

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3573494号

(P3573494)

(45) 発行日 平成16年10月6日(2004. 10. 6)

(24) 登録日 平成16年7月9日(2004. 7. 9)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 4/649

C08F 10/00

F I

C08F 4/649

C08F 10/00 510

請求項の数 20 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願平6-156116	(73) 特許権者	596000718
(22) 出願日	平成6年7月7日(1994. 7. 7)		モンテル テクノロジー カンパニー ビー
(65) 公開番号	特開平7-53623		ーイ
(43) 公開日	平成7年2月28日(1995. 2. 28)		Montell Technology
審査請求日	平成13年6月27日(2001. 6. 27)		Company bv
(31) 優先権主張番号	MI 93A 001467		オランダ国、エムエス ホッフドルフ
(32) 優先日	平成5年7月7日(1993. 7. 7)		2132、フークステーン 66
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)	(74) 代理人	100065248
			弁理士 野河 信太郎
		(72) 発明者	エンリコ アルビザッティ
			イタリア国、28041 アローナ(エヌ
			オー)、ピア ローマ64
		(72) 発明者	ツイジアノ ダロッコ
			イタリア国、44100 フェラーラ、ピ
			ア エフ. ネリ8
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン類重合用支持触媒

(57) 【特許請求の範囲】

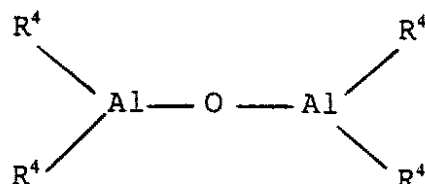
【請求項1】

(A) 活性水素原子を有する基で官能化された0. 2cc/gより大きい多孔度と30m²/gより大きい表面積を有する多孔性有機支持体、

(B) 下記式(I)～(V)

式(I)

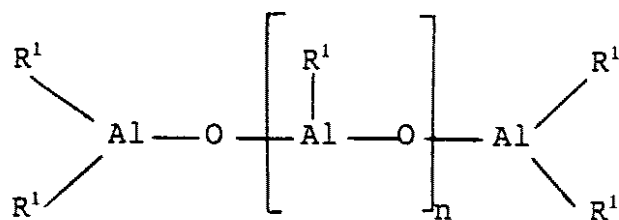
【化7】



(置換基 R⁴は同一又は異なり、水素、又はアルキル、アルケニル、アリール アルカリールあるいはアラルキル基で、これらの基は1～20の炭素原子を含有し、かつまたSiあるいはGe原子又はSi(CH₃)₃基を含有でき、又は基-O-Al(R⁴)₂であり、任意にいくつかのR⁴はハロゲン原子でもよい)

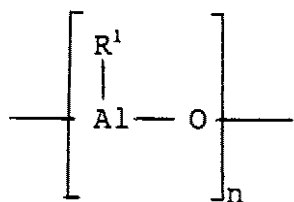
式(II)

【化 8】



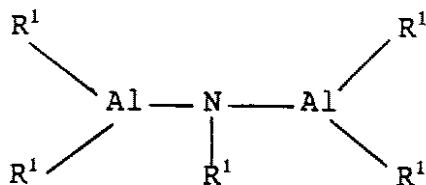
(式中 n は 0 又は 1 ～ 40 の整数、 R^1 は、水素、又はアルキル、アルケニル、アリール、アルカリールあるいはアラルキル基で、これらの基は 1 ～ 20 の炭素原子を含有し、かつまた Si あるいは Ge 原子又は $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基を含有でき、又は基 $-\text{O}-\text{Al}(\text{R}^4)_2$ であり、任意にいくつかの R^4 はハロゲン原子でもよい)
式 (III)

【化 9】



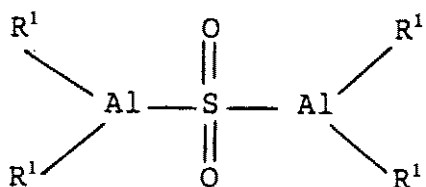
(式中 n は 2 ～ 40 の整数、 R^1 は前記と同一意味)
式 (IV)

【化 10】



(式中 R^1 は前記と同一意味)
式 (V)

【化 11】



(式中 R^1 は前記と同一意味)
からなる群より選択された少なくとも 1 つのアルミニウムの有機金属化合物と、
(C) シクロペンタジエニルタイプの少なくとも 1 つのリガンドを含有する元素周期律表の IVb 群のものから選択された遷移金属の少なくとも 1 つの化合物とからなるオレフィン類重合用支持触媒。

【請求項 2】

前記有機支持体が、直径 5 ～ 1000 μm の微細ほぼ球形の形態を有する粒子の形である請求項 1 による支持触媒。

【請求項 3】

前記有機支持体の官能基が、ヒドロキシ、1 級アミノ、2 級アミノ、スルホン酸、カルボ 50

ン酸、アミド、N-モノ置換アミド、スルホンアミド、N-モル置換スルホンアミド、スルフィド、イミド及びヒドラジド基から選択される請求項1による支持触媒。

【請求項4】

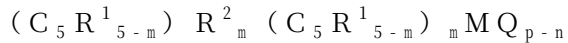
前記有機支持体が、固体支持体のg当たり0.2ミリ当量以上の官能基の量を含有している請求項1による支持触媒。

【請求項5】

前記有機支持体が、部分架橋スチレンポリマーである請求項1による支持触媒。

【請求項6】

前記遷移金属化合物が、式(I)



〔式中MはTi, Zr又は, Hf, $C_5R^{1}_{5-m}$ と $C_5R^{1}_{5-m}$ は同一又は異なって置換されたシクロペンタジエニル基で、置換分 R^1 は互いに同一又は異なり、水素、又はアルキル、アルケニル、アリール、アルカリールあるいはアラルキル基で、これらの基は1~20の炭素原子を含有し、かつまたSiあるいはGe原子又はSi(CH₃)₃基を含有でき、又は同じシクロペンタジエニル基の2つ又は4つの置換基 R^1 は4~6の炭素原子を有する1つ又は2つの環を形成できる、 R^2 は2つのシクロペンタジエニル環をブリッジ結合する基で、 C^3_2 、 $C_2R^3_4$ 、 SiR^3_3 、 $Si_2R^3_4$ 、 GeR^3_2 、 GeR^3_4 、 $R^3_2SiCR^3_2$ 、 NR^1 と PR^1 （これらは同一又は異なり R^1 である置換分 R^3 を有し、置換分 R^3 は3~6の炭素原子の1つ又は2つの環を形成してもよい）、置換分Qは同一又は異なり、ハロゲン、水素、OH、SH、 R^1 、 OR^1 、 SR^1 、 NR^1_2 又は PR^1_2 、mは0又は1、nは0又は1、でm=1のとき1、pは2又は3〕のシクロペンタジエニル化合物から選択される請求項1による支持触媒。

【請求項7】

前記アルミニウム有機金属化合物がアルモキサンである請求項1による支持触媒。

【請求項8】

前記アルミニウム有機金属化合物と前記遷移金属化合物のモル比が10~500の間である請求項1による支持触媒。

【請求項9】

不活性溶媒中で、(A)活性化水素を有する基で官能化された多孔性有機支持体と、(B)酸素、窒素と硫黄から選択された少なくとも1つの異原子を含有する少なくとも1つのアルミニウム有機金属化合物を接触させ、次いで、得られる生成物と(C)シクロペンタジエニルタイプの少なくとも1つのリガンドを含有し、元素周期律表IVb群のものから選択された遷移金属の少なくとも1つの化合物と接触させ、最後に支持触媒を溶媒を除去して回収する工程からなる請求項1~8の何れか1つによるオレフィン類重合用支持触媒の製法。

【請求項10】

不活性溶媒中で(B)酸素、窒素と硫黄から選択された少なくとも1つの異原子を含有する少なくとも1つのアルミニウム有機金属化合物と(C)シクロペンタジエニルタイプの少なくとも1つのリガンドを含有する元素周期律表IVb族のものから選択された遷移金属の少なくとも1つの化合物と接触させ、次いで、得られる生成物を(A)活性水素原子を有する基で官能化された多孔性有機支持体と接触させ、最後に支持触媒を溶媒を除去して回収する工程からなる請求項1~8の何れか1つによるオレフィン類重合用支持触媒の製法。

【請求項11】

不活性有機溶媒中で、(A)活性水素原子を有する基で官能化された多孔性有機支持体と、(B)酸素、窒素と硫黄から選択された少なくとも1つの異原子を含有する少なくとも1つのアルミニウム有機金属化合物とを接触させ、不活性有機溶媒中で(B)酸素、窒素と硫黄から選択された少なくとも1つの異原子を含有する少なくとも1つのアルミニウム有機金属化合物と(C)シクロペンタジエニルタイプの少なくとも1つのリガンドを含有する元素周期律表のIVb群のものから選択された遷移金属の少なくとも1つの化合物と

10

20

30

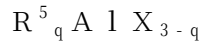
40

50

を接触させ、その後（Ａ）と（Ｂ）との接触で得られる生成物と、（Ｂ）と（Ｃ）との接触で得られる生成物を接触させ、最後に溶媒を除去して支持触媒を回収する工程からなる請求項 1 ～ 8 の何れか 1 つによる支持触媒の製法。

【請求項 1 2】

前記有機支持体が、式 V I



（式中 R^5 は 1 ～ 10 の炭素原子を含有するアルキル、アルケニル、アリール、アルカリアル及びアラルキル基から選択され、X は水素又はハロゲン、q は 1 ～ 3 の整数）のアルミニウムアルキル化合物の少なくとも 1 つと初期接触される請求項 9 ～ 11 の何れか 1 つによる方法。

10

【請求項 1 3】

アルミニウムアルキル化合物がトリイソブチルアルミニウムである請求項 1 2 による方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 ～ 8 の何れか 1 つによる支持触媒を少なくとも 1 つのオレフィンモノマーと初期重合処理に付すことにより得ることができるオレフィン類重合用の支持されかつ初期重合した触媒。

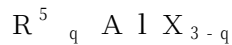
【請求項 1 5】

生成されるポリマー量が、支持触媒の重量に対し 0.5 ～ 10 重量部である請求項 1 4 による支持され初期重合した触媒。

20

【請求項 1 6】

前記有機支持体が、式 (V I)



（ R^5 、X と q は前記と同一意味）

のアルミニウムアルキル化合物の少なくとも 1 つと初期接触される請求項 1 4 又は 1 5 による支持され初期重合した触媒。

【請求項 1 7】

請求項 1 ～ 8 の何れか 1 つによる支持触媒の存在下で 1 以上のオレフィンモノマーを重合させることからなるオレフィン類の単独又は共重合方法。

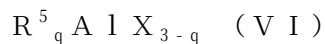
【請求項 1 8】

30

請求項 1 4 ～ 1 6 の何れか 1 つによる支持され初期重合した触媒の存在下で 1 以上のオレフィンモノマーを重合させることからなるオレフィン類の単独又は共重合方法。

【請求項 1 9】

触媒が、式 (V I)



（ R^5 、X と q は前記と同一意味）

のアルキルアルミニウム化合物から選択された少なくとも 1 つの化合物及び酸素、窒素と硫黄から選択された少なくとも 1 つの異原子を含有するアルミニウム有機金属化合物と初期接触される請求項 1 7 又は 1 8 によるオレフィン類の単独又は共重合法。

【請求項 2 0】

40

アルミニウム有機金属化合物がアルモキサンである請求項 1 9 によるオレフィン類の単独又は共重合法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明はオレフィン類重合用支持触媒、その製法、その触媒のオレフィン類重合方法への使用に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

チタニウム、ジルコニウム又はハフニウムのような遷移金属とシクロペンタジエニルタイ

50

プのリガンドとの配位コンプレックスに基づくオレフィン類重合用の均質触媒系が知られている。これらの触媒系は、一般にメチルアルモキサン（MAO）のような溶解性助触媒からなる。

【0003】

これらの均質触媒系は、チグラー・ナッタ型の伝統的な不均質触媒と比較し多くの利点がある。特に、立体規則性の程度とタイプ、分子量分布とモノマー分布の綿密なコントロールができる他に、モノマーとして高級 α -オレフィン類、ジオレフィン類とジエン類の使用が容易になる。従って、顕しく改良した性質を有する新しいポリマーを得ることができる。

【0004】

しかし、これらの触媒系は反応系に溶解するので、溶液で行われない重合方法への利用は容易ではない。その上、上記触媒を用いる方法で得られるポリマーは、一般に、満足する形態特質を持たない。

この欠点を避けるため、上記の触媒の少なくとも1つの成分を不溶性固体支持体に支持することによる系が示唆された。殆どの場合に、これらの固形支持体は、無機酸化物、特にシリカ又はアルミナからなるものである。

【0005】

従来技術において、ポリマータイプの支持体を使用する機会が予見される場合がある。ヨーロッパ特許出願EP-279863とEP-295312にはメチルアルモキサンとビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドからなる支持された均質触媒が記載されている。他に、シリカ無機支持体、ポリエチレン又はポリスチレンからなる有機支持体を使用されている。支持触媒を作るのに、メチルアルモキサンを沈殿する機能を有するn-デカンが使用されている。n-デカン中エチレンとの初期重合後の支持触媒は、気相でのエチレンの重合に使用されている。ふさわしい結果を達するのに、固形支持体のg当たり大量のメチルアルモキサンが用いられている。

【0006】

ヨーロッパ特許出願EP-518092には、ポリプロピレンに支持したメタロセン／アルモキサンタイプの触媒が記載されている。これらの触媒は、液体モノマー中又は気相でのプロピレンの重合反応を行うのに使用されている。しかし得られるポリマーの嵩密度については何も記載されていない。

ポリマー材に支持されたこれらの触媒系は、懸濁又は気相で行われる方法に使用でき収率もほぼほぼであるが、良好な形態特性をもつポリマーは得られない。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本出願人は、メタロセン／アルモキサン触媒系を官能化された多孔性有機支持体に支持することにより有利に不均質化できることを見出した。これにより、ふさわしい活性を有する球状粒子の形で触媒を得、触媒の形状を再現し、そのため調節された形態と高い嵩密度を有するポリマーを作ることができる。

【0008】

従って、この発明の目的は、（A）活性水素原子を有する基で官能化された多孔性有機支持体、

（B）酸素、窒素及び硫黄からなる群より選択された少なくとも1つの異原子を含有する少なくとも1つのアルミニウムの有機金属化合物と、

（C）シクロペンタジエニルタイプの少なくとも1つのリガンドを含有する元素周期律表のIVb、Vb又はVIb群のものから選択された遷移金属の少なくとも1つの化合物とからなるオレフィン類重合用支持触媒を提供する。

【0009】

この発明の他の目的は、不活性溶媒中で成分（A）、（B）、（C）間の接触を行う工程からなるこの発明の支持触媒の製法である。

この発明のさらなる目的は、この発明の支持触媒を少なくとも1つのオレフィンモノマー

10

20

30

40

50

との初期重合処理に付すことにより得ることができるオレフィン類の重合用の支持され初期重合した触媒である。

【0010】

この発明のさらに他の目的は、この発明の支持触媒の存在下で1以上のオレフィンモノマーの重合反応を行うことからなるオレフィンの単独又は共重合方法である。

この発明の他の目的は、この発明の支持され初期重合した触媒の存在下で1以上のオレフィンモノマーの重合反応を行うことからなるオレフィンの単独又は共重合方法である。

【0011】

〔好ましい具体例〕

有機支持体の多孔度 (porosity) (B. E. T.) は、一般的に 0.2 cc/g より大で、 0.5 cc/g より大が好ましく、 1 cc/g より大がより好ましい。特に使用に適する支持体は $1 \sim 3 \text{ cc/g}$ の多孔度を有する。 10

有機支持体の表面積 (B. E. T.) は一般 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ より大で、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より大が好ましく、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ より大がより好ましい。特に表面積は、約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 及びそれ以上の値とすることができる。

【0012】

有機支持体は、調節された形態、特に約 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の間の直径を有する微細ほぼ球状形態の形が好ましい。

この発明の触媒に使用できる支持体は、多孔度と表面積に関して上記の特性を有し、活性水素原子を有する官能基を示すポリマーである。 20

【0013】

適切な官能基の例は、ヒドロキシ基、1級と2級アミノ基、スルホン基、カルボキシル基、アミド基、N-モノ置換アミド基、スルホンアミド基、N-モノ置換スルホンアミド基、スルフヒドリル基、イミド基、ヒドラジド基がある。

支持体に含有される官能基の量は、一般に固形支持体の g 当たり 0.2 ミリ当量 (meq) より大で、好ましくは 0.5 meq より大で、より好ましくは $1 \sim 6 \text{ meq}$ の間である。

【0014】

この発明の触媒に使用するのに特に適する支持体の群は、部分架橋の多孔性スチレンポリマー類から得ることができる。これらの支持体は、スチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルトルエン、メチルスチレンやこれらの混合物のようなスチレン系モノマーと、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエンやこれらの混合物のような架橋しうるコモノマーとの共重合で作ることができる。好ましいスチレンポリマー類は、部分架橋スチレン/ジビニルベンゼンコポリマーである。これらの共重合体の製法は、例えば米国特許第4224415号に記載されており、その記載をここに入れる。 30

【0015】

このタイプの多孔性ポリマーは、公知法により官能化できる。ポリスチレン樹脂を官能化する最も普通の方法は“Comprehensive Pol. Sci., (Pergamon Press), 82~85頁、1989年”に記載されている。 40

α -ヒドロキシアルキル化樹脂の製法は、藤田らにより“Separation Science and Technology, 26巻, 1395~1402頁、1991年”に記載されている。

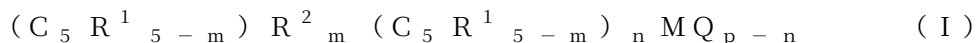
【0016】

この発明の支持体として使用できる官能化多孔性スチレン系ポリマーとしては、スチレン系モノマーと、活性水素含有基で官能化されたコモノマー又はそのプレカーサーとの共重合で直接的に得ることができるものもある。これらのポリマーの例は、ヨーロッパ特許出願EP-496405に記載されている、ヒドロキシ基で官能化されたスチレン系コポリマーである。

【0017】

元素周期律表 I V b、V b 又は V I b 群の遷移金属は、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムとバナジウムから選択するのが好ましく、ジルコニウムが特に好ましい。

この発明による支持触媒に使用しうる遷移金属化合物は、例えば式 (I) のシクロペンタジニル化合物



(式中 M は T i, Z r, H f 又は V; 2 つの $C_5 R^1_{5-m}$ 基は、同一又は異なって置換されたシクロペンタジエニル環で、置換基 R^1 は互いに同一又は異なって、水素、又は 1 ~ 20 の炭素原子を含有し、また S i, G e, あるいは S i (C H₃)₃ 基を含有してもよいアルキル、アルケニル、アリール、アルカリール又はアラキル基であり、その上同一シクロペンタジエニル環上の 2 つ又は 4 つの置換分は 4 ~ 6 の炭素原子を有する 1 つ又は 2 つの環を形成してもよい; R_2 は 2 つのシクロペンタジエニル環を結合するブリッジ基で、 $C R^3_2$ 、 $C_2 R^3_4$ 、 $S i R^3_2$ 、 $S i_2 R^3_4$ 、 $G e R^3_2$ 、 $G e_2 R^3_4$ 、 $R^3_2 S i C R^3_2$ 、 $N R^1$ 又は $P R^1$ (置換基を R^3 は互いに同一又は異なって、 R^1 又は 2 つの又は 4 つの置換基 R^3 は 3 ~ 6 の炭素原子を有する 1 つまたは 2 つの環を形成してもよい); 置換分 Q は互に同一又は異なって、ハロゲン、水素、 R^1 、 $O R^1$ 、 $S R^1$ 、 $N R^1_2$ 又は $P R^1_2$; m は 0 又は 1、n は 0 又は 1 で m = 1 のとき 1 であり; p は 2 又は 3 で好ましくは 3 である。

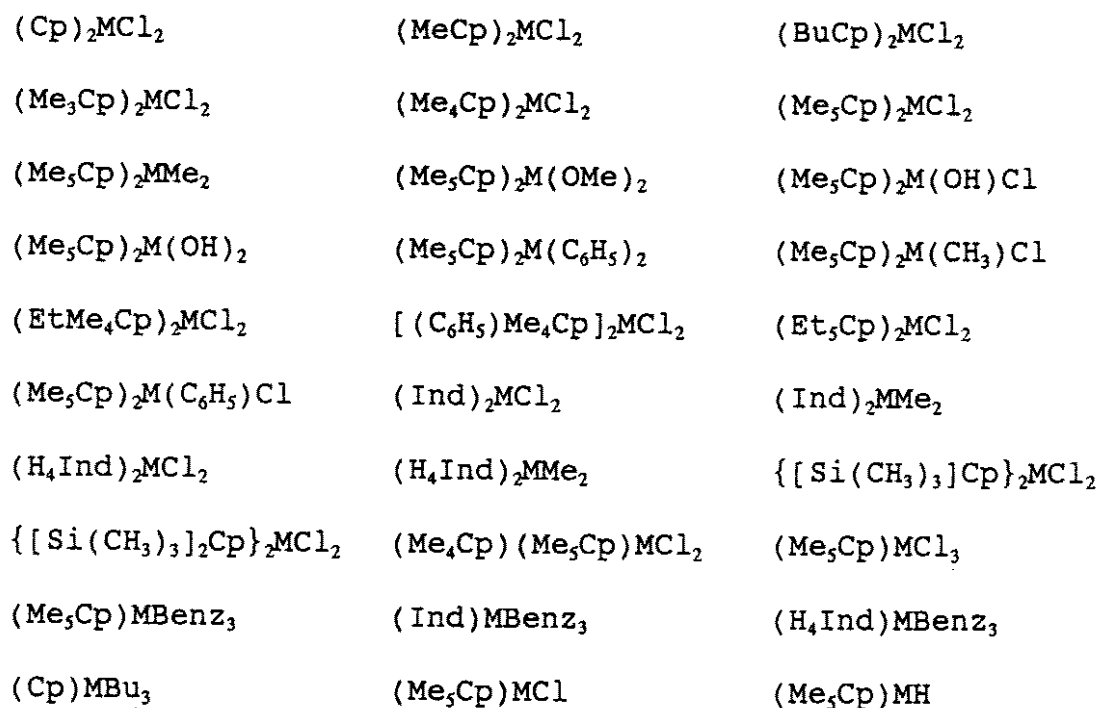
【0018】

m = 0 の場合に、特に適するシクロペンタジエニル化合物は、基 $C_5 R^1_{5-m}$ がシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、インデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基から選ばれ、置換基 Q がクロル又は C_{1-7} 炭化水素基、好ましくはメチル基である。

式 (I) (m = 0) のシクロペンタジエニル化合物の限定されない例としては、次のものがある

【0019】

【化1】



【0020】

上記式中 Me = メチル、Et = エチル、Bu = ブチル、Cp = シクロペンタジエニル、Ind = インデニル、 $H_4 Ind$ = 4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル、Benz = ベンジル、M は T i, Z r, H f 又は V で、好ましくは Z r である。

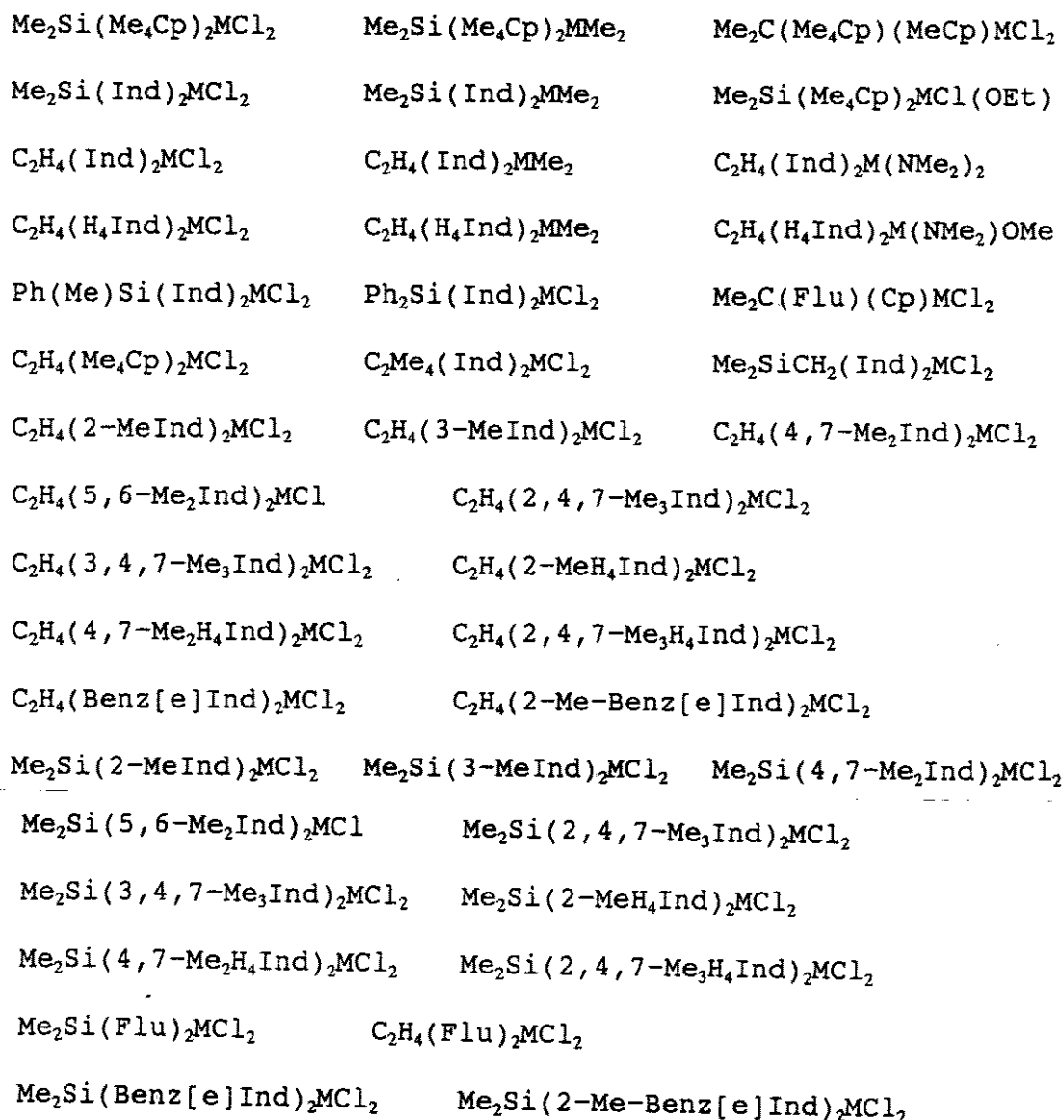
$m = 1$ の場合に、特に適するシクロペンタジエニル化合物は、基 $C_5 R_5 - m$ がシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、インデニル、2-メチルインデニル、4, 7-ジメチルインデニル、2, 4, 7-トリメチルインデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル、4, 7-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル、2, 4, 7-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル又はフルオレニル基で、 R^2 は $Si(CH_3)_2$ 、 C_2H_4 、 $C(CH_3)_2$ から選択した2個の基、置換分 Q はクロル原子、又は C_{1-7} 炭化水素基好ましくはメチル基である。

【0021】

$m = 1$ の式 (I) のシクロペンタジエニル化合物の非限定的な例には次のものが含まれる 10

【0022】

【化2】



【0023】

式中 Me = メチル、 Cp = シクロペンタジエンル、 Ind = インデニル、 Flu = フルオレニル、 Ph = フェニル、 H_4ind = 4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル、 $M = Ti, Zr, Hf$ 又は V で、好ましくは Zr である。

この発明の支持触媒に使用できる遷移金属化合物の他のタイプは、たとえばヨーロッパ特許出願 $EP-416815$ 、 $EP-420436$ 、 $EP-520732$ (この内容をここに導入する) に記載のモノシクロペンタジエニル “コンストレインド ジェオメトリー (50

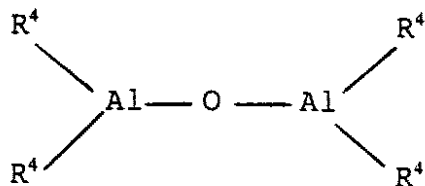
constrained geometry) ”の化合物である。

【0024】

この発明の支持触媒に使用できる有機金属化合物は、
例えば、

【0025】

【化3】



10

【0026】

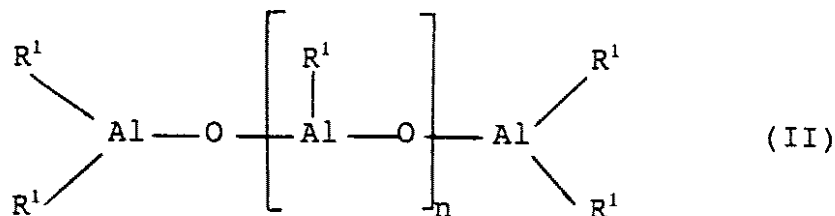
(置換基 R^4 は同一又は異なり R^1 で定義したと同じもの又は基 $-\text{O}-\text{Al}(\text{R}^4)_2$ であり、任意にいくつかの R^4 はハロゲン原子でもよい)

のタイプの少なくとも1つの基を含有する線状、分枝状又は環状アルモキサンである。

特に、線状化合物の場合に、式 (II)

【0027】

【化4】



20

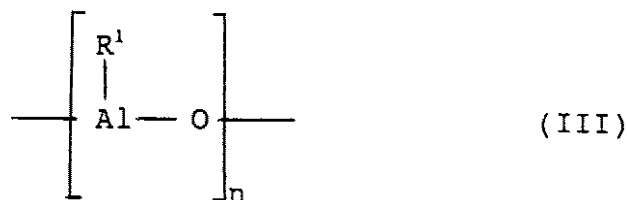
【0028】

(式中 n は0又は1～40の整数、 R^1 は前記と同一意味)

のアルモキサン、環状化合物の場合に、式 (III)

【0029】

【化5】



40

【0030】

(式中 n は2～40の整数、 R^1 は前記と同一意味)

のアルモキサンを使用することができる。

この発明の支持触媒に使用するのに適するアルモキサンの例は、 R^1 がメチル、エチル又はイソブチル基の化合物で、特にメチルアルモキサン (MAO) とイソブチルアルモキサン (TIBAO) である。

【0031】

この発明の支持触媒に使用できるアルミニウムの有機金属化合物の特別の群は、アルミニウムアルキル又はアルミニウムアルキルヒドリドを水と、1:1～100:1のモル比で反応させて得られる化合物である。この種の化合物はヨーロッパ特許出願 EP-5758

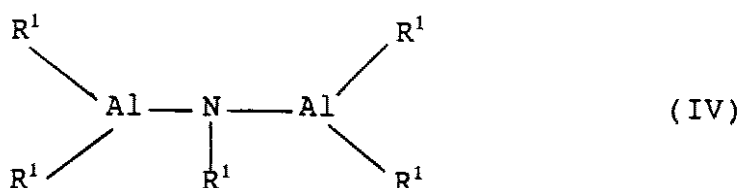
50

75（内容をここに導入する）に記載されている。

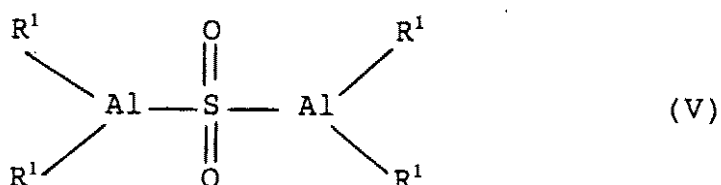
その上、この発明の支持触媒に使用できるアルミニウムの有機金属化合物としては、式（I V）又は式（V）

【0032】

【化6】



10



20

【0033】

（式中 R^1 は前記と同一意味）

の化合物がある。

この発明の支持触媒中のアルミニウムと遷移金属とのモル比は、一般的に10～500の間、好ましくは20～200の間、より好ましくは30～100の間である。

この発明の支持触媒は、成分（A）、（B）、（C）を異なる順序で接触させて作ることができる。

【0034】

この発明の支持触媒の有利な方法は、不活性溶媒中で、（A）活性化水素を有する基で官能化された多孔性有機支持体と、（B）酸素、窒素と硫黄から選択された少なくとも1つの異原子を含有する少なくとも1つのアルミニウム有機金属化合物を接触させ、得られる生成物と次いで（C）シクロヘンタジエニルタイプの少なくとも1つのリガンドを含有し、元素周期律表I V b、V b又はV I b群のものから選択された遷移金属の少なくとも1つの化合物と接触させ、最後に支持触媒を溶媒を除去に回収する工程からなるオレフィン類重合用支持触媒の製法からなる。

30

【0035】

この発明の支持触媒の他に製法は、不活性溶媒中で（B）酸素、窒素と硫黄から選択された少なくとも1つの異原子を含有する少なくとも1つのアルミニウム有機金属化合物と（C）シクロペンタジエニルタイプの少なくとも1つのリガンドを含有物元素周期律表I V b、V b又はV I b族のものから選択された遷移金属の少なくとも1つの化合物と接触させ、次いで、得られる生成物を（A）活性水素原子を有する基で官能化された多孔性有機支持体と接触させ、最後に支持触媒を溶媒を除去して回収する工程からなるオレフィン類重合用支持触媒の製法からなる。

40

【0036】

支持触媒のその他の製法は、不活性有機溶媒中で、（A）活性水素原子を有する基で官能化された多孔性有機支持体と、（B）酸素、窒素と硫黄から選択された少なくとも1つの異原子を含有する少なくとも1つのアルミニウム有機金属化合物とを接触させ、不活性有機溶媒中で（B）酸素、窒素と硫黄から選択された少なくとも1つの異原子を含有する少なくとも1つのアルミニウム有機金属化合物と（C）シクロペンタジエニルタイプの少なくとも1つのリガンドを含有する元素周期律表のI V b、V b又はV I b群のものから選

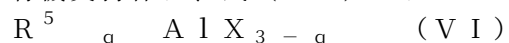
50

択された遷移金属の少なくとも1つの化合物とを接触させ、その後(A)と(B)との接触で得られる生成物と、(B)と(C)との接触で得られる生成物を接触させ、最後に溶媒を除去して支持触媒を回収する工程からなる支持触媒の製法からなる。

【0037】

上記したこの発明の支持触媒の製法は、一般に $-80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で行われる。

有機支持体は、式(VI)のアルミニウムアルキル化合物



(式中 R^5 は1~10の炭素原子を含有するアルキル、アルケニル、アリール、アルカリアル、アラルキル基、Xは水素又はハロゲン、qは1~3の整数)と初期接触さすのが有利である。

10

【0038】

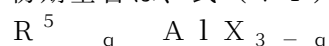
式(VI)のアルミニウムアルキル化合物の非限定的な例には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムのようなアルミニウムトリアルキル；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリドのようなジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドのようなジアルキルアルミニウムヒドリド；イソプレニルアルミニウムなどが含まれる。トリイソブチルアルミニウムが好ましいアルミニウムアルキル化合物である。使用前に、この発明の支持触媒は、初期重合処理、すなわち、これらと少量の少なくとも1つのオレフィン系モノマーとの初期接触に付すことができる。

20

【0039】

初期重合処理は、一般に有機溶媒中で行われる。この工程で生成されるポリマー量は、一般に、使用された支持触媒重量に対し、0.5~10重量部である。

初期重合は、式(VI)

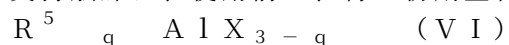


(式中各記号は前記と同一意味)

のアルミニウムアルキル化合物の存在下、又は上記のアルミニウムの有機金属化合物(B)特にアルモキサン存在下で行うのが有利である。式VIのアルミニウムアルキル化合物の使用が好ましい。

【0040】

この発明の支持触媒は、オレフィン類の単独又は共重合反応に使用できる。この発明の支持触媒は、使用前に、特に初期重合していない触媒は、式(VI)



(式中各記号は前記と同一意味)

のアルキルアルミニウム化合物、又は上記のアルミニウムの有機金属化合物(B)、特にアルモキサンと初期接触さすのが有利である。式(VI)のアルミニウムアルキル化合物が好ましい。

【0041】

この発明の支持触媒は、エチレンの単独重合、特にHDPEの製造に用いるのに適する。

その上この発明の支持触媒は、エチレンとオレフィンモノマーとの共重合、特にLLDPEの製造に用いるのに適する。

40

得られるLLDPEコポリマーは、一般に80~99モル%のエチレン単位含量を有する。密度(density)は一般に0.87~0.95cc/gの間で、ポリマー鎖内にモノマー単位が均一に分布していることにより特長を有する。

【0042】

上記エチレンコポリマーのコモノマーとして使用できるオレフィン類には、式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (Rは1~20の炭素原子含有する直鎖、分枝又は環状基)の α -オレフィン類ならびにシクロオレフィン類がある。

これらのオレフィン類の限定されない例は、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1

50

ーテトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、アルキルシクロヘキセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、4, 6-ジメチル-1-ペンテンである。

【0043】

上記のエチレンコポリマーは、例えば、1, 4-ヘキサジエン、イソプレン、1, 3-ブタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエンのような、ポリエン誘導単位、特に共役又は非共役、線状又は環状のジエン誘導単位の少量を含んでもよい。

エチレンコポリマーは、式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ のオレフィン誘導単位、シクロオレフィン誘導単位及び／又はポリエン誘導単位を一般に1～20モル%の量で含む。

【0044】

この発明の支持触媒の興味ある他の用途は、エチレンと式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (Rは1～10の炭素原子含有のアルキル基) と、任意に少量のポリエン誘導単位を含む弾性コポリマーの製造である。

この発明の支持触媒で得られる飽和弾性コポリマーは、一般に15～85モル%のエチレン単位を含み、残部は、1以上の α -オレフィンの単位及び／又は環化重合しうる1つの非共役ジオレフィンの単位から構成される。

【0045】

不飽和弾性コポリマーは、エチレンと α -オレフィンとの重合から由来の単位の他に、1以上のポリマーの共重合から由来の不飽和単位の少量割合を含有する。不飽和単位の含量は、一般に0.1～5重量%の間で、好ましくは0.2～2重量%の間である。

この発明の支持触媒で得ることができるエチレンの弾性コポリマーは、灰分が低含量で、ポリマー鎖中モノマーが均一に分布しているといった価値のある性質を特徴としている。

【0046】

上記の弾性エチレンコポリマーにおけるモノマーとして使用できる α -オレフィン類には、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンが挙げられる。

環化重合しうる非共役オレフィン類としては、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、2-メチル-1, 5-ヘプタジエンが使用できる。

【0047】

モノマーと使用できるポリエン類は、次の群からなるものが挙げられる。一環化重合しうる非共役ジオレフィン類、例えば、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、一不飽和モノマー単位を与えうるジエン類、特に共役ジエン類（例えば、ブタジエンとイソプレン）；線状非共役ジエン類（例えばトランス-1, 4-ヘキサジエン、シス-1, 4-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、11-メチル-1, 10-ドデカジエン）；単環性ジオレフィン類（例えばシス-1, 5-シクロオクタジエン、5-メチル-1, 5-シクロオクタジエン）；二環性ジオレフィン類（例えば、4, 5, 8, 9-テトラヒドロインデン、6及び／又は7-メチル-4, 5, 8, 9-テトラヒドロインデン）；アルケニル又はアルキリデン-ノルボルネン（例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、エキソ-5-イソプロピル-2-ノルボルネン）；多環性ジオレフィン（例えばジシクロペンタジエン、トリシクロ〔6. 2. 1. 0^{2, 7}〕-4, 9-ウンデカジエン及びその4-メチル誘導体）。

【0048】

この発明の更に興味ある用途は、例えば1-ブテンのような α -オレフィンとプロピレンの単独又は共重合である。触媒系の使用により、アイソタクチック、シンジオタクチック又はアタックチック構造を示すポリマーを得ることができる。

この発明の支持触媒の興味ある他の用途は、シクロオレフィンのポリマーの製造である。単環性又は多環性オレフィンモノマーは、単独重合又は非環状オレフィンモノマーとの共重合も何れもできる。この発明の支持触媒で作ることができる環状オレフィンポリマーの

10

20

30

40

50

例としては、ヨーロッパ特許出願EP-501370とEP-407870（その内容をここに記入する）に記載のものが挙げられる。この発明の支持触媒の使用する重合法は、不活性化炭化水素溶媒の存在下又は非存在下での液相で行うことができる。この溶媒としては、プロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブテン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素、トルチンのような芳香族炭化水素が挙げられる。

【0049】

この発明の支持触媒を使用する重合法は、気相で有利に行うことができる。

重合温度は、一般に0℃～250℃の間である。特に、HDPEとLLDPEの製造法での重合温度は、一般に20℃～150℃の間、特に40℃～90℃の間である。弾性コポリマーの製造での重合温度は、一般に20℃～100℃の間、特に30℃～80℃の間である。

10

【0050】

コポリマーの分子量は、重合温度、触媒成分のタイプと濃度を変化させ、又は水素のような分子量調整剤の使用によって簡単に変化させることができる。

分子量分布は、異なるメタロセンの混合物を使用するか、重合温度及び／又は分子量調節剤の濃度の異なる多段で重合を行うかで変えることができる。

重合収率は、触媒のメタロセン成分の純度による。従って、メタロセン化合物は、そのまま又は精製処理に付して、この発明の支持触媒に使用できる。

【0051】

この発明の支持触媒で得ることができるポリマーは、良好な形態特性を有しており、使用する触媒と重合条件により100～3000μmの直径を有する球状粒子として得ることができる。

20

次の例は、この発明を例証するためのものでこれによって限定されない。

特性付け

支持体での官能基の存在はIR分析によって確認した。活性水素含有の官能基の定量測定は、支持体とアルミニウムトリエチルとの反応中、ガス容量測定で行った。

【0052】

多孔度と表面積は、カルロエルバ社のSORPTOMATIC 1900装置を使用する方法B. E. T. による窒素吸収ならびにカルロエルバ社のPOROSIMETER 200の手段による水銀ポロシメトリーで測定した。

30

極限粘度（intrinsic viscosity, I. V.）は、135℃でテトラヒドロナフタレン中で測定した。

【0053】

示差走査熱量測定は、次の方法によりパーキン エルマー社のDSC-7 装置で行った。約10mgのサンプルを10℃/分の走査速度で180℃で加熱した。サンプルを180℃で5分間保ち、次いで、10℃/分の走査速度で冷却した。その後、第2の走査を第1と同じ様式に従って行った。第2走査で得た値を報告する。

コポリマー中のコモノマー単位の含量はIR分析により測定した。

【0054】

ポリマーの絶体密度はASTM法D-1505による密度傾斜カラムによって測定した。詰め嵩密度（tamped bulk density, T. B. D）と盛込み嵩密度（poured bulk density, P. B. D）はDIN-53194の方法により測定した。

40

触媒成分の製造

エチレンービス（インデニル）ジルコニウムジクロリド

（A）1, 2-ビスインデニルエタンの製造

J. Ewen（JACS, 1987, 109, 6544, Suppl. mat）の方法で行った。

【0055】

2リットルの2口丸底フラスコ中で、50g（437ミリモル）のインデンを500

50

ml のテトラヒドロフランに不活性雰囲気下で溶解し、 -78°C に冷却した。175 ml (ヘキサン中2.5 M, 437.5ミリモル)のn-ブチルリチウムをゆっくり(1時間)滴加した。混合物を室温まで加温し、攪拌下で4時間保持した。これを -78°C に冷却した後、100 ml のテトラヒドロフランに溶解した40.42 g (215ミリモル)のジブロモメタンを20分以内に滴加した。その終わりに、温度を 50°C に上げ、12時間攪拌し、次いで室温に上げ20 mlの水を加えた。有機相を乾燥し、残渣をペンタンで抽出した。減圧蒸留して28.65 g (収率51.6%)の製品を得た。

(B) エチレンービス(インデニル)ジルコニウムジクロリドの製造

冷却器付の250 ml の2口丸底フラスコに、8 g (31ミリモル)の1, 2-ビスインデニルエタンと100 ml の無水テトラヒドロフランを入れて、黄色の溶液を得る。 -78°C に冷却後、40 ml (ヘキサン中1.6 M, 64ミリモル)のブチルリチウムを滴加し、沈殿を得、これを再び加熱して赤黄色溶液を得る。上記と同タイプのフラスコ中に8.67 g (37.2ミリモル)の ZrCl_4 を導入し、 -196°C に冷却した。さらに50 mlのテトラヒドロフランを濃縮し(強い発熱反応)、混合物を室温まで上げ、その後40分間加熱還流した。室温で攪拌下に、ビスインデニルエタンのリチウム塩溶液を ZrCl_4/THF 付加物の溶液に加え、暗所で20時間攪拌した。 0°C で HCl ガスを導入して、黄色の沈殿物と共に黄色溶液を得た。この溶液を減圧濃縮し、溶媒の一部を除去し、 -20°C に冷却し、濾取した。沈殿分をさらにジクロロメタンで抽出精製し、2.3 g (14.7%)の生成物を得た。

エチレンービス(4, 7-ジメチルインデニル)ジルコニウムクロリド

(A) 4, 7-ジメチルインデンの製造

“Organometallics, 1990, 9, 3098”に記載の方法により、p-キシレンから54%の収率で得た。

(B) 1, 2-ビス(4, 7-ジメチル-3-インデニル)エタンの製造

38.2 g (265ミリモル)の4, 7-ジメチルインデンを350 ml のテトラヒドロフランに溶解し、 0°C に上げた。その後、165 ml (ヘキサン中1.6 M, 264ミリモル)の7-ブチルリチウムを2.5時間かけて滴加した。全体を再び室温に上げその間4時間攪拌し、4, 7-ジメチルインデニルリチウムの紫赤色溶液を得た。この溶液を -70°C に冷却し、15 mlのテトラヒドロフラン中25.3 g (135ミリモル)の1, 2-ジブロモメタンを35分間に滴加した。温度を室温に上げた後、黄色液を得、これに水を加えた。有機層を集め Na_2SO_4 で乾燥した。溶媒を減圧蒸去し、20 g (48%)の生成物を得た。

(C) rac-及びmeso-エチレンービス(4, 7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドの製造

10 g (31.8ミリモル)の1, 2-ビス(4, 7-ジメチル-3-インデニル)エタンを80 mlのテトラヒドロフランに懸濁した液を、2.82 g (70.3ミリモル)のKHを160 mlのテトラヒドロフランに溶解した液に攪拌下に加えた。水素発生が止まってから、得られる褐色液から過剰のKHを分離した。この液を、250 mlのテトラヒドロフランに12 g (31.8ミリモル)の $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ を溶解した液とを小さなチューブを通して、3時間かけて、50 mlのテトラヒドロフランを含有した丸底フラスコに、急速に攪拌して、適加した。

【0056】

黄色液と沈殿を形成し、溶媒を減圧蒸留し、得られる橙黄色残渣(ラセモとメゾ異性体が $^1\text{H-NMR}$ 分析で2.33:1の比の混合物)を橙色生成物が全て溶解するまで CH_2Cl_2 で抽出した。黄色固体(1.7 g)が単一立体異性体すなわちメゾ体として得られた(収率11.3%)、橙色液から CH_2Cl_2 を留去し、93.7%のラセモと6.3%のメゾ異性体の混合物に対応する橙色固体4.9 g (収率32.5%)を得た。この固体は、 -20°C でトルエンから再結晶した。

エチレンービス(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

H. H. プリンタイガーら(J. Organomet. Chem., 288, 63

10

20

30

40

50

(1985))に記載の方法で上記化合物を作った。

メチルアルモキサン (MAO)

市販品 (シェーリング、分子量 1400) を 30% b. w. トルエン液で使用した。減圧下で揮発分を除去し、ガラス状物質をくだいて白色粉末とし、これを真空下 (0.1 mm Hg) 40℃で4時間処理した。得られた粉末は良好な流動性を示した。

実施例 1

ポリスチレン樹脂の製造

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた 30 リットルのガラス製反応器に、

11 リットルの蒸留水

10

水中に 5 重量 (b. w.) % のローアギット (ROAGIT) SVM (ローム製) の 400 ml

55.5 g のプロリット (PROLIT) C10 (カファロ製)

塩化ナトリウム 11 g

からなる水溶液を窒素雰囲気下で導入した。

【0057】

全体を室温で1時間攪拌し (350 r. p. m)、この後

55.5 リットルの n-オクタン

1.85 リットルのトルエン

1.55 リットルのスチレン

20

2.55 リットルの 64% のジビニルベンゼン/エチレンビニルベンゼン液

74 g の 75% のジベンゾイルペルオキシド水溶液からなる有機溶液を導入した。

【0058】

反応器の温度を1時間かけて80℃に上げ、8時間維持し、次いで室温に再び冷却した。

得られた生成物を蒸留水で繰り返し洗浄し、50℃でメタノールで抽出し、続けて100℃及び1 mmHgの減圧下で乾燥させた。微小球状形態を示す 2.7 g の生成物が得られた。生成物の特徴を下記する。:

表面積: 370 m² / g (B. E. T.), 126 m² / g (Hg);

多孔度: 1.74 ml / g (B. E. T.), 1.92 ml / g (Hg);

孔の平均半径: 94 Å (B. E. T.), 305 Å (Hg);

30

粒子サイズの分布 (P. S. D):

0.8% 300 µm

2.2% 300 ~ 250 µm

7.0% 250 ~ 180 µm

10.5% 180 ~ 150 µm

73.2% 150 ~ 106 µm

5.5% 106 ~ 75 µm

0.8% 75 µm

官能化ポリスチレン支持体の製造

(A) アシル化

40

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた 750 ml のガラス製反応器に、300 ml の二硫化炭素及び 30 g のポリスチレン樹脂を窒素雰囲気下で導入した。12℃の温度に調節した後、前もってすりつぶした 66 g (0.49 mol) の AlCl₃ と、後に 32 ml の新たに蒸留した CH₃COCl を1時間かけて添加した。温度を25℃に上げ、全体を6時間攪拌下に維持した。次いで、混合物を3リットルの丸底フラスコに移し、攪拌を維持し、すりつぶした約 1 Kg の氷と 300 ml の HCl (37%) の混合物を入れ、30分間攪拌した。蒸留水次いでアセトン最終的にメタノールで繰り返し洗浄し濾過したのち樹脂を回収した。乾燥後、34 g の微小球状形態を示す生成物を回収した。I. R. スペクトルは、カルボニル基に属する 1680 cm⁻¹ にバンド中心を示した。

50

【0059】

(B) 還元

温度計、還流冷却機、ブレードスターラーを備えた500mlのガラス製反応器に、(A)で得られた15.2gのアシル化された樹脂、100mlのジオキサン、100mlの蒸留水及び15gの NaBH_4 を導入した。混合物を25℃の温度で、50時間攪拌を維持し、更に4gの NaBH_4 を添加した後、更に70時間攪拌を維持した。蒸留水次いでアセトン最終的にメタノールで繰り返し洗浄し濾過したのち樹脂を回収した。乾燥後、13.4gの微小球状形態を示す生成物を回収した。I. R. スペクトルは、ヒドロキシル基に属する 3440 cm^{-1} に広いバンド中心を、(A)の樹脂のそれに比較してかなり減少したと思われるカルボニルの 1685 cm^{-1} にバンドを示した。トリエチルアルミニウムと共にガス容量滴定で定義したヒドロキシル基の含有量は、樹脂1グラム当たり3.3ミリ当量である。

10

実施例2

(A) 支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた350mlのガラス製反応器に、100mlの無水トルエンと5.24gの実施例1(B)で得られた樹脂を導入した。0℃に調節し攪拌を維持した混合物に、30mlのメチルアルモキサン(MAO)の1Mトルエン溶液を40分かけて添加した。混合物を0℃の温度で1時間、次いで30℃の温度で1時間、更に80℃の温度で4時間反応させた。25℃に冷却後、221.2mgのエチレンビス(インデニル)ージルコニウムジクロリドを含む50mlのトルエン溶液を55分かけて添加した。温度を30℃に上げ、全体を2時間攪拌維持した。赤褐色溶液が傾シャによって得られ、それから排液によって除去された無色溶液と沈殿物が得られた。沈殿物を無水トルエンで繰り返し洗浄し、次いで真空下で乾燥させた。微小球状形態を示す次の組成からなる8gの生成物を回収した： $\text{Zr} = 0.38\%$ 、 $\text{Cl} = 0.60\%$ 、 $\text{Al} = 9.8\%$ 。

20

【0060】

(B) 初期重合

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた350mlのガラス製反応器に、150mlの無水ヘキサン、1.145gの実施例2(A)で得られた触媒及び5mmolのトリイソブチルアルミニウム(TIBAL)を含む2mlのヘプタン溶液を、無水窒素雰囲気下で導入した。混合物を35℃に調節し、15分間攪拌を維持した。その後エチレンを90分間30mmHgの圧力で供給した。真空下で蒸発により溶媒を除去したのち、微小球状形態を示す5.8gのプレポリマーを回収した。

30

実施例3

エチレン／1-ブテン共重合

スターラー、圧力計、温度指示機、触媒供給系、モノマーの供給系及びサーモスタットを備えた1.35リットルのスチール製オートクレーブを、70℃でプロパンで洗浄することにより浄化し、640mlのプロパンと表1に記載した量の1-ブテン、エチレン及び水素を室温で導入した。触媒の懸濁液を次のように準備した。実施例2(A)の固体触媒とヘキサン10ml中のトリイソブチルアルミニウム(TIBAL)を滴下漏斗中に導入した。20℃の温度で5分後、懸濁液をエチレン加圧下でオートクレーブに注入した。次いで、温度を重合に要求される値に5分かけてもっていき、重合時間の間一定に維持した。全圧をエチレン／1-ブテン混合物を供給することにより一定に保った。次いで反応をモノマーの素早い脱ガスにより停止し、得られたポリマーを窒素気流下で60℃で乾燥機で乾燥させた。

40

【0061】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例4

気相中のエチレン／1-ブテン共重合

スターラー、圧力計、温度指示機、触媒供給系、モノマーの供給系及びサーモスタット

50

ジャケットを備えた1.35リットルのスチール製オートクレーブを、70℃でエチレンで洗浄することにより浄化し、前もって乾燥させた60gのNaClを室温で導入した。その後、表3に記載した量のエチレン、1-ブテン及び水素を供給した。実施例2(A)の固体触媒とヘキサン10ml中のトリイソブチルアルミニウム(TIBAL)を滴下漏斗中に導入した。20℃の温度で5分後、懸濁液をエチレンの僅かな加圧下で45℃に調節しオートクレーブに注入した。次いで、温度を重合に要求される値に5分かけてもっていき、重合時間の間一定に維持した。全圧をエチレン/1-ブテン混合物を供給することにより一定に保った。次いで反応をモノマーの素早い脱ガスにより停止し、得られたポリマーを蒸留水、その後アセトンで室温で洗浄し、窒素気流下、60℃で乾燥機で乾燥させた。

10

【0062】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例5

気相中のエチレン/1-ブテンの共重合

TIBALの更なる添加なしに予備重合のための実施例2(B)の2.019gの固体触媒を使用した以外は、実施例4に記載の工程により行った。

【0063】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例6

(A) 支持触媒の製造

エチレン-ビス-(インデニル)ジルコニウムジクロリドの代わりに、224.2gのrac-エチレン-ビス-(インデニル)ジルコニウムジクロリドを使用すること以外は、実施例2(A)に記載の工程により行った。次の組成を有する微小球状形態を示す7.9gの生成物を得た：Al=9.6%，Cl=0.70%，Zr=0.44%。

実施例7

エチレン単独重合

攪拌機、圧力計、温度指示機、触媒供給系、モノマーの供給系及びサーモスタットジャケットを備えた4.25リットルのスチール製オートクレーブを、70℃でプロパンで洗浄することにより浄化し、2.3リットルのプロパンと表1に記載した量のエチレン及び水素を導入した。触媒の懸濁液を次のように準備した。実施例6の固体触媒とヘキサン10ml中のトリイソブチルアルミニウム(TIBAL)を滴下漏斗中に導入した。20℃の温度で5分後、懸濁液をエチレンの僅かな加圧下で45℃に調節しオートクレーブに注入した。次いで、温度を重合に要求される値に5分かけてもっていき、重合時間の間一定に維持した。全圧をエチレン/1-ブテン混合物を供給することにより一定に保った。次いで反応をモノマーの素早い脱ガスにより停止し、得られたポリマーを窒素気流下で60℃で乾燥機で乾燥させた。

【0064】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例8

エチレン/1-ブテンの共重合

2.3リットルのプロパンと表1に記載した量の1-ブテン、エチレン及び水素を導入するために4.25リットルのオートクレーブを使用すること以外は、実施例3に記載の工程により行った。実施例7で記載したように準備した触媒の懸濁液を、45℃に調節し、エチレンの僅かな加圧下でオートクレーブ中に注入した。

【0065】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例9

官能化ポリスチレン支持体の製造

(A) アシル化

機械的スターラー及び熱調節系を備えた6リットルの反応器に、4300mlのジクロロ

50

メチレン及び225 gの実施例1で製造したポリスチレン樹脂を導入した。これを10℃の温度に冷却し、前もって粉にした580 gの $AlCl_3$ を素早く添加した。10℃の温度を維持しながら、230 mlの塩化アセチルを1時間かけて添加した。反応混合物を更に24時間、25℃で攪拌を維持した。反応混合物を2160 mlの蒸留水、2160 gの水及び37% HClの溶液2160 mlからなる懸濁液を注意深く注入した。完全に添加したのち、更に15分間攪拌し、次いで固体残留物を濾過し、蒸留水、次いでアセトン、更にメタノールで繰り返し洗浄した。得られた生成物を60℃で乾燥させ、260 gの生成物を得た。I. R. スペクトルは、カルボニル基に属する 1680 cm^{-1} にバンド中心を示した。

【0066】

10

(B) 還元

機械的スターラー及び温度調節系を備えた3リットルの丸底フラスコに、(A)で得られた260 gのアシル化された樹脂、1060 mlのメタノールを導入した。懸濁液の温度を35℃以下に維持しながら、138 gの $NaBH_4$ 、170 mlの20% NaOH及び1060 mlの蒸留水を2時間かけて添加した。これを48時間、25℃で反応させ、次いで200 mlのアセトンを過剰 $NaBH_4$ を破壊するために徐々に添加した。次いで樹脂を濾過し、続けて蒸留水、アセトン、メタノール及びアセトンで繰り返し洗浄した。次にこれを60℃、24時間真空下で乾燥させた。234 gの生成物を得た。I. R. スペクトルは、 3440 cm^{-1} に広いバンド中心を、 1685 cm^{-1} にカルボニルのバンドは消滅した。トリエチルアルミニウムと共にガス容量滴定で定義したヒドロキシ 20
基の含有量は、樹脂1グラム当たり1.9ミリ当量であった。球形状粒子は平均サイズ $150\text{ }\mu\text{m}$ で、次に示す表面積及び多孔度特徴を示した：平均孔直径 $43\text{ }\text{\AA}$ (B. E. T.)で $327\text{ m}^2/\text{g}$ 及び 0.7 ml/g 、及び $212\text{ }\text{\AA}$ (Hg)の孔で $144\text{ m}^2/\text{g}$ 及び 1.53 ml/g 。

実施例10

(A) 支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた350 mlのジャケット反応器に、100 mlのトルエンと5.45 gの実施例9 (B)で得られた支持体を導入した。懸濁液を-5℃に調節し、30 mlのメチルアルモキサン(MAO)の1.04 Mトルエン溶液(156 mg Al/g 支持体)を40分かけて添加した。混合物を-5℃の 30
温度で1時間維持し、次いで30℃に加熱し、この温度を1時間維持し、最終的に80℃の温度で4時間加熱した。得られた白っぽい懸濁液を再び-10℃に冷却し、246.1 mgの $EBIZrCl_2$ (9.2 mg Zr/g 支持体)及び50 mlのトルエンの溶液を40分かけて添加した。オレンジ色溶液を続けて0℃に加熱し、30分間攪拌を維持し、次いで更に30℃で2時間攪拌した。固体を傾シャした後に、液体を濾過し、残留物を100 mlのトルエンで2回洗浄し、100 mlの無水ヘキサンで1回洗浄し、最終的に真空下25℃で乾燥させた。球形状を示す次の組成からなる9.0 gの生成物を回収した： $Zr=0.55\%$ 、 $Cl=1.38\%$ 、 $Al=9.5\%$ 。

【0067】

(B) 初期重合

40

1.33 gのこの実施例の(A)で製造した支持触媒を使用し、5時間エチレンの供給を継続すること以外は実施例2 (B)に記載の工程により行った。6.1 gのプレポリマーが得られた。

実施例11

エチレン/1-ブテンの共重合

ブレード磁気スターラー、圧力計、温度指示機、触媒供給系、モノマーの供給系及びサーモスタットジャケットを備えた2.5リットルのスチール製オートクレーブを、70℃でプロパンを通してパージし、5 mlヘキサン中5 mmolのTIBAL、1260 mlのプロパンと表1に記載した量のエチレン、プロピレン及び水素を室温で導入し、次いで反応器を45℃に加熱した。触媒の懸濁液をシュレンク (Schlenk) 管の底に充填 50

口と共に準備した。ヘキサン 5 ml 中の T I B A L を 25℃ の温度で添加し、続けて 108 mg の実施例 10 (A) の支持触媒を添加した。試薬を 5 分間接触させ、次いで懸濁液をエチレンの加圧下でオートクレーブ中に導入した。次に、温度を 50℃ に上げ、モル比 1.8 にエチレン／1-ブテン混合物を一定供給に維持した。30℃ に素早く冷却し、オートクレーブに 0.6 NL の CO を導入することにより停止した。次に反応器を徐々に脱ガスし、得られたポリマーを真空下で 60℃ で乾燥させた。

【0068】

重合条件を表 1 に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表 2 に記載する。
実施例 12

エチレン単独重合

ブレード機械スターラー、圧力計、温度指示機、触媒供給系、モノマーの供給系及びサーモスタットジャケットを備えた 1.35 リットルのスチール製オートクレーブを、70℃ でエチレン洗浄によりパージした。室温で、ヘキサン 700 ml 中の 5 mmol の T I B A L、表 1 に記載した量のエチレンを導入し、反応器を 75℃ に加熱した。触媒の懸濁液をシュレンク管の底に充填口と共に準備した。5 ml ヘキサン中の 5 mmol の T I B A L を 25℃ の温度で添加し、続けて実施例 10 (A) の支持触媒 390 mg を添加した。試薬と 5 分間接触させ、次いで、懸濁液をエチレンの加圧下でオートクレーブに注入した。次いで、温度を 50℃ に上げ、エチレンの供給を一定に維持した。30℃ に素早く冷却し、オートクレーブに 0.6 NL の CO を導入することにより停止した。重合性懸濁液を濾過し、得られたポリマーを真空下 60℃ で乾燥させた。

【0069】

重合条件を表 1 に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表 2 に記載する。
実施例 13

エチレン単独重合

ブレード機械スターラー、圧力計、温度指示機、触媒供給系、モノマーの供給系及びサーモスタットジャケットを備えた 4.25 リットルのスチール製オートクレーブを、70℃ でエチレン洗浄によりパージした。40℃ でプロピレンの僅かな気流中で、ヘキサン 10 ml 中の 10 mmol の T I B A L 及び 204 mg の実施例 10 (A) の触媒を導入した。次に、4250 ml のプロピレンを添加し、温度を 50℃ に上げた。プロピレンの供給により圧力を一定に維持した。2 時間後、反応器を脱ガスし、回収したポリマーを真空下 60℃ で乾燥させた。以下に示す特徴を有する 18 g のポリプロピレン顆粒を得た：

T. B. D	0.40 g/ml
極限粘度	0.40 dl/g
DSC 融点ピーク (II 操作)	134℃
溶解熱 (ΔH)	79 J/g
25℃ でのキシレンへの不溶性	91.2%
GPC Mw	34900 g/mol
Mw/Mn	2.2

実施例 14

エチレン／1-ブテンの共重合

支持触媒の代わりに 570 mg 実施例 10 (B) の初期重合触媒を使用すること以外は、実施例 11 に記載の工程によって行った。

【0070】

重合条件を表 1 に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表 2 に記載する。
実施例 15

支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレード磁気スターラー及び熱調節系を備えた350mlのジャケット反応器に、100mlのトルエンと5.47gの実施例9(B)で得られた支持体を導入した。懸濁液を-10℃に調節し、室温で30分かけて予備反応させたMAO(157mg Al/g支持体)を1.85g含む40mlのトルエンと243.4mgのEBIZrCl₂(9.7mg Zr/g支持体)を40分かけて添加した。オレンジ色懸濁液を続けて0℃に1時間かけて加熱し、30分間攪拌を維持し、次いで35℃で2時間攪拌した。固体を傾シャした後に、液体を濾過し、残留物を100mlのトルエンで2回洗浄し、100mlの無水ヘキサンで1回洗浄し、最終的に真空下25℃で乾燥させた。球形状の次の組成からなる10.8gの生成物を回収した：Zr=0.48%，Al=7.7%，溶媒=13.7%。

10

実施例16

エチレン／1-ブテンの共重合

実施例15で製造された支持触媒を121mg使用すること以外は実施例11に記載された工程によって行った。

【0071】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例17

支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレード磁気スターラー及び熱調節系を備えた350mlのジャケット反応器に、100mlのトルエンと5.6gの実施例9(B)で得られた支持体を導入した。懸濁液を-10℃に調節し、20mlのメチルアルモキサン(MAO)の0.83M溶液を30分かけて添加した。これを-10℃で30分間維持し、次いで30℃に加熱し、この温度を1時間維持した。得られた白っぽい懸濁液を再び0℃に冷却し、261.4mgのEBIZrCl₂(9.2mg Zr/g支持体)及び30mlのトルエンからなる予備反応溶液と0.88mgのMAOを40分かけて添加した。オレンジ色溶液を1時間0℃で加熱した。徐々に(2時間かけて)懸濁液を30℃に加熱し、この温度で1時間維持した。固体を傾シャした後に、液体を濾過し、残留物を100mlのトルエンで2回洗浄し、100mlの無水ヘキサンで1回洗浄し、最終的に真空下25℃で乾燥させた。球形状を示す次の組成からなる5.6gの生成物を回収した：Zr=0.64%，Cl=1.25%，Al=9.0%。

20

30

実施例18

エチレン／1-ブチレンの共重合

実施例17で製造した支持触媒を165mg使用すること以外は、実施例11に記載の工程により行った。

【0072】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例19

支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた350mlのジャケット反応器に、100mlのトルエンと10.15gの実施例9(B)で得られた支持体を導入した。懸濁液を-10℃に調節し、50mlのMAO(154mg Al/g支持体)の1.16M溶液を50分かけて添加した。これを-10℃で1時間維持し、次いで0℃に加熱し、この温度を1時間、30℃を1時間及び最終的に80℃を4時間維持した。得られた白っぽい懸濁液を傾シャし、液体を分離し、固体支持体を100mlのトルエンで2回洗浄し、100mlの無水ヘキサンで1回洗浄し、最終的に真空下25℃で乾燥させた。乾燥後、13.8gの次に組成からなる球状粒子を回収した：Al=8.95%，溶媒=7.6%。

40

【0073】

同じ装置を使用して、MAOで処理された5.6gの樹脂を、100mlの無水トルエン中に分散させ、0℃に冷却した。50mlのトルエンと228mgのEBDMIZrCl

50

2 (7.8 mg Zr/g 支持体) からなる溶液を1時間かけて添加した。赤紫色溶液を0℃で1時間おき、続けて30℃に加熱し、2時間攪拌を維持した。固体の傾シャ後、液体を濾過し、残留物を100 ml のトルエンで2回洗浄し、100 ml の無水ヘキサンで1回洗浄し、最終的に真空下25℃で乾燥させた。乾燥後、5.4 g の次の組成からなる球状粒子を回収した：Zr = 0.44%, Cl = 1.09%, Al = 8.1%

実施例 20

エチレン/1-ブテンの共重合

ブレード磁気スターラー、圧力計、温度指示機、触媒供給系、モノマーの供給系及びサーモスタットジャケットを備えた2.5リットルのスチール製オートクレーブを、70℃でプロパンを通してパージした。5 ml ヘキサン中5 mmol のTiBAL、1260 ml のプロパン、277 ml の1-ヘキサンと表1に記載した量のエチレン及び水素を室温で導入し、次いで反応器を55℃に加熱した。触媒の懸濁液をシュレンク管の底に充填口と共に準備した。ヘキサン5 ml 中の5 mmol のTiBALを25℃の温度で添加し、続けて150 mg の実施例19の支持触媒を添加した。試薬を5分間接触させ、次いで懸濁液をエチレンの加圧下でオートクレーブ中に導入した。次に、温度を60℃に上げ、重合の間一定に維持した。30℃に素早く冷却し、オートクレーブに0.6 NL のCOを導入することにより重合を停止した。次に反応器を徐々に脱ガスし、得られたポリマーを真空下で60℃で乾燥させた。

【0074】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例 21

支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた750 ml のジャケット反応器に、300 ml のトルエンと30.2 g の実施例9 (B) で得られた支持体を導入した。懸濁液を-10℃に調節し、200 ml のMAO (160 mg Al/g 支持体) の0.9 M溶液を70分かけて添加した。これを-10℃で1時間維持し、次いで0℃に加熱し、この温度を1時間、30℃を1時間及び最終的に80℃を4時間維持した。得られた白っぽい懸濁液を傾シャし、液体を分離し、固体支持体を200 ml のトルエンで2回洗浄し、200 ml の無水ヘキサンで1回洗浄し、最終的に真空下25℃で乾燥させた。乾燥後、66 g の次に組成からなる球状粒子を回収した：Al = 7.5%, 溶媒 = 27%

【0075】

同じ装置を使用して、MAOで処理された10.6 g の樹脂を、300 ml の無水トルエン中に分散させ、0℃に冷却した。50 ml のトルエンと176.8 mg のEBTHIZrCl₂ (7.7 mg Zr/g 支持体) からなる溶液を1時間かけて添加した。溶液を0℃で30分間おき、続けて30℃に加熱し、2時間攪拌を維持した。固体の傾シャ後、液体を濾過し、残留物を100 ml のトルエンで2回洗浄し、100 ml の無水ヘキサンで1回洗浄し、最終的に真空下25℃で乾燥させた。乾燥後、8.7 g の次の組成からなる球状粒子を回収した：Zr = 0.40%, Cl = 0.92%, Al = 7.8%

実施例 22

エチレン/プロピレンの共重合

攪拌機、圧力計、温度指示機、触媒供給系、モノマーの供給系及びサーモスタットジャケットを備えた4.25リットルのスチール製オートクレーブを、70℃でプロピレンを通してパージし、表3に示した量のエチレンを室温で導入した。触媒の懸濁液を、実施例21で製造した220 g の触媒を使用すること以外は実施例4に記載したように製造し、スチール製容器により室温でプロピレン加圧下でオートクレーブに注入した。次いで、温度を重合に要求される値に約5分かけてもってゆき、重合時間の一定に保った。圧力はエチレンを供給することによって一定に維持した。その後、反応をモノマーの素早い脱ガスにより停止し、得られたポリマーを窒素気流下60℃で乾燥機中で乾燥させた。

【0076】

10

20

30

40

50

重合条件及び得られたポリマーの特徴に関するデータを表3に記載する。

実施例23

エチレン／プロピレンの共重合

実施例21の支持触媒を20mg使用すること以外は、実施例22に記載の工程により行った。

【0077】

重合条件及び得られたポリマーの特徴に関するデータを表3に記載する。

実施例24

官能化ポリスチレン支持体の製造

(A) クロロメチル化

温度計及び水冷却機を備えた500mlの3つ口フラスコに次の特徴を有する30gの架橋ポリスチレン、17.25gのトリオキサン、8.6gの $ZnCl_2$ 、37% HCl水溶液250ml及び50mlのジオキサンを入れた：

平均粒子サイズ	248 μm
表面積 (B. E. T.)	891 m^2 / g
(Hg)	112 m^2 / g
多孔度 (B. E. T.)	2.21 ml / g
(Hg)	1.32 ml / g

HClガスの激しい気流を反応混合物に注ぎ、80℃で4時間、100℃で3時間維持した。次に、懸濁液を室温に冷却し、水と Na_2CO_3 水溶液で数回洗浄した。固体化合物部を真空下60℃で乾燥させ、塩素含有量が結果として6.1重量%検出された。

【0078】

(B) 加水分解

湿潤ポリマーの残部、40gの Na_2CO_3 、360mlのジオキサン及び240mlの蒸留水を1リットルのオートクレーブに入れた。オートクレーブを閉じ、反応を160～162℃、7.5～8バールに達する圧力で5時間行い、ポリマーを室温で濾過し、水、次に1-1の水-アセトン混合液、次にアセトン、最終的にメタノールで多数回洗浄した。真空下60℃で乾燥後、32gのポリマーを回収した。以下に特徴を示す：

塩素含有量	1.6重量%
官能基	1.22ミリ当量/g
平均粒子サイズ	240 μm
表面積 (B. E. T.)	621 m^2 / g
(Hg)	118 m^2 / g
多孔度 (B. E. T.)	1.34 ml / g
(Hg)	1.18 ml / g
IR分析	2400 cm^{-1} に広範なピーク中心がある

実施例25

支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた350mlのジャケット反応器に、100mlのトルエンと5.5gの実施例24(B)で得られた支持体を導入した。懸濁液を-10℃に調節し、50mlのMAO (151mg Al/g支持体)の0.61M溶液を60分かけて添加した。これを-10℃で1時間維持し、次いで0℃に加熱し、この温度を1時間、30℃を1時間を維持し、最終的に80℃で3時間加熱した。

得られた白っぽい懸濁液を傾シャシ、液体を分離し、固体支持体を100mlのトルエンで2回洗浄し、次いで150mlの無水トルエン中に再び分散させた。0℃に冷却後、230mgのEBIZrCl₂ (9.1mgZr/g支持体)及び50mlのトルエンからなる予備反応溶液を1時間かけて添加した。オレンジ色溶液を1時間0℃で保ち、続いて30℃に加熱し、2時間攪拌を維持した。固体を傾シャシした後、液体を濾過し、残留物を100mlのトルエンで2回洗浄し、100mlの無水ヘキサンで1回洗浄し、最終的に真空下25℃で乾燥させた。球状形状を示す次の組成からなる6.4gの生成物を回収した：Zr=0.54%，Cl=1.48%，Al=5.82%。

実施例26

エチレン／1－ブチレンの共重合

10

実施例25で製造された支持触媒を538mg使用した以外は、実施例11に記載した工程により行った。

【0079】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例27

官能化ポリスチレン支持体の製造

(A) T e r t－ブチル化ポリスチレン

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた2リットルのガラス製反応器に、

400mlの蒸留水

20

水中に5重量%のローアギットSVM (ローム製)の36.2ml

2.25gのプロリットC10 (カファロ製)

塩化ナトリウム0.45g

からなる水溶液を窒素雰囲気下で導入した。全体を室温で1時間攪拌した(400r.p.m.)。この後

225mlのn－オクタン

75mlのトルエン

120mlの55%のジビニルベンゼン／エチレンビニルベンゼン液

45mlのp－t e r t－ブトキシスチレン (ホッコ化学工業製)

3.13gの水中の75%のジベンゾイルペルオキシドからなる有機溶液を導入した。

30

【0080】

反応器の温度を1時間かけて80℃に上げ、8時間維持し、次いで50℃に再び冷却し、700mlの蒸留水を添加した。固体生成物を濾過し、蒸留水で繰り返し洗浄し、50℃でメタノールで抽出し、続いて100℃1mmHgの減圧下で乾燥させた。

微小球状形態を示す108gの生成物が得られた。生成物の特徴を下記する：

表面積 (B. E. T.) 411m²/g

(Hg) 86m²/g

多孔度 (B. E. T.) 0.85ml/g

(Hg) 0.66ml/g

孔の平均半径 41Å

平均粒子サイズ 170μm

I R分析 1240cm⁻¹にピーク (アリール－O－t

Bu)

40

(B) 加水分解

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた500mlのガラス製反応器に、200mlの塩酸 (37%溶液)と36.5gのこの実施例の(A)で製造され

50

た支持体を導入した。混合物を90℃に調節し、8時間維持した。固体を分離し、200 mlの新たなHClを添加し、90℃で更に4時間維持した。濾過後、回収された固体をpH=7になるまで水で洗浄し、次いでアセトンで洗浄し、真空下60℃で乾燥させた。1.5ミリ当量/gの官能基を有する34.7gの球状粒子が回収された。IR分析は3450 cm^{-1} に鋭いピークを示し、1240 cm^{-1} のピークは消失した。

実施例28

支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた350 mlのジャケット反応器に、100 mlのトルエンと5.3gの実施例27(B)で得られた支持体を導入した。懸濁液を0℃に調節し、5gのトリエチルアルミニウムを含む33 mlのトルエン溶液を添加した。添加が完全に終了したのち、溶液を25℃に加熱し、1時間攪拌を維持した。液相を濾過後、固体をトルエンで洗浄し、再び100 mlのトルエン中に分散させた。次いで、懸濁液を-5℃に調節し、25 mlのMAO(176 mg Al/g支持体)の1.37 M溶液を20分かけて添加した。これを0℃に加熱し、この温度を1時間維持し、30℃を1時間を維持し、最終的に80℃で3時間加熱した。-10℃に冷却後、218 mgのEBIZrCl₂ (9.0 mg Zr/g支持体)及び50 mlのトルエンを1時間かけて添加した。オレンジ色溶液を1時間0℃で保ち、続いて30℃に加熱し、2時間攪拌を維持した。固体を傾シャした後、液体を濾過し、残留物を100 mlのトルエンで2回洗浄し、100 mlの無水ヘキサンで1回洗浄し、最終的に真空下25℃で乾燥させた。次の組成からなる6.0gの球状粒子を回収した：Zr=0.42%，Cl=1.1%，Al=11.9%。

実施例29

エチレン/1-ブテンの共重合

実施例28で製造した支持触媒を185 mg使用すること以外は、実施例11に記載の工程によって行った。

【0081】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例30

官能化ポリスチレン支持体の製造

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた350 mlのジャケット反応器に、100 mlのシクロヘキサン、13.8gの実施例1で得られたポリスチレン樹脂、17.8 mlのN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を窒素(N₂)雰囲気下で導入した。20~22℃で懸濁液の温度を維持しながら、100 mlのn-ブチルリチウムの1.6 M溶液を1.5時間かけて供給した。懸濁液は黄色からオレンジ色に、最終的に赤色に変化した。次いで、65℃に加熱し、この温度で4.5時間維持した。次に、不活性ガス下に維持しながら固体を濾過し、100 mlのシクロヘキサンで2回洗浄し、次に150 mlのテトラヒドロフラン(THF)を予め飽和したCO₂と共に添加した。次に、約300gの固体CO₂を、攪拌を継続させながら懸濁液に直接添加した。溶液の色は白色になった。懸濁液を一晩反応させ、次いで濾過し、固体をTHF/HCl, メタノール/HCl, メタノール溶液で繰り返し洗浄し、最終的に真空下40℃で乾燥させた。次の特徴を有する14gの球状樹脂が得られた：

官能基	1. 2ミリ当量/g
平均孔半径	37 Å
平均粒子径	150 μm
表面積 (B. E. T.)	303 m ² / g
(Hg)	129 m ² / g
多孔度 (B. E. T.)	1. 12 ml / g
(Hg)	1. 69 ml / g
I R分析	1700 cm ⁻¹ にピーク (—C=O)
	3400 cm ⁻¹ にピーク (—OH)

10

実施例 3 1

支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた350 mlのジャケット反応器に、100 mlのトルエンと5.7 gの実施例30で得られた支持体を導入した。懸濁液を0℃に調節し、1.5 gのトリエチルアルミニウムを含む10 mlのトルエン溶液を添加した。添加が完全に終了したのち、溶液を80℃に加熱し、1時間攪拌を維持した。液相を濾過後、固体をトルエンで洗浄し、再び100 mlのトルエン中に分散させた。次いで、懸濁液を0℃に調節し、50 mlのMAO (153 mg Al / g 支持体) の0.64 M溶液を40分かけて添加した。これを0℃で1時間維持し、30℃で1時間加熱し、最終的に80℃で4時間加熱した。室温に冷却後、懸濁液を濾過し、再び100 mlの無水トルエン中に分散させた。懸濁液を0℃に冷却し、212 mgのEBIZrCl₂ (8.1 mg Zr / g 支持体) 及び40 mlのトルエンを含有する溶液を添加した。赤茶色溶液を30℃に加熱し、2時間攪拌を維持した。固体を傾シャした後、液体を濾過し、残留物を100 mlのトルエンで2回洗浄し、100 mlの無水ヘキサンで1回洗浄し、最終的に真空中25℃で乾燥させた。次の組成からなる5.9 gの球状粒子を回収した：Zr = 0.2%, Cl = 0.46%, Al = 7.2%。

20

30

実施例 3 2

エチレン／1－ブテンの共重合

実施例31で製造した支持触媒を370 mg 使用すること以外は、実施例3に記載の工程により行った。

【0082】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例 3 3

官能化ポリスチレン支持体の製造

(A) メチル化ポリスチレン

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた2リットルのガラス製反応器に、

40

400 mlの蒸留水

水中に5重量%のローアギットSVM (ローム製) の30 ml

2.25 gのプロリットC10 (カファロ製)

塩化ナトリウム0.45 g

からなる水溶液を窒素雰囲気下で導入した。全体を室温で1時間攪拌した (400 r. p. m)。その後

225 mlのn－オクタン

75 mlのトルエン

120 mlの55重量%のジビニルベンゼン／エチレンビニルベンゼン液

50

31. 5 ml の m 及び p -メチルスチレン

3. 13 g の水中の 75 重量 % のジベンゾイルペルオキシドからなる有機溶液を導入した。

【0083】

反応器の温度を 1 時間かけて 80 °C に上げ、この温度を 9 時間維持し、次いで 50 °C に冷却し、700 ml の蒸留水を添加した。固体生成物を濾過によって分離し、蒸留水、HCl (5 重量%)、蒸留水で繰り返し洗浄し、50 °C でメタノールで抽出した。続けて固体を 100 °C 及び 1 mmHg の減圧下で乾燥させた。微小球状形態を示す 117 g の生成物が得られた。生成物の特徴を下記する。:

平均孔半径	69 Å
平均粒子径	150 µm
表面積 (B. E. T.)	495 m ² / g
(Hg)	137 m ² / g
多孔度 (B. E. T.)	1.72 ml / g
(Hg)	1.87 ml / g

10

(B) アシル化

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた 1500 ml のガラス製反応器に、1000 ml の酢酸及び 20 g のこの実施例 (A) で製造された支持体を導入した。56 g の Mn(OAc)₃ · 3H₂O を添加した。40 °C 以下の温度を維持しながら、100 ml の硫酸 (96%) を攪拌懸濁液に滴下した。混合物を 45 °C の温度に調節し、4 時間攪拌を維持した。濾過後、回収した固体を NaHCO₃ 溶液、水、メタノール、最終的にアセトンで洗浄し、真空下 80 °C で 5 時間乾燥させた。23 g の球状粒子が回収された。I. R. スペクトルは、1740 cm⁻¹ (—C=O) 及び 1220 cm⁻¹ (—OAc) にピークを示した。

20

【0084】

(C) 加水分解

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた 1 リットルのガラス製反応器に、500 ml のトルエン、200 ml の 40 重量 % KOH 溶液、(B) で得られた生成物、10 ml の 40 重量 % Bu₄NOH 水溶液を導入した。混合物を 85 °C に調節し、21 時間攪拌を維持した。固体を分離し、300 ml の HCl / 水溶液で洗浄し、次いで蒸留水、メタノール、アセトンで洗浄し、真空下 80 °C で乾燥させた。19 g の微小粒子を回収した。

30

【0085】

I R 分析は、ヒドロキシル基に属する 3440 cm⁻¹ に広いバンドピークを、1740 及び 1220 cm⁻¹ のピークは全体的に消滅した。トリエチルアルミニウムでの滴定で 1.5 ミリ当量 / —OH 基を示した。

実施例 34

40

支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた 350 ml のジャケット反応器に、100 ml のトルエンと 3.9 g の実施例 33 (C) で得られた支持体を導入した。懸濁液を -10 °C に調節し、50 ml の MAO (178 mg Al / g 支持体) の 0.51 M 溶液を 20 分かけて添加した。これを -10 °C で攪拌しながら 1 時間維持し、0 °C で 1 時間、30 °C で 1 時間加熱し、最終的に 80 °C で 4 時間加熱した。懸濁液を濾過し、100 ml のトルエンで洗浄し、再び 100 ml の無水トルエン中に添加した。0 °C に冷却し、194 mg の EBIZrCl₂ 及び 50 ml のトルエンを含有する溶液を 1 時間かけて添加した。赤茶色溶液を 0 °C で 1 時間保ち、続けて 30 °C に加熱し、2 時間攪拌を維持した。固体を傾シャした後、液体を濾過し、残留物を 100 ml のトルエンで 2 回

50

洗浄し、100 ml の無水ヘキサンで1回洗浄し、最終的に真空下25℃で乾燥させた。次の組成からなる6.5 g の球状粒子を回収した：Zr = 0.55%，Cl = 1.1%，Al = 10.2%。

実施例 35

エチレン／1-ブテンの共重合

実施例 34 で製造した支持触媒を1085 mg 使用すること以外は実施例 11 に記載の工程により行った。

【0086】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例 36（比較例）

10

支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレードスターラー及び熱調節系を備えた350 ml のガラス反応器に、100 ml の無水トルエンと5.15 g の実施例 1 で得られた官能化前ポリスチレン樹脂を導入した。混合物を0℃に調節し、攪拌下に維持しながら、40 ml のMAOの0.74 M溶液を添加した。これを0℃の温度で1時間、30℃の温度で1時間加熱し、最終的に80℃の温度で4時間反応させた。25℃に冷却後、196.7 mg のエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドを含有する50 ml のトルエンを30分以内に添加した。2時間攪拌しながら温度を30℃に上げた。赤茶色溶液が得られ、これを傾シャシ、沈殿物が得られ、黄色がかった溶液を排水装置によって除去した。沈殿物を無水トルエンで繰り返し洗浄し、その後真空下で乾燥させた。次の組成からなる6 g の微小球状形態を示す生成物を得た：Zr = 0.26%，Cl = 0.2%，Al = 6.2%。

20

実施例 37（比較例）

エチレン／1-ブテンの共重合

実施例 36（比較例）で製造された支持触媒を478 mg 使用すること以外は実施例 8 に記載した工程により行った。

【0087】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

実施例 38（比較例）

官能化ポリスチレン支持体の製造

機械的スターラー及び熱調節系を備えた750 ml の反応器に、285 ml の塩化メチレンと16 g のポリスチレン樹脂（フルカ（Fluka）製、4% DVB）を導入した。これを10℃に冷却し、41 g のトリクロロアルミニウムを微細に分割された粉形状で素早く添加した。最初の反応器の温度10℃を維持しながら、15.5 ml の塩化アセチレンを20分かけて滴下した。反応混合物を更に24時間25℃で攪拌を維持し、次いで150 ml の塩酸（37%）及び200 g の砕氷からなる懸濁液中に注意深く注いだ。完全に添加した後、更に30分間攪拌し、濾過後固体を蒸留水、メタノール及びアセトンで繰り返し洗浄した。得られた生成物を真空下60℃で乾燥させた。機械的スターラー及び熱調節系を備えた750 ml の反応器に、前もって得られた固体生成物を75 ml のメタノールと共に導入した。温度を30℃に調節した後、9.2 g のNaBH₄、11.5 ml のNaOH（20%）及び70 ml の蒸留水からなる溶液を添加した。これを35℃で72時間反応させ、次いで100 ml のアセトンで過剰のNaBH₄を破壊するために徐々に添加した。次いで、樹脂を濾過し、蒸留水、アセトン、メタノール及びアセトンで繰り返し洗浄した。これを40℃で4時間乾燥した。次の特徴を有する19 g の球状生成物を得た。

30

40

【0088】

官能基	0.2ミリ当量/g
表面積 (B. E. T.)	検出できず
(Hg)	0.14m ² /g
多孔度 (B. E. T.)	検出できず
(Hg)	0.01ml/g
平均粒子径	110 μm
I R分析	1701 cm ⁻¹ にピーク (—C=O)
	3400 cm ⁻¹ にピーク (—OH)

10

実施例 39 (比較例)

支持触媒の製造

温度計、還流冷却機、ブレード磁気スターラー及び熱調節系を備えた350mlのジャケット反応器に、100mlのトルエンと5.6gの実施例38(比較例)で得られたポリスチレン支持体を導入した。懸濁液を-10℃に調節し、50mlのMAO(166mg Al/g支持体)の0.68M溶液を60分かけて添加した。これを-10℃の温度で1時間維持し、30℃の温度で1時間、最終的に80℃の温度で4時間加熱した。得られた懸濁液を傾シャシ、液体を分離し、固体を100mlのトルエンで2回洗浄し、100ml 20
 1の無水トルエンに再び分散させた。0℃に冷却後、221mgのEBIZrCl₂と50mlのトルエンからなる溶液を1時間かけて添加した。赤茶色溶液を0℃で1時間保ち、30℃に加熱し、2時間攪拌を維持した。固体を傾シャシ後、液体を濾過し、残留物を100mlのトルエンで2回、100mlの無水ヘキサンで洗浄し、最終的に真空下25℃で乾燥させた。次の組成からなる5.0gの球状粒子を回収した：Zr=0.09%，Cl=0.08%，Al=1.69%。

実施例 40 (比較例)

エチレン/1-ブテンの共重合

実施例39(比較例)で製造した支持触媒を1460mg使用すること以外は実施例11に記載の工程により行った。

30

【0089】

重合条件を表1に記載する。得られたポリマーの特徴に関するデータを表2に記載する。

【0090】

【表1】

実施例	触媒 (mg)	TIBAL (mmol)	α -オレフィン		エチレン 分圧 (bar)	水素 分圧 (bar)	時間 (分)	温度 (°C)	収量 (g)	活性 (g/g触媒)
			種類	(mL)						
3	160	5	1-ブテン	181	16.5	0.05	120	50	174	1088
4	323	5	1-ブテン	4.95※	25.6	0.01	120	50	130	402
5	2019#	—	1-ブテン	2.55※	25.6	0.01	60	50	72	204
7	235	10	—	—	8.12	0.04	60	50	111	472
8	157	10	1-ブテン	517	16.5	0.05	120	50	232	1474
11	108	10	1-ブテン	163	15.9	—	240	50	250	2300
12	390	10	—	—	9.6	—	120	80	110	281
16	121	10	1-ブテン	163	15.9	—	240	50	157	1293
18	165	10	1-ブテン	163	15.9	—	240	50	155	939
20	150	10	1-ヘキセン	277	14.4	0.19	120	60	386	2563
26	538	10	1-ブテン	163	15.9	—	240	50	274	509
29	185	10	1-ブテン	163	15.9	—	240	50	204	1102
32	370	10	1-ブテン	181	16.5	0.05	120	50	102	273
35	1085	15	1-ブテン	163	15.9	—	240	50	96	88
37 比較	478	10	1-ブテン	581	16.5	0.05	60	50	389	814
40 比較	1460	10	1-ブテン	163	15.9	—	240	50	15	10

※気相中の1-ブテンの 10%, #予備重合された触媒

【0091】

【表2】

実施例	α -ケロフィン (重量%)	I. V. (dl/g)	絶対密度 (g/ml)	DSC		詰め BD (g/ml)	盛込み BD (g/ml)	備考
				Tm (°C)	$\Delta H(J/g)$			
3	17	0.86	0.8985	88	68	0.45	0.41	粒状
4	16	1.11	0.9100	72	69	0.38	0.35	"
5	6.3	1.35	0.9310	110	115	0.41	0.38	"
7	—	3.25	n. d.	134	166	0.44	0.39	"
8	13	1.92	0.9062	98	71	0.45	0.41	"
11	14.6	1.38	0.9030	87	70	0.43	0.39	球状
12	—	2.26	—	133	186	0.33	0.28	"
16	14.8	1.37	0.9056	90	83	0.45	0.39	"
18	14.5	0.86	0.9060	88	82	0.33	0.28	"
20	12.7※	2.37	0.9060	101	84	0.46	0.41	粒状
26	11.9	1.65	0.9112	94	88	0.30	0.28	球状
29	14.1	1.51	0.9043	91	75	0.36	0.33	粒状
32	16	0.89	0.9110	86	85	0.53	0.48	球状
35	13.2	1.12	0.9085	95	63	0.45	0.38	"
37 比較	17.2	0.91	0.9024	92	62	0.24#	0.21#	反応器の壁に15% 粉末、85%凝集物
40 比較	n. m.	2.11	n. m.	96	47	n. d.	n. d.	凝集物

※1-ヘキサコノマー、#粉形状の部分を参照している、n. m. 測定されず、n. d. 検出できず

【0092】

【表3】

実施例	触媒 (mg)	TIBAL (mmol)	エチル 分圧 (bar)	時間 分	温度 °C	収量 (g)	活性 (g/g 触媒)	ポリ 重量%	DSC		備考
									T _m (°C)	$\Delta H(J/g)$	
24	221.4	1.0	12.6	60	50	806	3460	6.0	—	0	分離した球状
25	20.0	1.0	10.5	120	50	164	8200	4.4	—	0	”

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 ロイーギ レスコニ

イタリア国、44100 フェラーラ、ビア メンテシィ 43

(72)発明者 ファブリツィオ ピーモンテシィ

イタリア国、13011 ボーゴセシア (ブイシー)、ビアレ バラーロ 64

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開平06-056929 (JP, A)

特開昭61-276805 (JP, A)

特開平05-155925 (JP, A)

特開平05-086132 (JP, A)

米国特許第05198399 (US, A)

特開平06-145240 (JP, A)

特開平04-234405 (JP, A)

国際公開第88/005058 (WO, A1)

特開昭63-092621 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F 4/60-4/70