5 \sim R^8$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよく、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^9 および R^{10} は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。) で表される化合物および下記一般式 (III) ;

30

【化 6】



(III)

40

(式中、 R^{11} および R^{12} は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよく、 R^{11} と R^{12}

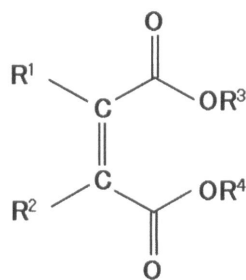
50

が互いに結合して環を形成していてもよい。R^{1 3} および R^{1 4} は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、同一であっても異なってもよい。) で表される化合物から選ばれる一種以上であることがより好ましい。

【0051】

上記カルボン酸エステルが、下記一般式 (I) ;

【化7】



(I)

10

で表される化合物である場合、R¹ および R² は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基であって、互いに同一でも異なってもよく、R¹ と R² が互いに結合して環を形成していてもよい。R³ および R⁴ は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。

20

R³ および R⁴ としては、炭素数 4 ~ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 7 ~ 12 のアルキル基がより好ましい。

【0052】

一般式 (I) で表されるカルボン酸エステルとして、具体的には、R¹ および R² が水素原子であるマレイン酸ジエステルや、

R¹ が水素原子であり、R² が炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基であるアルキルマレイン酸ジエステルや、R¹ および R² が、各々独立に、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基から選ばれる基であるジアルキルマレイン酸ジエステルや、

30

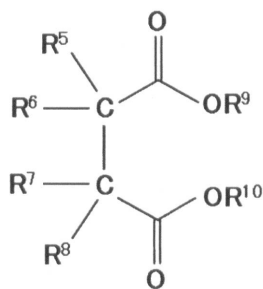
R¹ および R² のうち、少なくとも一方が炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基であるシクロアルキルマレイン酸ジエステル等から選ばれる一種以上を挙げることができ、上記カルボン酸エステルのうち、特に、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチルまたはマレイン酸ビス 2 - エチルヘキシルが好ましい。

【0053】

上記カルボン酸エステルが、下記一般式 (II) ;

40

【化 8】



(II)

10

で表される化合物である場合、 $R^5 \sim R^8$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよく、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^9 および R^{10} は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、互いに同一であっても異なってもよい。

R^9 および R^{10} としては、炭素数 4 ~ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 7 ~ 12 のアルキル基がより好ましい。

【0054】

20

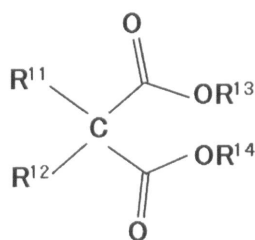
一般式 (II) で表されるカルボン酸エステルとして、具体的には、 $R^5 \sim R^8$ が水素原子であるコハク酸ジエステルや、 $R^5 \sim R^7$ が水素原子であり、 R^8 が炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基であるアルキルコハク酸ジエステルや、 $R^5 \sim R^8$ が、各々独立に、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基または分岐アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、および炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基より選ばれる基である複数のアルキル基を有するコハク酸ジエステルや、 $R^5 \sim R^8$ のうち、少なくとも一方が炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基より選ばれるシクロアルキルコハク酸ジエステル等から選ばれる一種以上を挙げることができ、上記カルボン酸エステルのうち、特に、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチルまたはコハク酸ビス 2 - エチルヘキシルが好ましい。

30

【0055】

上記カルボン酸エステルが、下記一般式 (III) ;

【化 9】



(III)

40

で表される化合物である場合、 R^{11} および R^{12} は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよく、 R^{11} と R^{12} が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{13} および R^{14} は

50

炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、同一であっても異なってもよい。

R^{13} および R^{14} としては、炭素数 4 ~ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 7 ~ 12 のアルキル基がより好ましい。

【0056】

一般式 (III) で表されるカルボン酸エステルとして、具体的には、 R^{11} および R^{12} が水素原子であるマロン酸ジエステルや、 R^{11} が水素原子であり、 R^{12} が炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基であるアルキルマロン酸ジエステルや、 R^{11} および R^{12} が、各々独立に、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基より選ばれる基であるジアルキルマロン酸ジエステルや、 R^{11} および R^{12} の少なくとも一方が、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基であるシクロアルキルマロン酸ジエステル等から選ばれる一種以上を挙げることができ、上記カルボン酸エステルのうち、特に、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチルまたはマロン酸ビス 2 - エチルヘキシルが好ましい。

【0057】

上記カルボン酸エステルは、単独で使用してもよいし、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0058】

本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法においては、接触工程において、上記固形物およびカルボン酸エステルを、有機溶媒中で接触させて懸濁液を形成する。

上記有機溶媒としては、カルボン酸エステルを溶解し、かつ固形物（マグネシウム化合物）は溶解しないものであることが適当であり、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物、塩化メチレン、1, 2 - ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素化合物、メタノール、エタノール、イソオクチルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル等のエーテル類等から選ばれる一種以上が挙げられる。これらの中でも、ヘプタン、トルエン、キシレン等の炭化水素化合物から選ばれる一種以上が好適である。

【0059】

本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法において、有機溶媒中で上記固形物とカルボン酸エステルとを接触させる際の固形物およびカルボン酸エステルの接触量は、固形物 1 g に対し、カルボン酸エステル 0.1 ミリモル以上であることが好ましく、カルボン酸エステル 0.3 ~ 60 ミリモルであることがより好ましく、カルボン酸エステル 0.5 ~ 50 ミリモルであることがさらに好ましく、カルボン酸エステル 0.5 ~ 30 ミリモルであることが特に好ましい。

また、本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法の接触工程において、有機溶媒の使用量は、上記固形物 1 g に対して、0.1 ~ 50 ml であることが好ましく、1 ~ 30 ml であることがより好ましく、2 ~ 10 ml であることがさらに好ましい。

【0060】

本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法において、有機溶媒中での上記固形物およびカルボン酸エステルの接触温度は、-20 ~ 150 が好ましく、10 ~ 130 がより好ましく、50 ~ 110 がさらに好ましい。また、有機溶媒中での上記固形物およびカルボン酸エステルの接触時間は、1 分間 ~ 50 時間が好ましく、5 分間 ~ 30 時間がより好ましく、10 分間 ~ 10 時間がさらに好ましい。

【0061】

本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法においては、接触工程において、固形物形成工程で得られた固形物と一種以上のカルボン酸エステルとを有機溶媒中で接触させ

懸濁液を形成する。

本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法においては、上記接触工程を施すことによって、上記固形物の一部がカルボン酸エステルと反応して反応物を形成するか、上記固形物の一部がカルボン酸エステルと有機溶媒との混合物中に溶解するか、または上記固形物の一部がカルボン酸エステルと有機溶媒との混合物中に遊離すると考えられる。

すなわち、本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法においては、固形物形成工程で得られた固形物を、接触工程においてカルボン酸エステルと接触させることにより、(1)例えばジアルコキシマグネシウムを構成するアルコキシ基のアルキル鎖とカルボン酸ジエステルを構成するエステル残基のアルキル鎖が入れ替わる、いわゆる「エステル交換反応」が起こる等の作用により、アルコキシマグネシウムに付着している微粉状ジアルコキシマグネシウムの少なくとも一部がカルボン酸エステルと反応して反応物を形成し、容易に除去することができるか、(2)アルコキシマグネシウムに付着している微粉の少なくとも一部をカルボン酸エステルと有機溶媒との混合物中に溶解して、容易に除去することができるか、または、(3)アルコキシマグネシウムに付着している微粉の少なくとも一部を帯電防止などの効果により遊離し易くして、洗浄処理等により容易に除去することができると考えられる。

また、固形物形成工程で得られた固形物を、接触工程においてカルボン酸エステルと接触させることにより、固形物粒子表面の平滑度が向上し、オレフィン類重合用固体触媒成分の調製に用いたときに、均一な反応が促進され、凝集体の形成を抑制することができる。

上記凝集体(凝集した固体触媒成分)はプラントでオレフィン類を重合して重合体を形成する際に、凝集体粒子が壊れて微粉重合体を生成し易いが、本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法においては、上述したように、固形物形成工程で得られた固形物を、接触工程においてカルボン酸エステルと接触させることにより、上記凝集体粒子に由来する微粉重合体の生成を好適に抑制することができる。

【0062】

本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法においては、上記接触工程後に、反応液から溶媒を除去する除去処理をさらに施してもよい。

上記除去処理は、デカンテーションやろ過等により懸濁液から溶媒を除去することにより行うことが好ましい。

【0063】

上記除去処理により、固形物形成工程で得られた反応液中に残存するカルボン酸エステルや、反応液中に一部溶解したアルコキシマグネシウムを除去し、得られるアルコキシマグネシウムの純度を向上させることができる。

本発明に係るアルコキシマグネシウムの製造方法においては、上記除去処理後に有機溶媒等によりさらに処理してもよく、有機溶媒で処理することにより除去処理後に得られる残渣(反応生成物)中に含まれる過剰のカルボン酸エステルを洗浄、除去することができる。

【0064】

本発明の製造方法により得られるアルコキシマグネシウムの詳細は、本発明に係るアルコキシマグネシウムの説明で詳述したとおりである。

【0065】

本発明によれば、オレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分としてオレフィン類を重合したときに、微粉の発生割合が低減され、粒度分布に優れた重合体を高い重合活性下で形成し得る新規なアルコキシマグネシウムを簡便に製造する方法を提供することができる。

【0066】

次に、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分について説明する。

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、本発明に係るアルコキシマグネシウム(a)と、チタンハロゲン化合物(b)と、電子供与性化合物(c)とを接触させるこ

10

20

30

40

50

とにより調製されることを特徴とするものである。

【0067】

本発明の製造方法により製造されるアルコキシマグネシウムの詳細は、上述したとおりである。

【0068】

本発明に係るアルコキシマグネシウムとして、本発明に係る製造方法で作製されたアルコキシマグネシウムを使用する場合、接触工程で使用した有機溶媒との懸濁液のまま、あるいは必要に応じて分離しあるいは乾燥した状態でオレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分とする。

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を構成するアルコキシマグネシウムとして、本発明に係る製造方法で作製されたアルコキシマグネシウムを使用する場合、固体触媒成分の製造工程の簡略化を考慮すれば、上記分離、乾燥処理を行わない懸濁液状のものが望ましいが、上記有機溶媒がアルコールやエーテルなどチタンハロゲン化合物（b）と反応するものである場合には、上記懸濁液を真空下あるいは加熱下で乾燥して有機溶媒が十分に除去されたものであることが好ましい。

【0069】

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を構成するチタンハロゲン化合物（b）としては、公知の物から選ばれる一種以上を挙げることができ、四価のチタンハロゲン化合物が好ましく、チタンテトラクロライドがより好ましい。

【0070】

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を構成する電子供与性化合物（c）としては、公知の物から選ばれる一種以上を挙げることができ、酸素原子あるいは窒素原子を有する有機化合物であることが好ましい。

【0071】

電子供与性化合物（c）としては、コハク酸エステル、マレイン酸エステル、シクロヘキセンカルボン酸エステル、エーテルカルボン酸エステル、ジカーボネート、エーテルカーボネートから選ばれる一種以上であることが好ましい。

【0072】

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分において、チタン原子、マグネシウム原子、ハロゲン原子、電子供与性化合物の含有量は特に規定されない。

【0073】

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分において、チタン原子の含有割合は、1.8～8.0質量%であることが好ましく、2.0～8.0質量%であることがより好ましく、3.0～8.0質量%であることがさらに好ましい。

【0074】

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分において、マグネシウム原子の含有割合は、10～70質量%であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましく、15～40質量%であることがさらに好ましく、15～25質量%であることが一層好ましい。

【0075】

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分において、ハロゲン原子の含有割合は、20～90質量%であることが好ましく、30～85質量%であることがより好ましく、40～80質量%であることがさらに好ましく、45～75質量%であることが一層好ましい。

【0076】

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分において、電子供与性化合物（c）の含有割合は、合計で、0.5～30質量%であることが好ましく、1～25質量%であることがより好ましく、2～20質量%であることがさらに好ましい。

【0077】

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分において、その総合性能をバランスよく

10

20

30

40

50

発揮させるためには、チタン含有量が 3 ~ 8 質量%、マグネシウム含有量が 15 ~ 25 質量%、ハロゲン原子の含有量が 45 ~ 75 質量%、電子供与性化合物 (c) の含有量が 2 ~ 20 質量%であることが望ましい。

【0078】

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法としては、上記アルコキシマグネシウム (a)、チタンハロゲン化合物 (b) および電子供与性化合物 (c) を、沸点が 50 ~ 150 の不活性有機溶媒 (d) の存在下に接触させる方法を挙げることができる。

【0079】

沸点が 50 ~ 150 の不活性有機溶媒 (d) としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、オクタン、デカン等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

沸点が 50 ~ 150 の不活性有機溶媒としては、芳香族炭化水素化合物および脂肪族炭化水素化合物が一般的であるが、反応性または反応後の洗浄時に不純物の溶解度が低下しないのであれば芳香族炭化水素および飽和炭化水素以外の不活性有機溶媒を使用してもよい。

【0080】

また、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する場合、さらに、反応系にポリシロキサンを加えてもよく、ポリシロキサンとしては、従来公知のものから適宜選択することができるが、デカメチルシクロペンタシロキサンおよびジメチルポリシロキサンから選ばれる一種以上が好ましく、デカメチルシクロペンタシロキサンがより好ましい。

【0081】

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法の詳細は、従来公知のオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法と同様である。

【0082】

なお、上述したように、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、本発明に係るアルコキシマグネシウム (a) と、チタンハロゲン化合物 (b) と、電子供与性化合物 (c) とを接触させ、反応させて得られるものであるが、本技術分野において、オレフィン類重合用固体触媒成分をその構造や物性により特定することが困難であることから、従来より、いわゆるプロダクトバイプロセス形式で特定せざるを得ないことが当業者の技術常識となっている。このため、本件明細書において、オレフィン類重合用固体触媒成分がいわゆるプロダクトバイプロセス形式で規定されたものであったとしても、その内容が明確であることは明らかである。

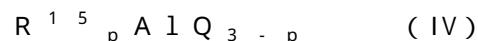
【0083】

本発明によれば、微粉の発生割合が低減され、粒度分布に優れた重合体を高い重合活性下で形成し得るオレフィン類重合用固体触媒成分を提供することができる。

【0084】

次に、本発明に係るオレフィン類重合用触媒について説明する。

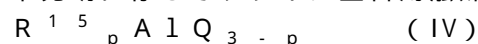
本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、(A) 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、(B) 下記一般式 (IV) ;



(式中、 R^{15} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、Q は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、p は $0 < p \leq 3$ の実数である。 R^{15} が複数存在する場合、各 R^{15} は互いに同一であっても異なってもよく、Q が複数存在する場合、各 Q は同一であっても異なってもよい。) で表される有機アルミニウム化合物および (C) 外部電子供与性化合物を含むことを特徴とするものである。

【0085】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(B) 下記一般式 (IV) ;



(式中、 R^{15} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、Q は水素原子あるいはハロゲン原子

を示し、 p は $0 < p \leq 3$ の実数である。 R^{15} が複数存在する場合、各 R^{15} は互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合、各 Q は同一であっても異なってもよい。)で表される有機アルミニウム化合物を含む。

【0086】

上記一般式(IV)で表される有機アルミニウム化合物としては、特に制限されないが、 R^{15} としては、エチル基およびイソブチル基から選ばれる一種以上を挙げることができ、 Q としては、水素原子、塩素原子および臭素原子から選ばれる一種以上を挙げることができ、 p は、2、2.5又は3が好ましく、3であることが特に好ましい。

【0087】

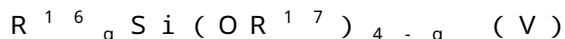
このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ- n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイドなどのハロゲン化アルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド等から選ばれる一種以上を挙げることができ、中でもジエチルアルミニウムクロライドなどのハロゲン化アルキルアルミニウム、またはトリエチルアルミニウム、トリ- n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム等から選ばれる一種以上が好ましく、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムから選ばれる一種以上がより好ましい。

【0088】

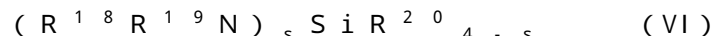
本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、外部電子供与性化合物(C)としては、公知の外部電子供与性化合物のうち酸素原子あるいは窒素原子を含有するものが好ましい。

【0089】

本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、外部電子供与性化合物(C)としては、
下記一般式(V)；



(式中、 R^{16} は、炭素数1~12のアルキル基、ビニル基、炭素数3~12のアルケニル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数3~12のシクロアルケニル基、炭素数6~15の芳香族炭化水素基または置換基を有する炭素数6~15の芳香族炭化水素基を示し、 R^{16} が複数存在する場合、複数の R^{16} は互いに同一でも異なってもよい。 R^{17} は、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、炭素数3~12のアルケニル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、炭素数6~12の芳香族炭化水素基または置換基を有する炭素数7~12の芳香族炭化水素基を示し、 R^{17} が複数存在する場合、複数の R^{17} は互いに同一でも異なってもよい。 q は0~3の整数である。)で表される有機ケイ素化合物および一般式(VI)；



(式中、 R^{18} および R^{19} は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、ビニル基、炭素数3~20のアルケニル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数3~20のシクロアルケニル基または炭素数6~20のアリール基を示し、 R^{18} および R^{19} は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよく、 $R^{18}R^{19}N$ 基が複数存在する場合、複数の $R^{18}R^{19}N$ 基は互いに同一でも異なってもよい。 R^{20} は炭素数1~20のアルキル基、ビニル基、炭素数3~12のアルケニル基、炭素数1~20のアルコキシ基、ビニルオキシ基、炭素数3~20のアルケニルオキシ基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキルオキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基を示し、 R^{20} が複数存在する場合、複数の R^{20} は互いに同一でも異なってもよい。 s は1から3の整数である。)で表されるアミノシラン化合物から選択される一種以上を挙げることができる。

【0090】

上記一般式(V)または一般式(VI)で表わされる有機ケイ素化合物またはアミノシラ

ン化合物としては、フェニルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン、フェニルアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルコキシシラン、アルキル（シクロアルキル）アルコキシシラン、（アルキルアミノ）アルコキシシラン、アルキル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、シクロアルキル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、テトラキス（アルキルアミノ）シラン、アルキルトリス（アルキルアミノ）シラン、ジアルキルビス（アルキルアミノ）シラン、トリアルキル（アルキルアミノ）シラン等を挙げることができる。

【0091】

上記一般式（V）または一般式（VI）で表わされる有機ケイ素化合物またはアミノシラン化合物として、具体的には、n-プロピルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ビス（2-エチルヘキシル）ジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルエチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ビス（エチルアミノ）メチルエチルシラン、ビス（エチルアミノ）t-ブチルメチルシラン、ビス（エチルアミノ）ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（メチルアミノ）（メチルシクロペンチルアミノ）メチルシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ビス（シクロヘキシルアミノ）ジメトキシシラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、ビス（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、エチル（イソキノリノ）ジメトキシシラン等から選ばれる一種以上を挙げることができ、中でも、n-プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルエチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、t-ブチルメチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（エチルアミノ）ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン等から選ばれる一種以上が好ましい。

【0092】

本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、（A）オレフィン類重合用固体触媒成分、（B）一般式（IV）で表される有機アルミニウム化合物および（C）外部電子供与性化合物の含有割合は、本発明の効果が得られる範囲において任意に選定することができ、特に限定されるものではないが、オレフィン類重合用固体触媒成分（A）中のチタン原子1モルあたり、（B）一般式（IV）で表される有機アルミニウム化合物が、1～2000モルであることが好ましく、50～1000モルであることがより好ましい。また、（B）一般式（IV）で表される有機アルミニウム化合物1モルあたり、（C）外部電子供与性化合物が、0.002～10モルであることが好ましく、0.01～2モルであることがより好ましく、0.01～0.5モルであることがさらに好ましい。

【0093】

本発明に係るオレフィン類重合用触媒の作製方法は、特に制限されず、（A）オレフィン類重合用固体触媒成分、（B）一般式（IV）で表される有機アルミニウム化合物および（C）外部電子供与性化合物を、公知の方法で接触させることにより作製することができる。

上記各成分を接触させる順序は任意であるが、例えば、以下の接触順序を例示することができる。

（i）（A）オレフィン類重合用固体触媒成分 （C）外部電子供与性化合物 （B）一般式（IV）で表される有機アルミニウム化合物

(ii) (B) 一般式 (IV) で表される有機アルミニウム化合物 (C) 外部電子供与性化合物 (A) 本発明の製造方法で得られたオレフィン類重合用固体触媒成分

(iii) (C) 外部電子供与性化合物 (A) オレフィン類重合用固体触媒成分 (B) 一般式 (IV) で表される有機アルミニウム化合物

(iv) (C) 外部電子供与性化合物 (B) 一般式 (IV) で表される有機アルミニウム化合物 (A) オレフィン類重合用固体触媒成分

上記接触例 (i) ~ (iv) において、接触例 (ii) が好適である。

なお、上記接触例 (i) ~ (iv) において、「」は接触順序を意味し、例えば、「(A) オレフィン類重合用固体触媒成分 (B) 一般式 (IV) で表される有機アルミニウム化合物 (C) 外部電子供与性化合物」は、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分中に (B) 一般式 (IV) で表される有機アルミニウム化合物を添加して接触させた後、(C) 外部電子供与性化合物を添加して接触させることを意味する。

10

【0094】

本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分、(B) 一般式 (IV) で表される有機アルミニウム化合物および (C) 外部電子供与性化合物を、オレフィン類不存在下で接触させてなるものであってもよいし、オレフィン類の存在下で (重合系内で) 接触させてなるものであってもよい。

【0095】

本発明によれば、微粉の発生割合が低減され、粒度分布に優れた重合体を、高い重合活性の下で形成し得るオレフィン類重合用触媒を提供することができる。

20

【0096】

次に、本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法について説明する。

本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法は、本発明に係るオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合を行うことを特徴とするものである。

【0097】

本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類の重合は、単重合であっても共重合であってもよい。

【0098】

本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等から選ばれる一種以上を挙げることができ、エチレン、プロピレンまたは1-ブテンが好適であり、プロピレンがより好適である。

30

【0099】

プロピレンを重合する場合、他のオレフィン類との共重合を行ってもよく、プロピレンと他のオレフィン類とのブロック共重合であることが好ましい。ブロック共重合により得られるブロック共重合体とは、2種以上のモノマー組成が連続して変化するセグメントを含む重合体であり、モノマー種、コモノマー種、コモノマー組成、コモノマー含量、コモノマー配列、立体規則性などポリマーの一次構造の異なるポリマー鎖 (セグメント) が1分子鎖中に2種類以上繋がっている形態のものをいう。

共重合されるオレフィン類としては、炭素数2~20のα-オレフィン (炭素数3のプロピレンを除く) であることが好ましく、具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等を挙げることができ、これ等のオレフィン類は一種以上併用することができる。とりわけ、エチレンおよび1-ブテンが好適に用いられる。

40

【0100】

本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類の重合は、有機溶媒の存在下でも不存在下でも行うことができる。

また、重合対象となるオレフィン類は、気体および液体のいずれの状態でも用いることができる。

【0101】

50

オレフィン類の重合は、例えば、オートクレーブ等の反応炉内において、本発明に係るオレフィン類重合用触媒の存在下、オレフィン類を導入し、加熱、加圧状態下に行うことができる。

【0102】

本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、重合温度は、通常200以下であるが、100以下が好ましく、活性や立体規則性の向上の観点からは、60～100がより好ましく、70～90がさらに好ましい。本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、重合圧力は、10MPa以下が好ましく、5MPa以下がより好ましい。

また、連続重合法、バッチ式重合法のいずれでも可能である。更に重合反応は一段で行ってもよいし、二段以上で行ってもよい。

【0103】

本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類を重合（以下、適宜、本重合と称する。）するにあたり、重合対象となるオレフィン類に対して本発明に係るオレフィン類重合用触媒の構成成分の一部または全部を接触させることにより、予備的な重合（以下、適宜、予備重合と称する。）を行ってもよい。

【0104】

予備重合を行うに際して、本発明に係るオレフィン類重合用触媒の構成成分およびオレフィン類の接触順序は任意であるが、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内に先ず有機アルミニウム化合物を装入し、次いで本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を接触させた後、プロピレン等のオレフィン類を一種以上接触させることが好ましい。または、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内に先ず有機アルミニウム化合物を装入し、次いで外部電子供与性化合物を接触させ、更に本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分を接触させた後、プロピレン等のオレフィン類を一種以上接触させることが好ましい。予備重合の際には、本重合と同様のオレフィン類、あるいはスチレン等のモノマーを用いることができ、予備重合条件も、上記重合条件と同様である。

【0105】

上記予備重合を行うことにより、触媒活性を向上させ、得られる重合体の立体規則性および粒子性状等を一層改善し易くなる。

【0106】

本発明によれば、微粉の発生割合が低減され、粒度分布に優れた重合体を高い重合活性下で形成し得るオレフィン類重合体の製造方法を提供することができる。

特に、本発明によれば、微粉量が極めて低減された良好な粒子形状と狭い粒度分布とを有する重合体粉末を高収率で作製することができ、重合操作時の生成重合体粉末の取扱い操作性が向上し、生成重合体粉末に含まれる微粉に起因する閉塞等の発生を好適に抑制することができる。

本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法は、特に気相法によるポリオレフィンの製造プロセスに適用することができる。

【実施例】

【0107】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の例により何ら制限されるものではない。

なお、以下に示す実施例および比較例において、オレフィン類重合用固体触媒成分中のチタン原子の含有量、アルコキシマグネシウムの平均粒子径、固体触媒成分の平均粒子径および5μm以下の微粉量は、以下の方法により測定したものである。

【0108】

（オレフィン類重合用固体触媒成分中のチタン原子含有量）

オレフィン類重合用固体触媒成分中のチタン原子含有量は、JIS 8311-1997「チタン鉱石中のチタン定量方法」に記載の方法（酸化還元滴定）に準じて測定した。

【 0 1 0 9 】

(アルコキシマグネシウム(二次粒子)の平均粒子径、粒度分布指数(S P A N)および5 μ m以下の微粉量の測定方法)

アルコキシマグネシウム(二次粒子)の体積基準積算粒度で90%の粒径(D_{90})、平均粒子径(体積基準積算粒度で50%の粒径)および体積基準積算粒度で10%の粒径(D_{10})と、アルコキシマグネシウムの5 μ m以下の微粉量は、乾式分散に対応したレーザー回折散乱式粒度分布測定装置(マルバーン社製、マスターサイザー3000)を用いて、レーザー回折法により乾式下、下記測定条件下で測定対象粒子の体積基準積算粒度分布の自動測定を行なうことで測定した。

(測定条件)

測定範囲 : 0.01 μ m ~ 3500 μ m
 分散形態 : 乾式
 分散圧 : 1.5 bar (アルコキシマグネシウム)
 0.4 bar (固体触媒成分)

レーザー散乱光強度 : 0.3 ~ 5.0 %

また、上記測定により得られたアルコキシマグネシウム(二次粒子)の D_{90} 、平均粒子径、 D_{10} より、以下の算出式により、粒度分布指数(S P A N)を求めた。

粒度分布指数(S P A N) = (体積基準積算粒度で90%の粒径(D_{90}) - 体積基準積算粒度で10%の粒径(D_{10})) / 平均粒子径(体積基準積算粒度で50%の粒径)

また、アルコキシマグネシウムの製造時、カルボン酸エステルとの接触前に得られる固形物の平均粒子径および5 μ m以下の微粉量も、上述したアルコキシマグネシウムの平均粒子径および5 μ m以下の微粉量の測定方法と同様の方法で測定した。

【 0 1 1 0 】

(アルコキシマグネシウムを構成する一次粒子の平均粒子径の測定方法)

アルコキシマグネシウムを走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製J S M - 7 5 0 0 F)にて、加速電圧5 K V、拡大倍率30,000倍で撮影した。撮影後、ネガ画像を目視により解析し、100個以上の粒子の各最長径から、統計解析手法によりアルコキシマグネシウムを構成する一次粒子の平均粒子径(体積基準積算粒度で50%の粒径)を算出した。

【 0 1 1 1 】

(実施例1)

1. ジエトキシマグネシウムの調製

(1) 固形物形成工程

窒素ガスで十分置換された攪拌器および還流冷却器を具備した容量2000 mlの丸底フラスコに、粒子径100メッシュ以下の金属マグネシウム微粉末5 g、室温のエタノール125 mlおよびヨウ素3 gを装入し懸濁液を形成した。

次いで上記懸濁液を攪拌しながら昇温して、エタノールの還流下で反応を開始させた。反応開始後、粒子径100メッシュ以下の金属マグネシウム粉末5 gとエタノール62 mlとを同時にフラスコ内に添加する操作を計4回、20分間に亘って行った。添加終了後、エタノールの還流下で、攪拌しながら10時間保持した(最終添加したマグネシウムは25 gであり、エタノールは、373 ml(約294.3 g)であり、最終添加の金属マグネシウム/エタノール = 1/11.8)。その後室温まで冷却した後、上澄みをデカンテーションし、真空乾燥して、約100 gの固形物を得た。得られた固形物の平均粒子径は58.3 μ m、5 μ m以下の微粉は5.1質量%であった。

【 0 1 1 2 】

(2) カルボン酸エステルとの接触工程

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量500 mlの丸底フラスコに上記(1)で得られた固形物20 g、常温のトルエン115 ml、マレイン酸ビス(2-エチルヘキシル)30ミリモルを投入、攪拌して懸濁液を形成した。

該懸濁液を、攪拌しながら60 まで昇温し、60 で1時間の接触を行った。次いで

、得られた懸濁液を静置して上澄み液をデカンテーションにて除去し（除去工程）、さらに60のトルエン80mlを投入し攪拌する洗浄工程を3回繰り返し、ジエトキシマグネシウムを得た。

得られたジエトキシマグネシウムは、二次粒子の平均粒子径 D_2 が $57.8\mu\text{m}$ 、粒度分布指数（SPAN）が0.8、二次粒子を構成している一次粒子の平均粒子径 D_1 が $0.6\mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒子径 D_1 /二次粒子の平均粒子径 D_2 で表される比が0.01、 $5\mu\text{m}$ 以下の微粉が0質量%、比表面積が $14\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重が 0.32g/ml であるものであった。

なお、上記のジエトキシマグネシウムをヘプタンで十分に洗浄した後、固液を分離し、ジエトキシマグネシウム中のマレイン酸ジエステルの含有量を測定したところ、0質量%であった。また、上記のジエトキシマグネシウムは、マレイン酸ビス（2-エチルヘキシル）の付加物を形成していなかった。

10

得られたジエトキシマグネシウムの $1\mu\text{m}$ 以下の細孔径を有する細孔の細孔容積と、 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の細孔径を有する細孔の細孔容積の測定結果を表1に示す。なお、得られたジエトキシマグネシウムにおいて、 $1\mu\text{m}$ を超える細孔径を有する細孔は測定されなかった。

また、上記のジエトキシマグネシウムを走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製JSM-7500F）を用いて撮影した結果を図1に示す。

図1に示すように、得られたジエトキシマグネシウムは、一次粒子の集合体である二次粒子により構成された、表面が平滑で微粉粒子が殆ど存在しないものであることが分かる。

20

また、除去工程で除去した上澄み液を遠心分離機にてさらに固液分離し、それぞれ減圧乾燥したところ、上澄み液中に遊離するジエトキシマグネシウム微粒子0.3gおよび、可溶化ジエトキシマグネシウム0.04gが回収された。

【0113】

2. 固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量500mlの丸底フラスコに、上記1.で得られたジエトキシマグネシウム20gを投入し、これにトルエン160ml、ジイソブチルマロン酸ジメチル10mlおよび四塩化チタン40mlを加えて混濁液を形成した。

30

その後、上記混濁液を昇温し、 110°C で3時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、得られた固体生成物を90のトルエン100mlで4回洗浄し、新たに四塩化チタン40mlおよびトルエン60mlを加え、 100°C に昇温し、2時間攪拌しながら反応させた。

反応終了後、40のn-ヘプタン100mlで7回洗浄して、目的とする固体触媒成分を得た。

得られた固体触媒成分は、チタン含有割合が2.6質量%、内部電子供与性化合物含有割合が13.0質量%（ジイソブチルマロン酸ジエステル13.0質量%、マレイン酸ジエステル0.0質量%）、平均粒子径 D_{50} が $47.1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 以下の微粉量が0質量%であった。

40

なお、上記固体触媒成分の平均粒子径および $5\mu\text{m}$ 以下の微粉量は、アルコキシマグネシウム（二次粒子）の平均粒子径および $5\mu\text{m}$ 以下の微粉量と同様の方法で測定したものである。

【0114】

3. オレフィン類重合用触媒の形成および重合

窒素ガスで完全に置換された内容積2.0リットルの攪拌機付オートクレーブに、トリエチルアルミニウム1.32ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン（DIPDMS）0.13ミリモルおよび上記（A）固体触媒成分をチタン原子換算で0.0026ミリモル装入して、オレフィン類重合用触媒を形成した。

その後、水素ガス1.5リットル、液化プロピレン1.4リットルを装入し、 20°C で

50

5 分間予備重合を行った後に昇温し、70 で1時間重合反応を行った。

得られた重合体について、以下の方法により、重合活性、メルトフローレート (MFR、g - PP / 10 分)、得られた重合体の75 μm以下の微粉量、平均粒子径 (D_{50})、粒度分布指数 (SPAN)、嵩密度 (BD) を測定した。結果を表2に記載する。

【0115】

< 重合活性 >

固体触媒成分1 g 当たり、重合時間1時間当たりの重合体生成量 (F) kg を示す重合活性 (kg - PP / g - cat) は下式により算出した。

重合活性 (kg - PP / g - cat) = 生成重合体 (F) kg / 固体触媒成分 g / 1 時間

10

【0116】

< 重合体の平均粒子径 D_{50} 、75 μm以下の微粉および粒度分布指数 (SPAN) の測定方法 >

得られた重合体の75 μm以下の微粉量は、デジタル画像解析式粒子径分布測定装置 (「カムサイザー」、堀場製作所社製) を用い、以下の測定条件において重合体の体積基準積算粒度分布の自動測定を行ない、平均粒子径 (体積基準積算粒度で50%の粒子径 (D_{50})) および粒子径75 μm以下の微粉量の測定値 (質量%) を得た。

(測定条件)

ファネル位置	: 6 mm	
カメラのカバーエリア	: ベーシックカメラ3%未満、ズームカメラ10%未満	20
目標カバーエリア	: 0.5%	
フィーダ幅	: 40 mm	
フィーダコントロールレベル	: 57、40 秒	
測定開始レベル	: 47	
最大コントロールレベル	: 80	
コントロールの基準	: 20	
画像レート	: 50% (1:2)	
粒子径定義	: 粒子1粒ごとにn回測定したマーチン径の最小値	

SPHT (球形性) フィッティング: 1

クラス上限値: 対数目盛32 μm ~ 4000 μmの範囲で50点を選択

30

また、上記方法により、得られた重合体の体積基準積算粒度で90%の粒子径 (D_{90}) および体積基準積算粒度で10%の粒子径 (D_{10}) の値についても同時に測定し、以下の方法により、粒度分布指数 (SPAN) を算出した。

粒度分布指数 (SPAN) = ($D_{90} - D_{10}$) / D_{50}

【0117】

< 重合体の嵩比重 (BD) の測定方法 >

重合体の嵩比重 (BD) は、JIS K 6721 に従って測定した。

【0118】

(実施例2)

「2. 固体触媒成分の調製」において、ジイソブチルマロン酸ジメチルの代わりに同モルのジイソブチルマロン酸ジエチルを用いた以外は、実施例1と同様の条件で、ジエトキシマグネシウムの調製、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成及び重合を行い、得られたアルコキシマグネシウム (ジエトキシマグネシウム) の特性、固体触媒成分の特性、触媒の特性 (重合活性) および重合体の特性を実施例1と同様に測定した。

40

得られた固体触媒成分は、固体触媒成分中のチタン含有量が3.2質量%、内部電子供与性化合物含有割合が14.0質量% (ジイソブチルマロン酸ジエステル14.0質量%、マレイン酸ジエステル0.0質量%)、平均粒子径 D_{50} が46.3 μm、5 μm以下の微粉量が0.2質量%であった。結果を表1および表2に示す。

【0119】

(実施例3)

50

「２．固体触媒成分の調製」において、ジイソブチルマロン酸ジメチルの代わりに同モルの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を用いた以外は、実施例１と同様の条件で、ジエトキシマグネシウムの調製、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成及び重合を行い、得られたアルコキシマグネシウム（ジエトキシマグネシウム）の特性、固体触媒成分の特性、触媒の特性（重合活性）および重合体の特性を実施例１と同様に測定した。

得られた固体触媒成分は、固体触媒成分中のチタン含有量が２．０質量％、平均粒子径 D_{50} が $50.6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉量が０．４質量％であった。結果を表１および表２に示す。

【０１２０】

10

（実施例４）

「２．固体触媒成分の調製」において、ジイソブチルマロン酸ジメチルの代わりに同モルのフタル酸ジブチルを用いた以外は、実施例１と同様の条件で、ジエトキシマグネシウムの調製、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成及び重合を行い、得られたアルコキシマグネシウム（ジエトキシマグネシウム）の特性、固体触媒成分の特性、触媒の特性（重合活性）および重合体の特性を実施例１と同様に測定した。

得られた固体触媒成分は、固体触媒成分中のチタン含有量が２．８質量％、平均粒子径 D_{50} が $48.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉量が０．６質量％であった。結果を表１および表２に示す。

【０１２１】

20

（実施例５）

１．ジエトキシマグネシウムの調製

実施例１「１．ジエトキシマグネシウムの調製」と同様にしてジエトキシマグネシウムを調製した。

２．固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量 500 ml の丸底フラスコに、上記１．で得られたジエトキシマグネシウム 20 g を投入し、これにトルエン 160 ml 、ジイソブチルマロン酸ジメチル 10 ml および四塩化チタン 40 ml を加えて混濁液を形成した。その後、混合溶液を昇温し、 110°C で３時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、得られた固体生成物を 90°C のトルエン 100 ml で４回洗浄し、新たに四塩化チタン 40 ml 、マレイン酸ジエチル 1 ml 、トルエン 60 ml を加え、 100°C に昇温し、２時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、 40°C の n -ヘプタン 100 ml で７回洗浄して、固体触媒成分を得た。

30

得られた固体触媒成分の特性を実施例１と同様に測定したところ、チタン含有率が２．１質量％、内部電子供与性化合物含有割合が１４．５質量％（ジイソブチルマロン酸ジエステル１０．５質量％、マレイン酸ジエステル４．０質量％）、平均粒子径 D_{50} が $49.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉量が０質量％であった。

【０１２２】

３．重合触媒の形成および重合

上記２．で得られた固体触媒成分を用いた以外は、実施例１と同様に重合を行い、実施例１と同様にして、得られた触媒の特性（重合活性）および重合体の特性を測定した。

40

結果を表１および表２に示す。

【０１２３】

（実施例６）

「１．ジエトキシマグネシウムの調製」において、マレイン酸ビス（２－エチルヘキシル）を同モルのマレイン酸ジエチルに変更した以外は、実施例１と同様の条件で、ジエトキシマグネシウムの調製、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成及び重合を行い、得られたアルコキシマグネシウム（ジエトキシマグネシウム）の特性、固体触媒成分の特性、触媒の特性（重合活性）および重合体の特性を実施例１と同様に測定した。

得られたジエトキシマグネシウムは、一次粒子の集合体である二次粒子により構成され

50

、表面が平滑で微粉粒子が殆ど存在しないものであった。また、得られたジエトキシマグネシウムは、二次粒子の平均粒子径 D_2 が $56.8 \mu\text{m}$ 、SPAN が 0.8 、二次粒子を構成している一次粒子の平均粒子径 D_1 が $0.7 \mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒子径 / 二次粒子の平均粒子径で表される比が 0.01 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉は 1.5 質量%、比表面積が $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、嵩比重が $0.31 \text{ g} / \text{ml}$ であった。得られたジエトキシマグネシウムの $1 \mu\text{m}$ 以下の細孔径を有する細孔の細孔容積と、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の細孔径を有する細孔の細孔容積を測定した結果を表 1 に示す。なお、得られたジエトキシマグネシウムにおいて、 $1 \mu\text{m}$ を超える細孔径を有する細孔は測定されなかった。

なお、除去工程で除去した上澄み液を遠心分離機にてさらに固液分離し、それぞれ減圧乾燥したところ、上澄み液中に遊離するジエトキシマグネシウム微粒子に由来する固体成分 0.2 g および、上澄み液中の可溶化ジエトキシマグネシウム 0.03 g が回収された。

10

また、上記ジエトキシマグネシウムより得られた固体触媒成分は、チタン含有量が 2.3 質量%、内部電子供与性化合物含有割合が 12.6 質量% (ジイソブチルマロン酸ジエステル 12.6 質量%、マレイン酸ジエステル 0.0 質量%)、平均粒子径 D_{50} が $45.6 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉量が 0.5 質量% であった。結果を表 1 および表 2 に示す。

【0124】

(実施例 7)

実施例 1 の「1. ジエトキシマグネシウムの調製」において、マレイン酸ビス (2 - エチルヘキシル) を同モルのジイソブチルマロン酸ジメチルに変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で、ジエトキシマグネシウムの調製、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成及び重合を行い、得られたアルコキシマグネシウム (ジエトキシマグネシウム) の特性、固体触媒成分の特性、触媒の特性 (重合活性) および重合体の特性を実施例 1 と同様に測定した。

20

得られたジエトキシマグネシウムは、一次粒子の集合体である二次粒子により構成され、表面が平滑で微粉粒子が殆ど存在しないものであった。また、得られたジエトキシマグネシウムは、二次粒子の平均粒子径 D_2 が $56.5 \mu\text{m}$ 、SPAN が 1.0 、二次粒子を構成している一次粒子の平均粒子径 D_1 が $0.5 \mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒子径 D_1 / 二次粒子の平均粒子径で表される比は 0.01 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉は 1.6 質量%、比表面積が $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、嵩比重が $0.32 \text{ g} / \text{ml}$ であった。得られたジエトキシマグネシウムの $1 \mu\text{m}$ 以下の細孔径を有する細孔の細孔容積と、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の細孔径を有する細孔の細孔容積を測定した結果を表 1 に示す。得られたジエトキシマグネシウムにおいて、 $1 \mu\text{m}$ を超える細孔径を有する細孔は測定されなかった。

30

なお、除去工程で除去した上澄み液を遠心分離機にてさらに固液分離し、それぞれ減圧乾燥したところ、上澄み液中に遊離するジエトキシマグネシウム微粒子に由来する固体成分 0.2 g および、上澄み液中の可溶化ジエトキシマグネシウム 0.02 g が回収された。

また、上記ジエトキシマグネシウムより得られた固体触媒成分は、チタン含有量が 1.9 質量%、ジイソブチルマロン酸ジエステル含有割合が 13.5 質量%、平均粒子径 D_{50} が $46.1 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉量が 0.5 質量% のものであった。結果を表 1 および表 2 に示す。

40

【0125】

(実施例 8)

実施例 1 の「1. ジエトキシマグネシウムの調製」において、マレイン酸ビス (2 - エチルヘキシル) の添加量を 30 ミリモルから 7 ミリモルに変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で、ジエトキシマグネシウムの調製、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成及び重合を行い、得られたアルコキシマグネシウム (ジエトキシマグネシウム) の特性、固体触媒成分の特性、触媒の特性 (重合活性) および重合体の特性を実施例 1 と同様に測定した。

得られたジエトキシマグネシウムは、一次粒子の集合体である二次粒子により構成され

50

た、表面が平滑で微粉粒子が殆ど存在しないものであった。また、得られたジエトキシマグネシウムは、二次粒子の平均粒子径 D_2 が $56.8 \mu\text{m}$ 、SPAN が 0.8 、二次粒子を構成している一次粒子の平均粒子径 D_1 が $0.7 \mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒子径 D_1 / 二次粒子の平均粒子径 D_2 で表される比が 0.01 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉量は 1.8 質量%、比表面積が $19 \text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重が $0.31 \text{g}/\text{ml}$ であった。得られたジエトキシマグネシウムの $1 \mu\text{m}$ 以下の細孔径を有する細孔の細孔容積と、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の細孔径を有する細孔の細孔容積を測定した結果を表 1 に示す。得られたジエトキシマグネシウムにおいて、 $1 \mu\text{m}$ を超える細孔径を有する細孔は測定されなかった。

なお、除去工程で除去した上澄み液を遠心分離機にてさらに固液分離し、それぞれ減圧乾燥したところ、上澄み液中に遊離するジエトキシマグネシウム微粒子 0.2g および、可溶化ジエトキシマグネシウム 0.03g が回収された。

また、上記ジエトキシマグネシウムより得られた固体触媒成分は、チタン含有量が 2.3 質量%、内部電子供与性化合物含有割合が 12.9 質量% (ジイソブチルマロン酸ジエステル含有量が 12.9 質量%、マレイン酸ジエステル含有量が 0.0 質量%)、平均粒子径 D_{50} は $45.6 \mu\text{m}$ であり、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉量は 0.8 質量% であった。結果を表 1 および表 2 に示す。

【0126】

(実施例 9)

実施例 1 の「1. ジエトキシマグネシウムの調製」において、マレイン酸ビス(2-エチルヘキシル)の添加量を 30 ミリモルから 14 ミリモルに変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で、ジエトキシマグネシウムの調製、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成及び重合を行い、得られたアルコキシマグネシウム(ジエトキシマグネシウム)の特性、固体触媒成分の特性、触媒の特性(重合活性)および重合体の特性を実施例 1 と同様に測定した。

得られたジエトキシマグネシウムは、一次粒子の集合体である二次粒子により構成された、表面が平滑で微粉粒子が殆ど存在しないものであった。また、得られたジエトキシマグネシウムは、二次粒子の平均粒子径 D_2 が $57.6 \mu\text{m}$ 、SPAN が 0.9 、二次粒子を構成している一次粒子の平均粒子径 D_1 が $0.6 \mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒子径 D_1 / 二次粒子の平均粒子径 D_2 で表される比が 0.01 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉量が 0.8 質量%、比表面積が $16 \text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重が $0.31 \text{g}/\text{ml}$ であった。得られたジエトキシマグネシウムの $1 \mu\text{m}$ 以下の細孔径を有する細孔の細孔容積と、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の細孔径を有する細孔の細孔容積を測定した結果を表 1 に示す。得られたジエトキシマグネシウムにおいて、 $1 \mu\text{m}$ を超える細孔径を有する細孔は測定されなかった。

なお、除去工程で除去した上澄み液を遠心分離機にてさらに固液分離し、それぞれ減圧乾燥したところ、上澄み液中に遊離するジエトキシマグネシウム微粒子 0.4g および、可溶化ジエトキシマグネシウム 0.04g が回収された。

また、上記ジエトキシマグネシウムより得られた固体触媒成分は、チタン含有量が 2.3 質量%、内部電子供与性化合物含有割合が 13.3 質量% (ジイソブチルマロン酸ジエステル 13.3 質量%、マレイン酸ジエステル 0 質量%)、平均粒子径 D_{50} が $47.4 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉量が 0 質量% であった。結果を表 1 および表 2 に示す。

【0127】

(実施例 10)

実施例 1 の「1. ジエトキシマグネシウムの調製」において、マレイン酸ビス(2-エチルヘキシル)の添加量を 30 ミリモルから 60 ミリモルに変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で、ジエトキシマグネシウムの調製、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成及び重合を行い、得られたアルコキシマグネシウム(ジエトキシマグネシウム)の特性、固体触媒成分の特性、触媒の特性(重合活性)および重合体の特性を実施例 1 と同様に測定した。

得られたジエトキシマグネシウムは、一次粒子の集合体である二次粒子により構成された、表面が平滑で微粉粒子が殆ど存在しないものであった。また、得られたジエトキシマ

グネシウムは、二次粒子の平均粒子径 D_2 が $57.8 \mu\text{m}$ 、SPAN が 0.8 、二次粒子を構成している一次粒子の平均粒子径 D_1 が $0.6 \mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒子径 D_1 / 二次粒子の平均粒子径 D_2 で表される比が 0.01 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉量は 0 質量%、比表面積が $12 \text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重が $0.33 \text{g}/\text{ml}$ であった。得られたジエトキシグネシウムの $1 \mu\text{m}$ 以下の細孔径を有する細孔の細孔容積と、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の細孔径を有する細孔の細孔容積を測定した結果を表 1 に示す。得られたジエトキシマグネシウムにおいて、 $1 \mu\text{m}$ を超える細孔径を有する細孔は測定されなかった。

なお、除去工程で除去した上澄み液を遠心分離機にてさらに固液分離し、それぞれ減圧乾燥したところ、上澄み液中に遊離するジエトキシマグネシウム微粒子 0.4g および、可溶化ジエトキシマグネシウム 0.06g が回収された。

10

また、上記ジエトキシマグネシウムより得られた固体触媒成分は、チタン含有量が 2.3 質量%、内部電子供与性化合物含有割合が 13.1 質量% (ジイソブチルマロン酸ジエステル 13.1 質量%、マレイン酸ジエステル 0 質量%)、平均粒子径 D_{50} が $48.9 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉量が 0 質量% であった。結果を表 1 および表 2 に示す。

【0128】

(実施例 11)

1. ジエトキシマグネシウムの調製

(1) 固形物形成工程

窒素ガスで十分置換された攪拌器および還流冷却器を具備した容量 2000ml の丸底フラスコに、粒子径 144 メッシュ以下の金属マグネシウム微粉末 5g 、室温のエタノール 125ml およびヨウ素 3g を装入し懸濁液を形成した。

20

次いで上記懸濁液を攪拌しながら昇温して、エタノールの還流下で反応を開始させた。反応開始後、粒子径 100 メッシュ以下の金属マグネシウム粉末 5g とエタノール 62ml とを同時にフラスコ内に添加する操作を計 4 回、 30 分に亘って行った。添加終了後、エタノールの還流下で、攪拌しながら 10 時間保持した (最終添加したマグネシウムは 25g であり、エタノールは、 373ml (約 294.3g) であり、最終添加の金属マグネシウム / エタノール = $1/11.8$)。その後室温まで冷却した後、上澄みをデカンテーションし、真空乾燥して、約 100g の固形物を得た。得られた固形物の平均粒子径は $20.5 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉は 5.9 質量% であった。

【0129】

30

(2) カルボン酸エステルとの接触工程

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量 500ml の丸底フラスコに上記 (1) で得られた固形物 20g 、常温のトルエン 115ml を投入して攪拌し、次いでマレイン酸ビス (2-エチルヘキシル) 30 ミリモルを投入して攪拌した。

その後、攪拌しながら 60°C で 1 時間接触を行い懸濁液を得た。次いで、得られた懸濁液を静置して上澄み液をデカンテーションにて除去し (除去工程)、さらに 60°C のトルエン 80ml を投入し攪拌する洗浄工程を 3 回繰り返し、ジエトキシマグネシウムを得、得られたアルコキシマグネシウム (ジエトキシマグネシウム) の特性を実施例 1 と同様に測定した。

得られたジエトキシマグネシウムは、一次粒子の集合体である二次粒子により構成された、表面が平滑で微粉粒子が殆ど存在しないものであった。また、得られたジエトキシマグネシウムは、二次粒子の平均粒子径 D_2 が $19.3 \mu\text{m}$ 、SPAN が 0.8 、二次粒子を構成している一次粒子の平均粒子径 D_1 が $0.6 \mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒子径 D_1 / 二次粒子の平均粒子径 D_2 で表される比が 0.03 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉量は 1.6 質量%、比表面積が $22 \text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重が $0.24 \text{g}/\text{ml}$ であるものであった。

40

なお、このジエトキシマグネシウムをヘプタンで十分に洗浄した後、固液を分離して、ジエトキシマグネシウム中のマレイン酸ジエステル含有量を測定したところ、 0 質量% であり、得られたジエトキシマグネシウムはマレイン酸ジエステルの付加物を形成していなかった。

得られたジエトキシマグネシウムの $1 \mu\text{m}$ 以下の細孔径を有する細孔の細孔容積と、 0

50

、1～0.5 μmの細孔径を有する細孔の細孔容積を測定した結果を表1に示す。なお、得られたジエトキシマグネシウムにおいて、1 μmを超える細孔径を有する細孔は測定されなかった。

なお、除去工程で除去した上澄み液を遠心分離機にてさらに固液分離し、それぞれ減圧乾燥したところ、上澄み液中に遊離するジエトキシマグネシウム微粒子0.5 gおよび、可溶化ジエトキシマグネシウム0.06 gが回収された。

【0130】

2. 固体触媒成分の調製

上記ジエトキシマグネシウムを用いた以外は、実施例1と同様の条件で固体触媒成分の調製を行い、得られた固体触媒成分の特性を実施例1と同様に測定した。

得られた固体触媒成分は、チタン含有割合が3.3質量%、内部電子供与性化合物含有割合が12.6質量%（ジイソブチルマロン酸ジエステル12.6質量%、マレイン酸ジエステル0質量%）、平均粒子径 D_{50} が19.2 μm、5 μm以下の微粉量が0.1質量%であった。

【0131】

3. オレフィン類重合用触媒の形成および重合

実施例1と同様の条件で、オレフィン類重合用触媒の形成および重合を行い、得られた触媒の特性（重合活性）および重合体の特性を実施例1と同様に測定した。

結果を表1および表2に示す。

【0132】

（比較例1）

実施例1の「1. ジエトキシマグネシウムの調製」において、マレイン酸ビス（2-エチルヘキシル）を添加しなかった以外は、実施例1と同様の条件で、ジエトキシマグネシウムの調製、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成及び重合を行い、得られたアルコキシマグネシウム（ジエトキシマグネシウム）の特性、固体触媒成分の特性、触媒の特性（重合活性）および重合体の特性を実施例1と同様に測定した。

得られたジエトキシマグネシウムは、二次粒子の平均粒子径 D_2 が52.9 μm、SPANが1.1、二次粒子を構成している一次粒子の平均粒子径 D_1 が0.7 μm、一次粒子の平均粒子径 D_1 / 二次粒子の平均粒子径 D_2 で表される比が0.01、5 μm以下の微粉量が4.1質量%、比表面積が25 m² / g、嵩比重が0.30 g / mlであった。得られたジエトキシマグネシウムの1 μm以下の細孔径を有する細孔の細孔容積と、0.1～0.5 μmの細孔径を有する細孔の細孔容積を測定した結果を表1に示す。なお、得られたジエトキシマグネシウムにおいて、1 μmを超える細孔径を有する細孔は測定されなかった。

また、上記ジエトキシマグネシウムより得られた固体触媒成分は、チタン含有量が3.2質量%、ジイソブチルマロン酸ジエステルの含有量が14.5質量%、平均粒子径 D_{50} は52.9 μmであり、5 μm以下の微粉量は4.1質量%であった。結果を表1および表2に示す。

また、上述した方法で得られたジエトキシマグネシウムを走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製JSM-7500F）を用いて撮影した結果を図2に示す。

得られたジエトキシマグネシウムは、多くの微粉状粒子を含み、また粒子表面に多数の凹凸が形成されてなるものであった。

【0133】

（比較例2）

実施例1の「1. ジエトキシマグネシウムの調製」において、マレイン酸ビス（2-エチルヘキシル）を同モルの9,9-ビスメトキシメチルフルオレンに変更した以外は、実施例1と同様の条件で、ジエトキシマグネシウムの調製、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成及び重合を行い、得られたアルコキシマグネシウム（ジエトキシマグネシウム）の特性、固体触媒成分の特性、触媒の特性（重合活性）および重合体の特性を実施例1と同様に測定した。

得られたジエトキシマグネシウムは、二次粒子の平均粒子径 D_2 が $57.6 \mu\text{m}$ 、SPAN が 1.2、二次粒子を構成している一次粒子の平均粒子径 D_1 が $0.7 \mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒子径 D_1 / 二次粒子の平均粒子径 D_2 で表される比が 0.01、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉量は 3.4 質量%、比表面積が $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、嵩比重が $0.33 \text{ g} / \text{ml}$ であった。得られたジエトキシマグネシウムの $1 \mu\text{m}$ 以下の細孔径を有する細孔の細孔容積と、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の細孔径を有する細孔の細孔容積を測定した結果を表 1 に示す。なお、得られたジエトキシマグネシウムにおいて、 $1 \mu\text{m}$ を超える細孔径を有する細孔は測定されなかった。

また、得られた固体触媒成分は、チタン含有量が 3.0 質量%、内部電子供与性化合物含有割合が 12.8 質量% (ジイソブチルマロン酸ジエステル 12.8 質量%、9,9-ビスメトキシメチルフルオレン 0.0 質量%)、平均粒子径 D_{50} が $47.2 \mu\text{m}$ であり、 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉量は 3.5 質量% であった。結果を表 1 および表 2 に示す。

【0134】

【表 1】

カルボン酸エステル		ジエトキシマゲネシウムの物性										
		種類	使用量 (ミリモル)	平均粒子径 (μm)		D1/D2	微粉量 ¹⁾ (質量%)	SPAN	細孔容量 (質量%)		比表面積 (m^2/g)	嵩比重 (g/ml)
				一次 粒子 (D1)	二次 粒子 (D2)				1 μm 以下	0.1-0.5 μm		
実施例1～ 実施例5	マレイン酸 ビス(2-エチルヘキシル)	30	0.6	57.8	0.01	0.0	0.8	0.7	0.5	14	0.32	
実施例6	マレイン酸 ジエチル	30	0.7	56.8	0.01	1.5	0.8	0.8	0.6	15	0.31	
実施例7	ジイソブチル マロン酸ジメチル	30	0.5	56.5	0.01	1.6	1.0	0.7	0.5	15	0.32	
実施例8	マレイン酸 ビス(2-エチルヘキシル)	7	0.7	56.8	0.01	1.8	0.8	0.8	0.6	19	0.31	
実施例9	マレイン酸 ビス(2-エチルヘキシル)	14	0.6	57.6	0.01	0.8	0.9	0.8	0.6	16	0.31	
実施例10	マレイン酸 ビス(2-エチルヘキシル)	60	0.6	57.8	0.01	0.0	0.8	0.7	0.4	12	0.33	
実施例11	マレイン酸 ビス(2-エチルヘキシル)	30	0.6	19.3	0.03	1.6	0.8	0.9	0.6	22	0.24	
比較例1	なし	0	0.7	52.9	0.01	4.1	1.1	0.7	0.5	25	0.30	
比較例2	9,9-ビスメトキシメチル フルオレン	14	0.7	57.6	0.01	3.4	1.2	0.7	0.5	15	0.33	

1) 微粉量は5 μm 以下の粒子量を意味する。

【表 2】

	固体触媒成分中の 内部電子供与性化合物	固体触媒成分特性		触媒特性	重合体特性			
		平均粒子径 D50 (μm)	粒径 5 μm の 微粉量 (質量%)		嵩比重 (BD) (g/ml)	粒径 75 μm 以下の微粉量 (質量%)	平均粒子径 D50 (μm)	SPAN
実施例 1	ジイソブチルマロン酸ジメチル	47.1	0.0	41,300 (g-pp/g-cat)	0.43	0.1	1,690	0.5
実施例 2	ジイソブチルマロン酸ジエチル	46.3	0.2	47,700	0.4	0.1	1,730	0.6
実施例 3	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	50.6	0.4	47,500	0.40	0.4	1,660	0.6
実施例 4	フタル酸ジブチル	48.5	0.6	55,000	0.42	0.3	1,720	0.6
実施例 5	ジイソブチルマロン酸ジメチル +マレイン酸ジエチル	49.2	0.0	31,500	0.44	0.1	1,490	0.4
実施例 6	ジイソブチルマロン酸ジメチル	45.6	0.5	39,900	0.43	0.3	1,590	0.5
実施例 7	ジイソブチルマロン酸ジメチル	46.1	0.5	24,000	0.44	0.5	1,280	0.5
実施例 8	ジイソブチルマロン酸ジメチル	45.6	0.8	36,100	0.44	0.3	1,490	0.5
実施例 9	ジイソブチルマロン酸ジメチル	47.4	0.0	35,400	0.44	0.1	1,500	0.5
実施例 10	ジイソブチルマロン酸ジメチル	48.9	0.0	33,000	0.45	0.1	1,520	0.4
実施例 11	ジイソブチルマロン酸ジメチル	19.2	0.1	41,800	0.41	0.2	580	0.8
比較例 1	ジイソブチルマロン酸ジメチル	57.1	3.5	38,100	0.40	1.5	1,640	0.6
比較例 2	ジイソブチルマロン酸ジメチル	47.2	3.5	39,300	0.41	1.2	1,690	0.6

表 1 および表 2 より、実施例 1 ~ 実施例 11 においては、金属マグネシウムとアルコールとを反応させ、次いでカルボン酸エステルと接触して得られた、一次粒子の集合体である二次粒子により構成され、特定の物性を有するアルコキシマグネシウムを用いているために、オレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分としてオレフィン類を重合したときに、微粉の発生割合が低減され、粒度分布に優れた重合体を高い重合活性下で形成し得るのであることが分かる。

【 0 1 3 7 】

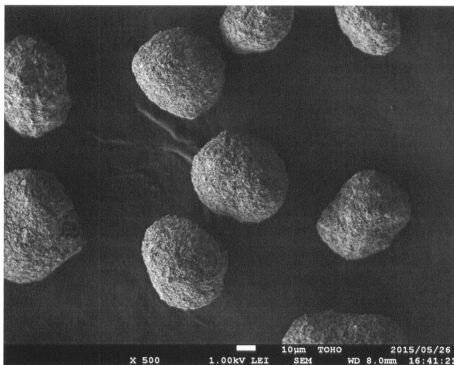
一方、表 1 および表 2 より、比較例 1 および比較例 2 においては、金属マグネシウムとアルコールとを反応させた後、カルボン酸エステルと接触しなかったり（比較例 1）、カルボン酸エステルに代えて 9, 9 - ビスメトキシメチルフルオレンと接触することにより（比較例 2）各々構成された、特定の物性を有さないアルコキシマグネシウムを用いているため、オレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分としてオレフィン類を重合したときに、特に 7.5 μm 以下の微粉が多量発生していることが分かる。

【産業上の利用可能性】

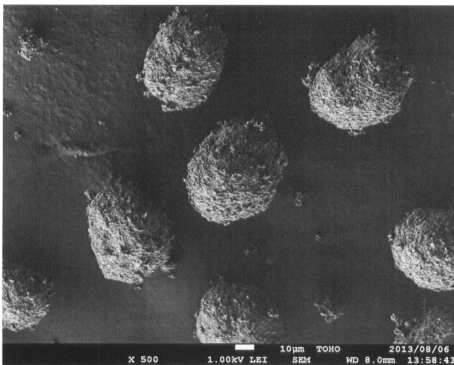
【 0 1 3 8 】

本発明によれば、オレフィン類重合用固体触媒成分の構成成分としてオレフィン類を重合したときに、微粉の発生割合が低減され、粒度分布に優れた重合体を高い重合活性下で形成し得る新規なアルコキシマグネシウムを提供することができるとともに、該アルコキシマグネシウムを製造する方法、オレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法を提供することができる。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査官 奥谷 暢子

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 2 9 7 3 7 1 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 9 5 8 9 0 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 6 9 4 6 7 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 3 0 9 2 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C 2 9 / 7 0
C 0 7 C 2 9 / 9 4
C 0 7 C 3 1 / 3 0
C 0 8 F 4 / 6 5 4
C 0 8 F 1 0 / 0 0
C 0 7 B 6 1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)