(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年2 月26 日 (26.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/016661 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08F 4/60, 10/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010337

(22) 国際出願日: 2003 年8 月14 日 (14.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-238179 2002 年8 月19 日 (19.08.2002) JP
特願 2002-338580
2002 年11 月21 日 (21.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ポリケム株式会社 (JAPAN POLYCHEM CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0006 東京都 千代田区 有楽町一丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 和弘 (YAMAMOTO,Kazuhiro) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県 四日市市 東邦町１番地 日本ポリケム株式会社 触媒開発センター内 Mie (JP). 湯川 潔 (YUKAWA,Kiyoshi) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県 四日市市 東邦町１番地 日本ポリケム株式会社 触媒開発センター内 Mie (JP). 柏木 泰弘 (KASHIWAGI,Yasuhiro) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県 四日市市 東邦町１番地 日本ポリケム株式会社 生産技術センター内 Mie (JP). 前田 洋一 (MAEDA,Yoichi) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県 四日市市 東邦町１番地 日本ポリケム株式会社 触媒開発センター内 Mie (JP).

(74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI,Noriaki); 〒107-6029 東京都 港区 赤坂一丁目１２番３２号 アーク森ビル ２９階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYOLEFIN

(54) 発明の名称: ポリオレフィンの製造方法

(57) Abstract: A method of olefin polymerization with a metallocene catalyst in which catalytic activity and polymerization efficiency are heightened and the metallocene catalyst is caused to sufficiently exhibit its performance to maintain a stable polymerization reaction. Thus, large-scale, efficient, industrial olefin polymerization with a metallocene catalyst is realized. In a commercial-scale production plant for olefin polymerization with a metallocene catalyst, the inclusion of halogenated compounds is regulated so that the gram atom amount of halogen atoms contained in the halogenated compounds derived from the solvent(s) and raw materials, excluding the halogen atoms derived from the catalyst components, is 0.8 or smaller based on the gram atom amount of the transition metal of the metallocene catalyst.

(57) 要約: メタロセン系触媒によるオレフィンの重合において、触媒活性や重合効率を高めて、メタロセン触媒の性能を充分に発揮させ、安定な重合反応を維持せしめ、それにより、メタロセン系触媒によるオレフィン重合の大規模で効率的な工業化を具現化する。メタロセン系触媒によるオレフィンの重合における商業的規模の製造プラントにおいて、触媒成分に由来するハロゲン原子以外の、溶剤や原料に由来するハロゲン含有化合物におけるハロゲン原子のグラム原子量を、メタロセン触媒の遷移金属のグラム原子量に対して0.8以下となるように、ハロゲン含有化合物の混入量を制御する。

WO 2004/016661 A1

明 細 書

ポリオレフィンの製造方法

技術分野

本発明は、シングルサイト触媒を用いてオレフィンを重合してポリオレフィンを製造する方法の改良に関し、詳しくは、メタロセン錯体と助触媒からなるメタロセン触媒によるポリオレフィンの重合方法を改良して、メタロセン触媒の性能を充分に発揮させ、安定な重合反応を維持せしめるポリオレフィンの重合方法に係わるものである。

背景技術

ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンは、機械的性質や耐薬品性等に優れ、またそれらの特性と経済性とのバランスが極めて優れていることによって、種々の用途分野において実用性の非常に高い高分子材料として汎用されている。

これらのポリオレフィンは、従来においては主として三塩化チタンや四塩化チタン、あるいはこれらを塩化マグネシウム等の担体に担持した遷移金属触媒と有機アルミニウム化合物とを組み合わせた、いわゆるチーグラー・ナッタ系触媒を用いてオレフィンを重合させることによって、諸物性や立体規則性等に優れたポリオレフィンとして製造されてきた。そして、各種の担持体や電子供与体あるいは有機珪素化合物等の使用により、触媒活性や立体規則性等において改良が続けられている。

それに対し、マルチサイト触媒であるチーグラー・ナッタ系触媒とは異なる、シクロペンタジエニル環等が金属原子に配位した金属遷移金属錯体とアルミノキサン等の助触媒を組み合わせた、シングルサイト触媒のいわゆるメタロセン系触媒を用いてオレフィンを重合させるポリオレフィンの製造方法が開発され、最近ではチーグラー・ナッタ系触媒による重合方法よりも注目されている。

それは、メタロセン系触媒が有機溶媒に可溶で均一系の重合を可能とし、触媒活性が非常に高く、特異な立体規則性をもたらし、分子量分布の狭い高分子量のポリオレフィンを製造できることによるもので、配位子やその置換基及び遷移金属あるいは助触媒さらには担持体等における改良と発展が続けられ、また、高価なアルミ

ノキサン以外の助触媒や有機アルミニウム化合物等の第三成分の開発もなされている。また、メタロセン系触媒は高級オレフィンや環状オレフィンあるいは極性モノマー等の重合も可能となしている。

以上のように、メタロセン系触媒は、ポリオレフィンの重合において画期的で非常に優れた重要な触媒と一般に認知されているが、スラリー重合等の不均一系反応への適応や高価なアルミノキサンの代替物の開発あるいは不純物による敏感な触媒活性の低下等、多くの解決されるべき問題も抱えている。特に、メタロセン系触媒は、チーグラー型触媒に比して重合反応系における不純物により敏感であり、そのためにモノマーや触媒等の原料及び重合反応系における不純物に対する制御や管理が厳しく要求され、メタロセン系触媒によるオレフィン重合の大規模で効率的な工業化への隘路となっている。

メタロセン系触媒の工業化へのかかる問題における改良を目指して、数多くの改良提案がなされており、例えば、不均一系反応への適応として、シリカ担持メチルアルミノキサンを使用するもの（特許文献１を参照）、高価なアルミノキサンの代替物としてルイス酸の非配位性硼素化合物を使用するもの（例えば、特許文献２及び３を参照）やイオン交換性の層状珪酸塩を使用するもの（例えば、特許文献４及び５を参照）などが開示されている。

また、不純物を除去して重合効率を高めるために、原料系の改良手段は最近に数多く提案されており、重合反応後の溶媒を再使用する際に溶媒を精製するために、例えば、再使用すべき溶剤を吸着剤と接触させてメタロセン化合物由来成分を吸着除去する方法（特許文献６を参照）が開示されている。触媒成分から不純物を除去するためには、不純物のエーテル系化合物を含有するメタロセン化合物をハロゲン化炭化水素溶剤で洗浄して精製する方法（特許文献７を参照）、不純物を含む遷移金属・芳香族系化合物を多孔性カーボン充填液体クロマトにより分画精製する方法（特許文献８を参照）、メタロセン触媒の品質を改良するために、有機溶媒を使用して金属ハロゲン化物等の無機不純物を分離し、粒状吸着性物質により有機不純物を除去する方法（特許文献９を参照）等が開示され、再使用する原料ガスの精製のためには、重合反応後の未反応ガスを固定層式吸着塔に通して不純物の除去を行うことで、メタロセン触媒の活性低下を防ぐ方法（特許文献１０を参照）も開示されている。

さらに、不純物を除去して重合効率を高めるために、具体的な不純物の例示は特

にないものの、不純物を除去する除去剤（スカベンジャー）として有機アルミニウム化合物を使用することも開示されている(例えば､特許文献１１及び１２を参照)。触媒の解毒剤である除去剤の有機アルミニウムとしては、トリエチルアルミニウムやトリイソブチルアルミニウム等が主として使用されている。なお、この場合において、従来は、上記有機アルミニウムで掃去できない触媒毒はないと考えられていた。しかし、後述するように本発明者らの詳細な検討により、意外にも、ハロゲン含有化合物がメタロセン触媒にとって大きな触媒毒となることが見出された。

そして、以上のいずれの方法においても、不純物は十分には解毒ないしは除去されないようで、触媒活性や重合効率は十分に完全なものとはなっていない。また、メタロセン触媒の触媒毒物質を特定して、それに対して有効な手段を採用する方法も実現化されていない。

前述のように、メタロセン系触媒は、チーグラー型触媒に比して重合反応系における不純物により敏感であり、そのためにモノマーや触媒等の原料及び重合反応系における不純物に対する制御や管理が厳しく要求され、メタロセン系触媒によるオレフィン重合の大規模で効率的な工業化への隘路となり、解決されるべき主たる問題として認識されている。

〔特許文献１〕　特開平６－２０６９２４号公報（特許請求の範囲の請求項１、段落００１３、段落００６３）

〔特許文献２〕　特開平３－２３４７０９号公報（特許請求の範囲の請求項１）

〔特許文献３〕　特開平５－２４７１２８号公報（段落００２４）

〔特許文献４〕　特開平１１－４９８１２号公報（特許請求の範囲の請求項１）

〔特許文献５〕　特開平１１－１４０１１２号公報（特許請求の範囲の請求項１）

〔特許文献６〕　特開２００１－６２２０２号公報（特許請求の範囲の請求項１）

〔特許文献７〕　特開平７－９７３８８号公報（特許請求の範囲の請求項１）

〔特許文献８〕　特開平９－４７６０２号公報（特許請求の範囲の請求項１）

〔特許文献９〕　特表平１１－５１０５４５号公報（要約、特許請求の範囲の請求項１）

〔特許文献１０〕　特開平８－３２２６号公報（特許請求の範囲の請求項１）

〔特許文献１１〕　特開平５－１４０２２７号公報（段落００６１）

〔特許文献１２〕　特開平１１－６０６２３号公報（段落０００９）

メタロセン系触媒におけるこのような問題の状況において、モノマーや触媒あるいは溶剤等の原料及び重合反応系における不純物に対する的確な制御により、触媒活性や重合効率を高めて、メタロセン触媒の性能を充分に発揮させ、安定な重合反応を維持せしめ、それにより、メタロセン系触媒によるオレフィン重合の大規模で効率的な工業化を具現化することが、新しい重要な課題であると考えられる。

かかる課題は、メタロセン触媒によるオレフィンの重合において重要なものであると理解されるが、従来においては主に、触媒や溶剤等の個々の原料における特定されない不純物の除去等に着目されていただけであり、原料系と重合反応系の両系を把握して不純物に対する総合的で的確な制御を行うことは殆ど知見されていなかった。

本発明は、この新しい課題を解決してメタロセン触媒の性能を充分に発揮させ安定な重合反応を維持せしめ、それにより、メタロセン系触媒によるオレフィン重合の大規模で効率的な工業化を具現化することを目指すものである。すなわち、本発明は、不純物の触媒毒の影響を受けない条件下で、触媒系の性能を充分に発揮させ、安定な生産が維持できるポリオレフィンの製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、シングルサイト触媒、特にそのメタロセン触媒によるオレフィン重合における触媒活性や重合効率を有効に高めるための検討の過程において、従来の触媒や溶剤等の個々の原料における不純物の除去技術を踏まえて、原料系と重合反応系の両系を把握して不純物に対する総合的で的確な制御を行えば、触媒活性や重合効率を有効に高めることができ、それにより、メタロセン触媒の性能を充分に発揮させ、安定な重合反応を維持せしめることを実現化できるのではと思考するに到り、原料系と重合反応系における不純物による影響を総合的に検討した結果として、上記の課題を解決する本発明を具現化することができたものである。

すなわち、シングルサイト触媒として代表的なメタロセン触媒によるオレフィンの重合において、原料系と重合反応系における不純物による影響を総合的にかつ実験的に検討し、不純物の成分を分析して考察を重ねた結果、原料系と重合反応系における不純物としてハロゲン化合物が存在して、それがメタロセン触媒の触媒活性の低下やオレフィン重合の重合効率の悪化をもたらすことを知見し確認するに到っ

た。

驚くべきことに、メタロセン触媒のメタロセン錯体自体に含有されるハロゲンは、このような悪影響をもたらさず、むしろ触媒活性や重合効率を高める作用をなすことも判明した。もっとも、従来においてハロゲン含有化合物は重合系によい効果を与えることがあり、前記の特許文献４あるいは特許文献５に、ハロゲン含有化合物を含有する系で重合を行うと活性が向上するという記載がある。しかし、ハロゲン含有化合物のこの作用は、特殊なイオン交換性層状化合物との併用の条件下に使用される場合に限られ、例外的なものと考えられる。

そして、メタロセン触媒によるオレフィンの重合において、原料系と重合反応系の両系におけるハロゲン不純物、すなわちハロゲンを含む化合物やハロゲン単体等に対する総合的で的確な制御を行えば、触媒活性や重合効率を有効に高めることができる本発明を完成することができた。

ハロゲン不純物は、溶媒やモノマー等の原料に由来するもの、重合反応中に副反応生成物として生じるもの、重合装置からの汚れとしてもたらされるもの等であり、無機ハロゲン化合物や有機ハロゲン化合物あるいはハロゲン単体ないしはイオン等として存在する（これらを総称して以下において、単に「ハロゲン含有化合物」ということもある）。その存在量も原料の不純度や重合反応の条件等により決まってくる。

なお、従来の文献（特開平３－３１３０４号公報の第３頁右上欄）において、チーグラー・ナッタ系触媒による重合における重合溶媒を再使用のために精製する際に、有機塩素化合物の除去の記載が見られるが、単に他の不純物と共に溶媒から除去するという記載だけで、その量の記載もなく重合反応における制御についても何の記載もないから、本発明の先行技術となるものではない。

本発明者らは、メタロセン触媒によるオレフィンの重合において、ハロゲン不純物としてのハロゲン含有化合物に対する総合的で的確な制御を行って、触媒活性や重合効率を有効に高める条件を実験的に詳細に吟味検討することにより、触媒活性や重合効率を有効に高めるには、ハロゲンの量が深く関与し、その量は重合反応に導入されるメタロセン触媒の中心金属の量に密接に関連することを推認して、実験により具体的にハロゲンの量を規定するに到り、本発明の中心構成を形成することができた。

すなわち、本発明者らは、触媒に由来するハロゲン原子は除いて、重合反応槽に存在するハロゲン含有化合物に由来するハロゲン原子の混入をできるだけ抑制すること、具体的には、重合反応槽に導入されるメタロセン錯体の中心金属に対して、ハロゲン原子を特定量以下とすることにより、触媒系の性能を充分に発揮させ、安定な生産が維持できることを見出し、本発明を完成させた。

ここで、触媒に由来するハロゲン原子とは、メタロセン錯体に由来するものはもとより、助触媒や触媒担体がハロゲンを含むものであっても、後に詳述するように、それらに由来するハロゲンも含み、それらのハロゲンも制御の対象外となる。また、触媒の第三成分における有機アルミニウムについては、それに含まれるハロゲンがオレフィン重合に悪影響をおよぼすか否かは十分には判明していないので、後において詳述するように、本発明のオレフィン重合においては、ハロゲンを含む有機アルミニウム（ハロゲン化有機アルミニウム）を触媒の第三成分として使用しない。

本発明の本質は、重合原材料に付随してくるハロゲン化合物、商業的規模の製造プラントにおいて行われている重合溶剤の再使用の際に混在してくるハロゲン不純物、あるいは重合装置の保全用材料に混在している有機ハロゲン化物等が、メタロセン触媒による重合に悪影響を及ぼすことを見出した点にあり、かかる見地から、触媒の活性と重合効率を高める試みは画期的なものであるといえる。（このようなハロゲンを〝悪いハロゲン〟と表現できるかもしれない。）

言い換えると、本発明の特徴は、触媒毒としてのハロゲン含有化合物の存在量を管理することにあり、その本質は、例えば何らかの異常により、その存在量が本発明で規定する範囲を超えた場合に後述するような操作方法または予防方法を行うことにある。

本発明は、次の発明単位群から構成されるものであって、第一の発明を基本発明単位とし、第二以下の発明は、基本発明を具体化ないしは実施態様化するものである。

第一発明：　シングルサイト触媒を用いてオレフィンを重合してポリオレフィンを製造するにあたり、触媒成分に由来するハロゲン原子以外の、重合反応に混入されるハロゲン含有化合物に由来するハロゲン原子のグラム原子量を、導入されるシングルサイト触媒の遷移金属のグラム原子量に対して、０．８以下となるようにハロゲン含有化合物の混入量を制御することを特徴とするポリオレフィンの製造の改

良方法。

第二発明： シングルサイト触媒が、下記の成分（A）及び（B）さらに必用に応じて（C）からなるメタロセン触媒であることを特徴とする、第一発明のポリオレフィンの製造の改良方法。

成分（A）：メタロセン錯体

成分（B）：助触媒

成分（C）：有機アルミニウム化合物（ただしハロゲン化有機アルミニウム化合物を除く）

第三発明： オレフィンとして、炭素数３以上のα－オレフィンを重合又は共重合することを特徴とする、第一発明又は第二発明のポリオレフィンの製造の改良方法。

第四発明： メタロセン触媒におけるメタロセン錯体の遷移金属錯体成分が、共役五員環配位子を有する周期表第４～６族の遷移金属化合物であることを特徴とする、第二発明のポリオレフィンの製造の改良方法。

第五発明： メタロセン触媒におけるメタロセン錯体を活性化する助触媒が、アルミニウムオキシ化合物、イオン性化合物又はルイス酸、固体酸、及びイオン交換性層状珪酸塩のいずれかであることを特徴とする、第二発明～第四発明のポリオレフィンの製造の改良方法。

第六発明： メタロセン錯体を活性化する助触媒が有機ホウ素化合物であり、製造するポリオレフィンがエチレンまたはプロピレンを重合するもの（重合体）、エチレンと炭素数３以上のα－オレフィンを共重合するもの（共重合体）、あるいはプロピレンと他の炭素数２以上のα－オレフィンを共重合するもの（共重合体）であることを特徴とする、第二発明～第五発明のポリオレフィンの製造の改良方法。

第七発明： 重合材料における、ハロゲン原子が結合した有機化合物の混入量、ハロゲン原子が結合したケイ素原子含有化合物の混入量、ハロゲン原子が結合したアルミニウム原子含有化合物の混入量、及び有機溶媒中のハロゲン原子が結合した化合物の混入量、さらには重合装置からの不純物であるハロゲン含有化合物の混入量のいずれか又は全てを制御することを特徴とする、第一発明～第六発明のポリオレフィンの製造の改良方法。

第八発明： 重合装置からの不純物であるハロゲン含有物がフランジのガスケッ

トシール剤に由来することを特徴とする、第七発明のポリオレフィンの製造の改良方法。

第九発明： ハロゲンが塩素であることを特徴とする、第一発明～第八発明のポリオレフィンの製造の改良方法。

第十発明： 触媒成分に由来するハロゲン原子以外の、重合反応に混入されるハロゲン含有化合物に由来するハロゲン原子のグラム原子量が、遷移金属のグラム原子量に対して、０．８を超える場合に、０．８以下を維持するようにハロゲン含有化合物の重合反応における存在量を低下させることを特徴とする、第一発明～第九発明のポリオレフィンの製造の改良方法。

以下において、本発明群の実施の形態をオレフィン重合におけるハロゲン含有化合物の制御を中心に、具体的に詳しく説明する。

（１）ハロゲン含有化合物の制御について

（Ａ）グラム原子量による規定

本発明は、前述のように、シングルサイト触媒を用いてオレフィンを重合してポリオレフィンを製造するにあたり、触媒成分に由来するハロゲン原子以外の、重合反応に混入されるハロゲン含有化合物に由来するハロゲン原子のグラム原子量を、導入されるシングルサイト触媒の遷移金属のグラム原子量に対して、０．８以下となるようにハロゲン含有化合物の混入量を制御することを特徴とするポリオレフィンの製造の改良方法を基本構成とするものであって、その構成の採用により、触媒系の性能を充分に発揮させ、安定な生産が維持できる。

以下においては、シングルサイト触媒の代表例であるメタロセン触媒について、具体的に説明する。

メタロセン触媒によるオレフィンの重合において、触媒毒となるハロゲン、特に、塩素、臭素、ヨウ素を含有するハロゲン含有化合物に対する総合的で的確な制御を行って、触媒活性や重合効率を有効に高める条件を実験的に詳細に吟味検討することにより、触媒活性や重合効率を有効に高めるには、触媒成分に由来するハロゲン原子以外の、ハロゲンの量が重合反応に導入されるメタロセン触媒の中心金属の量に密接に関連することを知見して、実験により具体的にハロゲンの量を規定するに到ったのであり、触媒成分に由来するハロゲン原子以外の、重合反応に混入されるハロゲン含有化合物に由来するハロゲン原子のグラム原子量を、導入されるシング

ルサイト触媒の遷移金属のグラム原子量に対して、０．８以下となるようにハロゲン含有化合物の混入量を制御すればよいことが判明した。これは、後述する実施例と比較例の対比検討により確認される。

ハロゲン原子のグラム原子量を、導入されるシングルサイト触媒の遷移金属のグラム原子量に対して、好ましくは０．６以下、より好ましくは０．３以下となるようにハロゲン含有化合物の混入量を制御すればよく、可及的にその数値が小さいほうがより好ましいが、そのための処理の困難性と経済性を勘案すれば、０．６よりさほど小さくする必要性はない。

なお、例えばジクロロエタン１ｍｏｌの場合、Ｃｌ原子を２個有するので、ハロゲン換算では２グラム原子量となる。

（Ｂ）ハロゲン含有化合物の混入の阻止

原料系と重合反応系の両系におけるハロゲン不純物すなわちハロゲン含有化合物に対する総合的で的確な制御を行えば、触媒活性や重合効率を有効に高めることができるので、できるだけ重合反応槽にハロゲン含有化合物が混入することを阻止することが重要である。

前記したように、ハロゲン含有化合物は、無機ハロゲン化合物や有機ハロゲン化合物あるいはハロゲン単体ないしはイオン等として存在するのであって、これらは、溶媒やモノマー等の原料に由来するもの、重合反応中に副反応生成物として生じるもの、重合装置からの汚れとしてもたらされるもの等であり、それらをできるだけ減らすために、溶媒やモノマー等の原料を予め十分に精製し、重合反応における副反応を制御し、重合装置からの汚れを生じないように処置しておくことなどが必要となる。

ハロゲン含有化合物の混入量を制御するための具体的方法としては、

ａ．原料や助剤を受け入れる際の検定

ハロゲン量の分析をおこない、予め設定した許容量以下であれば使用する方法

ｂ．原料や助剤の精製

原料の精製方法としては、通常の手段が使用され、例えば、蒸留や化学反応による方法あるいは吸着等の物理的な方法を用いることができる。

具体的な精製方法としては、ハロゲン含有化合物を化学的あるいは物理的に吸着する吸着剤を充填した精製塔に原料や溶剤を通す方法が例示できる。吸着剤は目的

に応じて適切な選択をおこなう必要がある。ズードケミー触媒（株）発行の『触媒手帳』にはハロゲン含有化合物を吸着できる吸着剤が開示されている。例えばＺｎＯ、ＣａＯ、ＣｕＯ、Al_2O_3、Na_2O等である。

他の具体的な精製方法としては、原料や溶剤を精密蒸留によりハロゲン含有化合物を除去する方法が例示できる。

ｃ．重合反応系におけるハロゲン含有化合物の除去

上述した方法によって、原料や助剤からのハロゲン含有化合物の混入はある程度予防することが可能となる。しかしながら、設備保全のために使用するガスケットシール剤にはハロゲン含有化合物が含まれている場合があり、フランジのシール部分からハロゲン含有化合物が系内に混入することが確認されている。このような不純物は言わば系内で「発生」するものであり、反応系内に除去手段が必要となる。具体的には（ｉｉ）で言及した吸着剤の使用を採用することができる。

ｄ．その他

重合反応における副反応の制御によるもので、温度や圧力などの諸条件を検討してハロゲン副生成物の量を制限する。重合反応を追跡しながら、ハロゲン量を検定して、ハロゲン量を制御することも重要である。

重合装置におけるシール剤にはできるだけハロゲンを含まないものを使用し、また、あらかじめ装置内を清浄に保持しておく。

なお、前述のとおりに、メタロセン触媒のメタロセン錯体自体に含有されるハロゲンは、このような悪影響をもたらさず、むしろ触媒活性や重合効率を高める作用をなす。そしてまた、ホウ素化合物のような助触媒、あるいは触媒を担持する担体のなかには、その構成成分としてハロゲンを含有するものがあるが、助触媒あるいは担体等はそれ自体の有効性が評価されて使用されるものであるからハロゲンを含有するものであっても使用することができ、本発明においては、このような成分によって供給されるハロゲンはその制御の対象から外される。もっとも、触媒各成分に付随している不純物としてのハロゲン含有化合物は、あらかじめ精製除去しておくことが好ましい。

本発明において、触媒材料に由来するハロゲンは制御の必要が無いことも、本発明の特徴のひとつであり、このハロゲン量の数値は重合の際に予め計算でき、ハロゲン量の制御から差し引かれる。

ところで、フッ素を含有するものは重合系に対してよい結果を与える場合がある。かかる意味において、本発明は、選択された反応系において、その機能を充分に発揮させるための技術であると理解することができる。

本発明においては、触媒毒となるハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が対象であるが、重合材料等に付随するハロゲンは一般に塩素であるから、ハロゲンとしては通常は塩素原子が想定される。

（C）ハロゲン含有化合物の主たる出所の例示

メタロセン触媒の重合活性を低下させる触媒毒であるハロゲン含有化合物の出所となる化合物としては、次のようなものが例示される。

a．Ａ１原子含有化合物に付随して

無機ハロゲン化合物の主な混入経路としては、チーグラー・ナッタ系触媒で用いた溶媒に原料のＡ１原子含有化合物成分として混入、及び有機アルミニウムの不純物として混入し、メタロセン重合にその溶媒を転用する場合が挙げられる。

ところで、このような有機アルミニウムの製造工程においては、ハロゲン化アルキルアルミニウムの製造方法として、トリアルキルアルミニウム又はハロゲン化アルキルアルミニウムと三塩化アルミニウムとの不均化反応を利用する方法が一般的に用いられる。

このようなハロゲン化アルキルアルミニウムの製造において、ハロゲン化アルミニウム又はハロゲン化アルキルアルミニウムを製造した後、反応槽や使用した原料タンクあるいは配管等の滞留部分等を充分に洗浄せずにトリアルキルアルミニウムのようなハロゲンを含まない有機アルミニウムを製造してしまうと、残存ハロゲン含有化合物が製品中に混入してしまう場合がある。

有機アルミニウムの場合、精製により不純物として含まれる塩素のようなハロゲン成分を除去することは極めて困難であるので、製造段階およびポリオレフィンの製造で用いる時にハロゲン成分を混入させないことが重要となる。

b．有機ハロゲン化合物として

有機ハロゲン化合物は、触媒製造や希釈に使用される有機溶媒中に混入されることが多い。特に触媒製造時に、チーグラー・ナッタ系触媒を製造した際に使用した溶媒を回収再利用している場合には、三塩化チタンや四塩化チタンなどに含まれる塩素原子などと溶媒等が何らかの反応を起こした場合に生成してしまい、そのまま

混入してしまう恐れがある。

また、重合反応における反応槽や配管のガスケットに使用されるシール剤成分にも含まれていることがあり、これも混入の原因となる。

具体的な化合物の例示としては、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロプロパン、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、クロロブタン、ジクロロブタン、クロロペンタン、ジクロロペンタン、クロロヘキサン、ジクロロヘキサン、クロロヘプタン、ジクロロヘプタン、ポリクロロトリフルオロエタン等の脂肪族系のものが挙げられる。

なお、有機ハロゲン化合物として、芳香族化合物やヘテロ原子を含む化合物の混入もありうる。

c．ケイ素原子含有ハロゲン化合物として

ケイ素原子含有ハロゲン化合物は、例えばチーグラー・ナッタ系触媒を製造する場合において、立体規則性を付与するための電子供与体（いわゆるケイ素ドナー）を添加した際の副反応物として洗浄・回収溶剤に含まれることがある。この溶剤を再精製して使用する場合にケイ素原子含有ハロゲン化合物が混入すると考えられる。

具体的な化合物の例示としては、クロロトリメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、シクロペンチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、クロロシクロヘキシルジメチルシラン、トリクロロシクロヘキシルシラン、ジクロロメチルビニルシラン等が挙げられる。この他にも芳香族基やヘテロ原子をさらに含むケイ素含有化合物の混入も考えられる。

（D）ハロゲン含有化合物による重合反応の阻害についての考察

ハロゲン含有化合物は、遷移金属化合物に配位し、活性点を変質させてしまうことで、正常なオレフィン重合を阻害すると考えることができる。

一般的には、有機アルミニウムを用いることにより、極性化合物により活性点が変質してしまうことを抑制する作用が知られているが、ハロゲン含有化合物は極性化合物であるにも関わらず、掃去剤の有機アルミニウムによる活性点の変質の抑制ができない特異的な挙動を示す。

この理由としては、ハロゲン原子が持っているルイス塩基性、すなわち、カチオ

ン種と相互作用しやすい性質が、有機アルミニウムの抑制作用によっても失われていないことによるものと考えている。

（E）ハロゲン原子の分析方法

重合反応系内に存在するハロゲン量を制御するために使用されるハロゲン化合物の分析方法としては、原子吸光法、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ又はイオンクロマトグラフを用いた方法が例示できる。

例えば、塩素化合物の分析方法としては、上記方法の他、あらかじめ過剰な硝酸銀により塩化銀を沈殿させた後、余分の硝酸銀を硫酸第二鉄アンモニウム指示薬によりチオシアン酸アンモニウム溶液で滴定または吸光度測定によって定量する分析方法等が使用される。

以下、重合反応中に反応器に存在するハロゲン（塩素）原子量を検定する方法を例に説明すると、

ａ．原料に含まれる塩素原子量をあらかじめ測定しておき、反応器への各原料の導入量から反応器内の塩素原子存在量を検定する方法、

ｂ．反応器に各原料を導入した後、または連続プロセスの場合は、製造条件が定常状態となってから、反応器から直接サンプリングして塩素原子存在量を検定する方法、

ｃ．各原料を循環させているラインの途中でサンプリングし塩素原子の定量を行い、反応系内を循環する量と反応系外へ排出される各原料のバランスから、反応器へ導入される塩素原子量を検定する方法がある。

（2）シングルサイト触媒及びメタロセン触媒について

本発明は、基本的にシングルサイト触媒に係るものであって、その代表例であるメタロセン触媒を実例として詳述している。

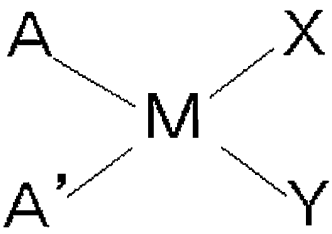
本発明で使用するメタロセン触媒は、公知のものであれば特に制限無く利用できる。メタロセン触媒は一般に、（A）共役五員環配位子を有する周期律表第４族等の遷移金属化合物からなるメタロセン錯体と、それを活性化させる（B）助触媒、並びに必要に応じて使用される（C）有機アルミニウム化合物から構成される。オレフィン重合プロセスの特性によっては、粒子化が必須とされるため、さらに（D）担体を構成要素とする場合がある。

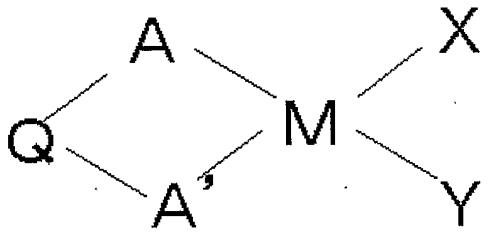
（なお、本明細書の記載においては、元素の周期律表として短周期型のものを使用

している。）

（A）メタロセン錯体

本発明において用いられるメタロセン錯体としては、代表的なものとして共役五員環配位子を有する周期律表第４～６族の遷移金属化合物のメタロセン錯体が挙げられ、これらのうち、下記一般式のどちらかで表されるものが好ましい。





式中、AおよびA'は置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基である。この置換基の例としては炭素数１～３０の炭化水素基である。この炭化水素基は一価の基としてシクロペンタジエニル基と結合していても、またこれが複数存在するときにその内の２個がそれぞれ他端（ω－端）で結合してシクロペンタジエニルの一部と共に環を形成していてもよい。その他の例としては、インデニル基、フルオレニル基、またはアズレニル基等が挙げられる。これらの基はさらに副環上に置換基を有していてもよい。

これらの中で好ましいものは、インデニル基またはアズレニル基である。

Qは、二つの共役五員環配位子間を任意の位置で架橋する結合性基を表し、具体的にはアルキレン基、シリレン基あるいはゲルミレン基であることが好ましい。これらの基はさらに置換基を有するものでもよい。

Mは周期律表第４～６族から選ばれる遷移金属の金属原子、好ましくは、チタン、

ジルコニウム、ハフニウム等である。特に、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。

XおよびYは補助配位子であり、成分（B）と反応してオレフィン重合能を有する活性なメタロセンを生成させる。したがって、この目的が達成される限りX，Yは配位子の種類が制限されるものではなく、各々水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、あるいはヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基が例示できる。これらのうち好ましいものは、炭素数１～１０の炭化水素基、あるいはハロゲン原子である。

（B）助触媒（活性化剤成分）

助触媒は、メタロセン錯体を活性化する成分で、メタロセン錯体の補助配位子と反応して当該錯体を、オレフィン重合能を有する活性種に変換させうる化合物であり、具体的には下記（B－１）～（B－４）が挙げられる。

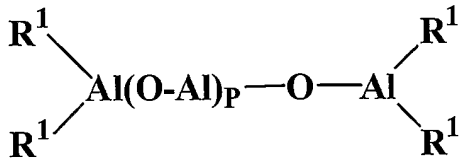
（B－１）アルミニウムオキシ化合物

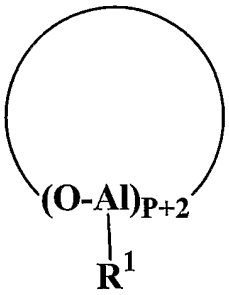
（B－２）成分（A）と反応して成分（A）をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸

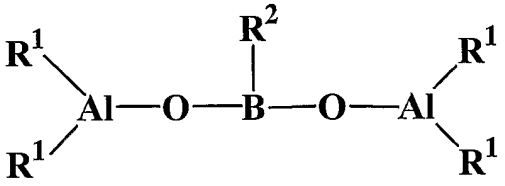
（B－３）固体酸

（B－４）イオン交換性層状珪酸塩

（B－１）アルミニウムオキシ化合物においては、アルミニウムオキシ化合物がメタロセン錯体を活性化できることは周知であり、そのような化合物としては、具体的には次の各一般式で表される化合物が挙げられる。







上記各一般式中、R^1は水素原子または炭化水素残基、好ましくは炭素数１～１０、特に好ましくは炭素数１～６の炭化水素残基を示す。また、複数のR^1はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。また、ｐは０～４０、好ましくは２～３０の整数を示す。

一般式のうち、一番目及び二番目の式で表される化合物は、アルミノキサンとも称される化合物であって、これらの中では、メチルアルミノキサン又はメチルイソブチルアルミノキサンが好ましい。上記のアルミノキサンは、各群内および各群間で複数種併用することも可能である。そして、上記のアルミノキサンは、公知の様々な条件下に調製することができる。

一般式の三番目で表される化合物は、一種類のトリアルキルアルミニウム又は二種類以上のトリアルキルアルミニウムと、一般式$R^2B(OH)_2$で表されるアルキルボロン酸との１０：１～１：１（モル比）の反応により得ることができる。一般式中、R^1及びR^2は、炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～６の炭化水素残基を示す。

（Ｂ－２）の化合物は、成分（Ａ）と反応して成分（Ａ）をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸性化合物であり、このようなイオン性

化合物としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどの陽イオンと、テトラフェニルボレート、テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル)アルミネート等の陰イオンがイオン対を形成している化合物が挙げられる。

また、上記のようなルイス酸性化合物としては、種々の有機ホウ素化合物、例えばトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素などが例示される。あるいは、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム等の金属ハロゲン化合物などが例示される。

なお、上記のルイス酸性化合物のある種のものは、成分（A）と反応して成分（A）をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物として把握することもできる。上述した非配位性のホウ素化合物を用いたメタロセン触媒は、特開平３－２３４７０９号公報、特開平５－２４７１２８号公報等に例示されている。

これらのイオン性化合物またはルイス酸性化合物は、有機ホウ素化合物であることが好ましい。また、ここで言う有機ホウ素化合物には、イオン対の一部として有機ホウ素化合物が存在しているイオン性化合物も含む。

有機ホウ素化合物の具体例としては、ルイス酸性化合物である下記一般式（１）、イオン性化合物である下記一般式（２）で示されるもののうち少なくとも１つの化合物が挙げられる。

$$BR^3R^4R^5 \qquad \text{式（1）}$$

（式中、R^3～R^5はそれぞれ同じであっても異なっていてもよく、炭素数１～１４のハロゲン化アリール基又はハロゲン化アリロキシ基を含む炭化水素を示す。）

$$A(BR^6R^7R^8R^9)_n \qquad \text{式（2）}$$

（式中、Ａは４級アミン又は４級アンモニウム塩またはカルボカチオンまたは価数＋１～＋４の金属カチオンであり、R^6～R^9はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、炭素数１～１４のハロゲン化アリール基又はハロゲン化アルキル基を含む炭化水素基、ｎは１～４までの整数を示す。

一般式（３）および（４）の炭化水素基の具体例としてはペンタフルオロフェニル基、ペンタフルオロベンジル基、テトラフルオロフェニル基、テトラフルオロトリル基が好ましい。

また、一般式（４）のＡの具体例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウム、トリフェニルメチルが好ましい。

（Ｂ－３）の固体酸としては、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア等が挙げられる。

（Ｂ－４）のイオン交換性層状化合物は、粘土鉱物の大部分を占めるものであり、好ましくはイオン交換性層状珪酸塩である。

イオン交換性層状珪酸塩（以下、単に「珪酸塩」と略記する場合がある。）は、イオン結合などによって構成される面が互いに結合力で平行に積み重なった結晶構造を有し、且つ、含有されるイオンが交換可能である珪酸塩化合物をいう。大部分の珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出されるため、イオン交換性層状珪酸塩以外の夾雑物（石英、クリストバライト等）が含まれることが多いが、それらを含んでいてもよい。珪酸塩は各種公知のものが使用できる。具体的には、白水春雄著「粘土鉱物学」朝倉書店（１９９５年）に記載されている次のような層状珪酸塩が挙げられる。

２：１型鉱物類

モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト等のスメクタイト族； バーミキュライト等のバーミキュライト族； 雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族；

パイロフィライト、タルク等のパイロフィライトータルク族； Ｍｇ緑泥石等の緑泥石族等。

２：１リボン型鉱物類

セピオライト、パリゴルスカイト等。

本発明で原料として使用する珪酸塩は、上記の混合層を形成した層状珪酸塩であってもよい。本発明においては、主成分の珪酸塩が２：１型構造を有する珪酸塩であることが好ましく、スメクタイト族であることがさらに好ましく、モンモリロナイトが特に好ましい。本発明で使用する珪酸塩は、天然品または工業原料として入手したものは、特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、化学処理を施すことが好ましい。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。これらの処理を互いに組み合わせて用いてもよい。本願発明において、これらの処理条件には特に制限はなく、公知の条件が使用できる。

また、これらイオン交換性層状珪酸塩には、通常吸着水および層間水が含まれるため、不活性ガス流通下で加熱脱水処理するなどして、水分を除去してから使用す

るのが好ましい。

（C）有機アルミニウム化合物

メタロセン触媒系に、必用に応じて使用される有機アルミニウム化合物としては、本発明においては、ハロゲンを含有しないものが使用される。好ましくは、

一般式　　$AlR_{3-i}X_i$

（式中、Rは炭素数１～２０の炭化水素基、Xは水素、アルコキシ基、フェノキシ基、シロキシ基あるいはアミノ基、ｉは$0 \leqq i < 3$の数を示す。但し、Xが水素の場合は、ｉは$0 < i < 3$とする。）で示される化合物が使用される。また、成分（B）助触媒のうち（Ｂ－１）アルミニウムオキシ化合物として例示した化合物も使用できる。

具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、またはジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド等のアルコキシ基含有アルキルアルミニウム、またはジメチルアルミニウムフェノキシド等のフェノキシ基含有アルミニウム、または、ジメチルアルミニウムトリメチルシロキシド、ジメチルアルミニウムトリフェニルシロキシド等のシロキシ基含有アルミニウム、または（ジエチルアミノ）ジエチルアルミニウム、ジ(ジエチルアミノ)エチルアルミニウム等のアミノ基含有アルキルアルミニウム、またはジエチルアルミニウムハライドなどのハライド含有アルキルアルミニウムである。

これらのうち特にトリアルキルアルミニウムが好ましい。さらに好ましくは、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムである。

（E）触媒成分の使用量その他

ａ．使用量

成分（A）と成分（B）の使用量は、それぞれの組み合わせの中で最適な量比で用いられる。

成分（B）が、アルミニウムオキシ化合物の場合はＡｌ／遷移金属のモル比は通常１０以上１０００００以下、さらに１００以上２００００以下、特に１００以上１００００以下の範囲が適する。一方、成分（B）としてイオン性化合物あるいは

ルイス酸を用いた場合は、対遷移金属のモル比は０．１～１０００、好ましくは０．５～１００、さらに好ましくは１～５０の範囲である。

成分（Ｂ）として、固体酸あるいはイオン交換性層状珪酸塩を用いる場合は、成分（Ｂ）１ｇにつき、遷移金属錯体０．００１～１０ミリモル、好ましくは０．００１～１ミリモルの範囲である。

これらの使用比率は、通常の割合例を示すものであって、触媒がその目的に沿ったものとなっておれば、上に述べた使用比率の範囲によって、本発明が限定されることにはならないことは当然である。

ｂ．予備重合処理

遷移金属錯体と助触媒からなるポリオレフィン製造用触媒をオレフィン重合用（本重合）の触媒として使用する前に必要に応じて、担体に担持させた後、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレン等のオレフィンを予備的に少量重合する予備重合処理を施してもよい。予備重合方法は公知の方法が使用できる。

（３）重合に使用するオレフィン及び重合反応について

本発明のオレフィン重合用触媒により重合できるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン－１、３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、ビニルシクロアルカン、ブタジエン等の共役ジエン、１，５－ヘキサジエン等の非共役ジエン、スチレンあるいはこれらの誘導体等が挙げられる。特に、プロピレンが好適に使用される。

また、重合は単独重合の他にランダム共重合やブロック共重合にも好適に適用できる。共重合の際のコモノマーとしては、上記のオレフィンの他に、エチレンも挙げることができる。

重合反応は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等の不活性炭化水素溶媒存在下に行うスラリー重合および溶液重合、液化α－オレフィン等の溶媒の存在下に行うバルク重合、α－オレフィンの臨界条件下で行う高圧イオン重合、あるいは実質的に溶媒や単量体の液相が存在しない状態で気相重合により行うのが好ましい。気相重合は、例えば流動床、撹拌床、撹拌・混合機を備えた撹拌流動床等の反応装置を用いて行うことができる。

重合温度、重合圧力等の条件は特に限定されないが、重合温度は、一般に－５０～３５０℃、好ましくは０～３００℃であり、また、重合圧力は通常、常圧～約２０００ｋｇｆ／ｃｍ^2、好ましくは常圧～１５００ｋｇｆ／ｃｍ^2、さらに好ましくは常圧～１３００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の範囲である。また、重合系内に分子量調節剤として水素を存在させてもよい。

発明を実施するための最良の形態

〔実施例〕

以下において、実施例により本発明を詳細に具体的に示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、触媒成分の取り扱いは、全て窒素雰囲気下で行った。また、特に断りのない限り、実施例で溶媒として使用するヘキサンとは、試薬特級ヘキサンをモレキュラーシーブ（ＭＳ）が充填されたカラムに通し水分を除去したものを、同じくヘプタンとは、試薬特級ヘプタンをＭＳが充填されたカラムを通し水分を除去したものを指す。

［ハロゲン原子の分析］

１．ガス中のハロゲン原子含有化合物の捕集と分析

ここで、ハロゲン原子とは、特に指定がない限り、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子をさす。

エチレン、プロピレン、水素、窒素中のハロゲン原子含有化合物を以下の方法で捕集した。

ＮａＯＨの水／エタノール溶液（０．１ｍｏｌ／Ｌ、水とエタノールの体積比率は、１／４９）を２本の吸収管にそれぞれ７０ｍｌ添加し、それを直列に接続し吸収管を冷却した。

測定したいガス３０～６０Ｌを約０．５～１．０Ｌ／分で吸収管内を流通させながらハロゲン原子含有化合物を吸収させた。次いで、それぞれの吸収管のＮａＯＨ溶液３０ｍｌを分取し、硝酸水溶液にて中和した。これをイオンクロマトグラフにより分析を行った。

装置：ＤＩＯＮＥＸ　ＤＸ－５００

カラム：ＡＧ１１＋ＡＳ１１

恒温層温度：３５℃

溶離液流量：２ｍｌ／分

溶離液：ＮａＯＨ水溶液（０．１ｍｍｏｌ／Ｌ）

検出器：電気伝導度

その結果、いずれの原料中にもハロゲン原子含有化合物は検出されなかった。

２．溶媒中のハロゲン原子含有化合物の捕集と分析

ヘキサン、ヘプタン及びトルエン中のハロゲン原子含有化合物を以下の方法で捕集した。

ＮａＯＨ水溶液（２０ｗｔ％）を４０ｍｌと、測定するヘキサン、ヘプタン及びトルエン２００ｍｌと共に分液ロートに分取し、振とう機にセットし１時間振とうさせた。その後、ＮａＯＨ水溶液１５ｍｌを分取し、硝酸水溶液により中和した後、前述の測定条件にてイオンクロマトグラフにより分析を行った。

その結果、特級ヘキサン、特級ヘプタン及び特級トルエン中にハロゲン原子は検出されなかった。

３－１．有機アルミニウム希釈液中の塩素、臭素あるいはヨウ素原子を含有する化合物の捕集と分析

塩素、臭素およびヨウ素原子は、化学的性質が類似している。そのため、チオシアン酸鉄の呈色反応を利用した以下の検出方法では、これらの各原子が同時に検出され、その存在量は、４６０ｎｍの波長の吸光度に積算されて示される。

分液ロートに分析したい有機アルミニウム化合物として０．５ｇ相当となるように、ヘプタン希釈液を分取し、溶液の全量を２００ｍｌとなるように調整した。これに、ＮａＯＨ水溶液（２０ｗｔ％）４０ｍｌを加え、振とう機にセットし１時間振とさせた。その後、ＮａＯＨ水溶液相から１５ｍｌ分取し、硝酸水溶液にて中和した。中和試料に硫酸第二鉄アンモニウム溶液（硫酸第二鉄アンモニウム、６０ｇを６Ｎの硝酸に溶解させたもの）１０ｍｌを加えた。次にチオシアン酸第二水銀溶液（チオシアン酸第二水銀３．０ｇをエタノール（９５ｖｏｌ％）１Ｌに溶解させたもの）５ｍｌを加え、水で全量５０ｍｌとし、振とう発色させた。発色１０分後に４６０ｎｍの吸光度を測定した（日立分光光度計：Ｕ－３２００）。

別途実施したブランク測定と塩素、臭素およびヨウ素原子の含有量が既知の試料を用いて作成した検量線との比較により、測定サンプル中の塩素、臭素およびヨウ

素原子の定量を行った。その結果、今回用いた有機アルミニウム化合物中に塩素、臭素、およびヨウ素原子は検出されなかった。

３－２．有機アルミニウム希釈液中のフッ素原子含有化合物の捕集と分析

１．フッ素原子含有化合物の捕集

分液ロートに分析したい有機アルミニウム化合物として０．５ｇ相当となるようにヘプタン希釈液を分取し、溶液の全量を２００ｍｌとなるように調整した。これに、ＮａＯＨ水溶液（２０ｗｔ％ ）４０ｍｌを加え、振とう機にセットし１時間振とさせた。その後、ＮａＯＨ水溶液相から１５ｍｌ分取し、硝酸水溶液にて中和した。

２．Ｚｒ－アゾ色素の酸懸濁液の調製

０．１ｇのｐ－ジメチルアミノアゾフェニルアルソン酸および塩化酸化ジルコニウム（$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$）の０．１ｇを別々に塩酸（６ｍｏｌ／Ｌ）に加えて溶かす。これら溶液を４０～６０℃に温め、アゾ色素溶液をゆっくりとジルコニウム溶液に加え十分かきまぜる。３０分以上放置したあと、不溶の赤褐色懸濁物を遠心分離し、塩酸（１ｍｏｌ／Ｌ）で繰り返し洗浄後、塩酸（１ｍｏｌ／Ｌ）５００ｍｌに懸濁させ冷暗所に保存した。

３．フッ素含量の分析

上記の１．で得られた溶液１０ｍｌを２０ｍｌの共栓付き試験管にとり、塩酸（６ｍｏｌ／Ｌ）２．０ｍｌとアゾ色素懸濁液１．０ｍｌを加えた。栓をして数秒間ふりまぜ１５分放置後、直ちに濾紙を用いて濾過した。濾液は別の乾燥した共栓付き試験管に受けた。約１ｍｌの四塩化炭素を加え、栓をして数秒間ふりまぜ、素早く数分間遠心分離した。透明なピンク色の水溶液相を５００ｎｍの波長で吸光度測定した。その結果、フッ素原子は検出されなかった。

［ポリマーの物性値］

メルトフローレート（ＭＦＲ）

ＪＩＳ－Ｋ７２１０－１９９５試験方法により、ポリプロピレンは２３０℃、荷重２．１６Ｋｇｆにより、ポリエチレンは１９０℃、荷重２．１６Ｋｇｆにより測定した。

［オレフィン重合例１：基準例１］　プロピレン単独重合体の製造

オートクレーブ内部に破裂板を装着した内容積２．４リットルの撹拌式オークレ

ーブ内を窒素で十分置換した後に、特級ヘプタン（和光純薬工業社製、試薬特級品をＭＳ充填カラムに通して水分を除去したもの）を１．０Ｌ導入した。なお、破裂板は、特定の触媒成分を重合雰囲気下で接触させるために用いるものである。　オートクレーブ内のトルエン中にトリノルマルオクチルアルミニウムのヘプタン溶液（０．１ｍｍｏｌ　Ａｌ／ｍｌヘプタン；ヘプタンは、上記と同じ精製ヘプタンを使用）を３．５ｍｌ添加し、続いてトリフェニルメチルテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液（０．６２μｍｏｌ／ｍｌ；トルエンは、和光純薬工業社製、試薬特級品をＭＳ充填カラムに通して水分を除去したもの）を６．８ｍｌ添加した。一方、破裂板側には、ジメチルシリレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチルのトルエン溶液（１．０μｍｏｌ／ｍｌ；トルエンは上記と同じ精製トルエンを使用）を２．８ｍｌ添加した。次いで、オートクレーブの内圧をパージした。その後、オートクレーブを８５℃に昇温し、破裂板をプロピレン圧で破損させた後、オートクレーブ内のプロピレン分圧が０．５ＭＰａとなるように制御して、８５℃重合を１時間行った。その結果２９ｇのポリマーを得た。メタロセン錯体１ｇ当たりの活性は２５０００ｇポリマーであった。実施例１の活性に対しては１１１％と
なった。ヘプタンおよびトルエン中の塩素原子の含量を測定したところ、検出限界以下（＜２０ｐｐｂ）であった。他のハロゲン原子（Ｆ、Ｂｒ、Ｉ）も検出されなかった。

［実施例１］　プロピレン単独重合体の製造

オレフィン重合例１において、２．４Ｌオートクレーブに導入するヘプタンを、ポリプロピレン製造プラント（チーグラー・ナッタ触媒使用）で使用している回収精製ヘプタン（以下、回収ヘプタンＡと称する）に変更した以外は、同条件で重合をおこなった。その結果、ポリマーを２６ｇ得た。このとき、メタロセン錯体１ｇ当たりの活性は２２４００ｇポリマーであった。

回収ヘプタンＡ中のハロゲン含量を測定したところ、Ｃｌが０．０５ｗｔｐｐｍであった。ヘプタン比重を０．６７として計算すると、溶媒中の全Ｃｌ原子モル数は０．９４μモルとなり、錯体に対するＣｌ原子のグラム原子量比は０．３４となる。他のハロゲン原子（Ｆ、Ｂｒ、Ｉ）は検出されなかった。

なお、後述する実施例２～１０、比較例１～７および９～１０においては、特に

記載のない限り、他のハロゲン（Ｆ、Ｂｒ、Ｉ）はいずれも検出されなかった。

［実施例２］　プロピレン単独重合体の製造

回収ヘプタンＡを用いる代わりに、ポリエチレン製造プラント（チーグラー・ナッタ触媒使用）で使用している回収精製ヘプタン（以下、回収ヘプタンＢと称する）を１．０Ｌ用いた以外は実施例１と同様に行い、その結果２２ｇのポリマーを得た。メタロセン錯体１ｇ当たりの活性は１９０００ｇポリマーであった。実施例１の活性に対しては８５％となった。回収ヘプタンＢ中のハロゲン含量を測定したところ、Ｃｌが０．１０ｐｐｍであった。錯体金属に対するＣｌ原子のグラム原子量比は０．６９となる。

［比較例１］　プロピレン単独重合体の製造

回収ヘプタンＡを用いる代わりに、ポリプロピレン製造プラント（チーグラー・ナッタ触媒使用）で使用している回収精製ヘプタン（以下、回収ヘプタンＣと称する）を１．０Ｌ用いる以外は実施例１と同様に行い、その結果１６ｇのポリマーを得た。メタロセン錯体１ｇ当たりの活性は１３８００ｇポリマーであった。実施例１の活性に対しては６２％まで低下した。回収ヘプタンＣ中のハロゲン含量を測定したところ、Ｃｌが０．１４ｐｐｍであった。錯体金属に対するＣｌ原子のグラム原子量比は０．９６となる。

［比較例２］　プロピレン単独重合体の製造

オートクレーブ内部に破裂板を装着した内容積２．４リットルの撹拌式オートクレーブ内を窒素で十分置換した後に、特級ヘプタンを１．０Ｌ導入した。破裂板は、特定の触媒成分を重合雰囲気下で接触させるために用いるものである。オートクレーブ内のトルエン中にトリノルマルオクチルアルミニウムのヘプタン溶液（０．１ｍｍｏｌ　Ａｌ／ｍｌヘプタン；ヘプタンは、上記と同じ特級ヘプタンを使用）を３．５ｍｌ、トリフェニルメチルテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液（０．６２μｍｏｌ／ｍｌ；トルエンは、和光純薬工業社製、試薬特級品をＭＳ充填カラムに通して水分を除去したもの）を６．８ｍｌ、三塩化アルミニウムのトルエン溶液（１．０μｍｏｌ／ｍｌ；トルエンは上記と同じ精製トルエンを使用）を０．９ｍｌ添加した。一方、破裂板側には、ジメチルシリレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチルのトルエン溶液（１．０μｍｏｌ／ｍｌ；トルエンは上記と同じ精製トルエンを使用）を２．８ｍｌ添加

した。次いで、オートクレーブの内圧をパージした。その後、オートクレーブを８５℃に昇温し、破裂板をプロピレン圧で破損させた後、オートクレーブ内のプロピレン分圧が０．５ＭＰａとなるように制御して、８５℃重合を１時間行った。その結果、ポリマーを１２ｇ得た。このとき、メタロセン錯体１ｇ当たりの活性は１０３００ｇポリマーであった。実施例１の活性に対しては４６％となった。ＭＦＲは流れすぎで測定出来なかった。錯体に対するＣｌ原子のグラム原子量比は１となる。

［オレフィン重合例２：基準例２］エチレン単独重合体の製造

オートクレーブ内部に破裂板を装着した内容積２．４リットルの撹拌式オートクレーブ内を窒素で十分置換した後に、オレフィン重合例１で使用した特級ヘプタンを１Ｌ導入した。オートクレーブ内のトルエン中にトリノルマルオクチルアルミニウムのヘプタン溶液（０．１ｍｍｏｌ　Ａｌ／ｍｌヘプタン；ヘプタンは、上記と同じ精製ヘプタンを使用）を３．５ｍｌ添加し、続いてトリフェニルメチルテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液（０．６２μｍｏｌ／ｍｌ；トルエンは、和光純薬工業社製、試薬特級品をＭＳ充填カラムに通して水分を除去したもの）を６．８ｍｌ添加した。一方、破裂板側には、ジメチルシリレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチルのトルエン溶液（１．０μｍｏｌ／ｍｌ；トルエンは上記と同じ精製トルエンを使用）を２．８ｍｌ添加した。次いで、オートクレーブの内圧をパージし、水素を６５ｃｃ導入した。その後、オートクレーブを８５℃に昇温し、破裂板をエチレン圧で破損させた後、オートクレーブ内のエチレン分圧が０．１ＭＰａとなるように制御して、８５℃重合を１時間行った。その結果８１ｇのポリマーを得た。メタロセン錯体１ｇ当たりの活性は６９８００ｇポリマーであった。実施例３の活性に対しては１０５％となった。ＭＦＲは０．２ｇ／１０分であった。

［実施例３］　エチレン単独重合体の製造

オレフィン重合例２において、特級ヘプタンの代わりに実施例１で使用した回収ヘプタンＡを２．４Ｌオートクレーブに１．０Ｌ導入した以外は、同じ条件で重合を行った。その結果、ポリマーを７７ｇ得た。このとき、メタロセン錯体１ｇ当たりの活性は６６４００ｇポリマーであった。ＭＦＲは０．２ｇ／１０分であった。回収ヘプタンＡ中のハロゲン含量は、Ｃｌが０．０５ｐｐｍである。錯体金属に対するＣｌ原子のグラム原子量比は０．３４となる。

［実施例４］　エチレン単独重合体の製造

実施例３において、回収ヘプタンＡを用いる代わりに、回収ヘプタンＢを１．０Ｌ用いる以外は同様に行い、その結果６９ｇのポリマーを得た。メタロセン錯体１ｇ当たりの活性は５９５００ｇポリマーであった。実施例３の活性に対しては９０％となった。ＭＦＲは０．５ｇ／１０分であった。回収ヘプタンＢ中のハロゲン含量は、Ｃｌが０．１０ｐｐｍである。錯体金属に対するＣｌ原子のグラム原子量比は０．６９となる。

［比較例３］　エチレン単独重合体の製造

実施例３において、回収ヘプタンＡを用いる代わりに、比較例１で使用した回収ヘプタンＣを１．０Ｌ用いる以外は同様に行い、その結果５５ｇのポリマーを得た。メタロセン錯体１ｇ当たりの活性は４７４００ｇポリマーであった。実施例３の活性に対しては７１％まで低下した。ＭＦＲは２．０ｇ／１０分であった。回収ヘプタンＣ中のハロゲン含量は、Ｃｌが０．１４ｐｐｍである。錯体金属に対するＣｌ原子のグラム原子量比は０．９６となる。

［比較例４］　エチレン単独重合体の製造

オートクレーブ内部に破裂板を装着した内容積２．４リットルの撹拌式オートクレーブ内を窒素で十分置換した後に、特級ヘプタンを１．０Ｌ導入した。破裂板は、特定の触媒成分を重合雰囲気下で接触させるために用いるものである。オートクレーブ内のトルエン中にトリノルマルオクチルアルミニウムのヘプタン溶液（０．１ｍｍｏｌ　Ａｌ／ｍｌヘプタン；ヘプタンは、上記と同じ特級ヘプタンを使用）を３．５ｍｌ、トリフェニルメチルテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液（０．６２μｍｏｌ／ｍｌ；トルエンは、和光純薬工業社製、試薬特級品をＭＳ充填カラムに通して水分を除去したもの）を６．８ｍｌ、三塩化アルミニウムのトルエン溶液（１．０μｍｏｌ／ｍｌ；トルエンは上記と同じ精製トルエンを使用）を０．９ｍｌ添加した。一方、破裂板側には、ジメチルシリレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチルのトルエン溶液（１．０μｍｏｌ／ｍｌ；トルエンは上記と同じ精製トルエンを使用）を２．８ｍｌ添加した。次いで、オートクレーブの内圧をパージし、水素を６５ｃｃ導入した。その後、オートクレーブを８５℃に昇温し、破裂板をエチレン圧で破損させた後、オートクレーブ内のエチレンレン分圧が０．１ＭＰａとなるように制御して、８５℃重

合を１時間行った。その結果、ポリマーを４５ｇ得た。このとき、メタロセン錯体１ｇ当たりの活性は３８８００ｇポリマーであった。実施例３に対する活性は５８％となった。ＭＦＲは３．５ｇ／１０分、錯体に対するＣ１原子のグラム原子量比は１となる。

［比較例５］　エチレン単独重合体の製造

比較例４のエチレンの重合において、三塩化アルミニウムのトルエン溶液を用いる代わりに、ｎ－ブチルクロライドのトルエン溶液（１．０μｍｏｌ／ｍｌ）を２．８ｍｌ使用する以外は、比較例４と同様に行った。その結果、ポリマーを５３ｇ得た。このとき、メタロセン錯体１ｇ当たりの活性は４５７００ｇポリマーであった。実施例３に対する活性は６９％となった。ＭＦＲは２．５ｇ／１０分、錯体に対するＣ１原子のグラム原子量比は１となる。

［オレフィン重合例３］　触媒製造および予備重合

以下の操作は、不活性ガス下、脱酸素、脱水処理された溶媒、モノマーを使用して実施した。使用溶媒中のハロゲン含量を測定したところ、検出されなかった。

容積２００ｍＬのフラスコ中で、（ｒ）－ジクロロ［１，１’－ジメチルシリレンビス｛２－エチル－４－（２－フルオロ－４－ビフェニリル）－４Ｈ－アズレニル｝］ハフニウム（３０４μｍｏｌ）にトルエン（６０ｍＬ）を加えてスラリーとした後、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液０．８５ｍＬ（６００μｍｏｌ）を加えて６０分間、室温で撹拌した。次にウイトコ社製ＭＡＯ担持シリカ９．９９ｇ（８５ｍｍｏｌ－Ａｌ）とヘプタン１００ｍｌの入った１Ｌフラスコに上記の反応物を加えて、室温で６０分間撹拌した。

その後このスラリーに、さらにヘプタン３４０ｍＬを追加して内容積１Ｌの撹拌式オートクレーブに導入し、４０℃でプロピレンを２３８．１ｍｍｏｌ／ｈｒ（１０ｇ／時）の一定速度で１２０分間にて供給した。

プロピレン供給終了後、５０℃に昇温して２時間そのまま維持し、その後残存ガスをパージして予備重合触媒スラリーをオートクレーブより回収した。回収した予備重合触媒スラリーを静置し、上澄み液を抜き出した。残った固体にトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液８．５ｍＬ（６．０ｍｍｏｌ）を室温にて加え、室温で１０分間撹拌した後、減圧乾燥して固体触媒を６６．６ｇ回収した。

予備重合倍率（予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値）は２．２２であっ

た。

プロピレン単独重合体の製造：

内容積３．９Ｌの撹拌式オートクレーブ内を窒素で十分置換した後に、ヘキサン（和光純薬工業社製、試薬特級品をＭＳ充填カラムに通して水分を除去したもの）で希釈されたトリイソブチルアルミニウム（ＴｉＢＡ）を２０ｍｌ加えた。次いで水素３００ｍｌ、続いて液体プロピレン７５０ｇを導入し、７０℃に昇温しその温度を維持した。ヘキサン希釈ＴｉＢＡの濃度は０．１ｍｍｏｌ－Ａｌ／ｍｌであった。

次に、上記で得た予備重合触媒をヘキサン（和光純薬工業社製、試薬特級品をＭＳ充填カラムに通して水分を除去したもの）にスラリー化し、触媒として（予備重合ポリマーの重量は除く）４０ｍｇを圧入し重合を開始した。槽内温度を７０℃に維持した。１時間後、エタノール５ｍｌを加え、残ガスをパージして得られたポリマーを乾燥した。その結果、２１８ｇのポリマーが得られた。触媒活性は、５４５０ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時であり、実施例５に対する活性は１２０％となった。ＭＦＲ＝１６０（ｇ／１０分）であった。

［実施例５］　プロピレン単独重合体の製造

オレフィン重合例３において、ＴｉＢＡ希釈ヘキサンを、「回収ヘキサンD」に変更した以外は、同条件で重合をおこなった。したがって、ヘキサン希釈ＴｉＢＡの濃度は０．１ｍｍｏｌ－Ａｌ／ｍｌである。ここで、「回収ヘキサンD」とは、チーグラー触媒製造プラントで使用した回収溶剤であり、具体的には蒸留塔およびＭＳ充填塔を経て再び当該プラントにおいて使用されている溶剤である。

その結果、１８２ｇのポリマーが得られた。触媒活性は、４５５０ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時であった。ＭＦＲは２２３（ｇ／１０分）であった。回収ヘキサンD中のハロゲン含量を測定したところ、Ｃｌが０．７０ｐｐｍであった。ＴｉＢＡヘキサン溶液の比重を０．６６と近似して計算すると、重合時の全Ｃｌモル数は、０．２６μｍｏｌとなり、錯体のハフニウム原子に対するＣｌ原子のモル比は０．２１（グラム原子量）となる。

［実施例６］　プロピレン単独重合体の製造

実施例５において、回収ヘキサンDをさらに２０ｍｌ添加した以外は、同条件で重合をおこなった。

その結果、１５０ｇのポリマーが得られた。触媒活性は、３７５０ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時であり、実施例５に対する活性は８２％となった。ＭＦＲは３０７（ｇ／１０分）であった。重合時の全Ｃｌモル数は、０．５２μｍｏｌとなり、錯体のハフニウム原子に対するＣｌ原子のモル比は０．４２（グラム原子量）となる。

［比較例６］　プロピレン単独重合体の製造

オレフィン重合例３において、ｎ－ブチルクロライドを０．００１２ｍｍｏｌ添加した以外は、同条件で重合をおこなった。

その結果、７６ｇのポリマーが得られた。触媒活性は、１９０５ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時であり、実施例５に対する活性は４２％となった。ＭＦＲは８０３（ｇ／１０分）であった。錯体のハフニウム原子に対するＣｌ原子のモル比は０．９９（グラム原子量）となる。

［オレフィン重合例４］　触媒製造と予備重合

１．触媒の調製

ゼパラブルフラスコに蒸留水１１３０ｇと９６％硫酸７５０ｇを加え、内温を９０℃に保ち、そこに平均粒径２５μｍの造粒モノモリロナイト（水沢化学社製ベンクレイＳＬ）３００ｇを添加し５時間反応させた。１時間で室温まで冷却し、蒸留水でｐＨ＝３．６９まで洗浄した。このときの洗浄倍率は１／１００００以下であった。この段階の固体を一部乾燥させて酸処理による溶出率を求めたところ３３．５％であった。

硫酸リチウム１水和物２１１ｇを蒸留水５２１ｇに溶かし、さらに上記酸処理で得られた固体１００ｇ（乾燥重量）を加え室温で１２０分撹拌した。このスラリーを濾過し、得られた固体に蒸留水３０００ｇ加え５分間室温で撹拌した。更に、このスラリーを濾過し、得られた固体に蒸留水２５００ｇを加え５分間撹拌後再び濾過した。この操作をさらに４回繰り返した。得られた固体を窒素気流下１３０℃で２日間予備乾燥後５３μｍ以上の粗大粒子を除去し、さらに２００℃で２時間減圧乾燥することにより、化学処理モノモリロナイトを得た。

化学処理したモノモリロナイトを減圧下、２００℃で、２時間加熱処理を実施した。また、内容積３Ｌの攪拌翼のついたガラス製反応器に上記で得た乾燥モンモリロナイト２００ｇを導入し、ノルマルヘプタン、さらにトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液（１０ｍｍｏｌ）を加え、室温で攪拌した。１時間後、ノルマルヘプ

タンにて洗浄（残液率１％未満）し、スラリーを２０００ｍｌに調製した。

次に、あらかじめ（ｒ）－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－（４－クロロフェニル）－４Ｈ－アズレニル］ジルコニウムジクロリド３ｍｍｏｌのトルエンスラリー８７０ｍｌとトリイソブチルアルミニウム（３０ｍｍｏｌ）のヘプタン溶液４２．６ｍｌを室温にて１時間反応させておいた混合液を、モノモリロナイトスラリーに加え、１時間攪拌した。

２．予備重合

続いて、窒素で十分置換を行った内容積１０Ｌの攪拌式オートクレーブにノルマルヘプタン２．１Ｌを導入し、４０℃に保持した。そこに先に調製したモノモリロナイト／錯体スラリーを導入した。温度が４０℃に安定したところでプロピレンを１００ｇ／時間の速度で供給し、温度を４０℃に維持した。４時間後、プロピレンの供給を停止し、さらにそのまま２時間維持した。回収した予備重合触媒スラリーから、上澄みを約３Ｌ除き、トリイソブチルアルミニウム（３０ｍｍｏｌ）のヘプタン溶液を１７０ｍｌ添加し、１０分間撹拌した後に、４０℃にて減圧下熱処理した。この操作により触媒１ｇ当たりポリプロピレン２．０６ｇを含む予備重合触媒が得られた。

３．プロピレン－エチレンランダム共重合体の製造

内容積２．４Ｌの撹拌式オートクレーブ内を窒素で十分置換した後に、ヘキサン（和光純薬工業社製、試薬特級品をＭＳ充填カラムに通して水分を除去したもの）で希釈されたトリイソブチルアルミニウム（ＴｉＢＡ）を４ｍｌ加えた。次いでエチレン１６ｇ、水素３０ｍｌ、続いて液体プロピレン７５０ｇを導入し、７０℃に昇温しその温度を維持した。ヘキサン希釈ＴｉＢＡの濃度は０．５ｍｍｏｌ－Ａｌ／ｍｌであった。次に、上記で得た予備重合触媒をヘキサン（和光純薬工業社製、試薬特級品をＭＳ充填カラムに通して水分を除去したもの）にスラリー化し、触媒として（予備重合ポリマーの重量は除く）１５ｍｇを圧入し重合を開始した。槽内温度を７０℃に維持した。１時間後、エタノール５ｍｌを加え、残ガスをパージして得られたポリマーを乾燥した。その結果、２７２ｇのポリマーが得られた。

触媒活性は、１８１００ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時であり、実施例７に対する活性は１１２％となった。ＭＦＲは７．２（ｇ／１０分）、エチレン含量は１．９重量％であった。特級ヘキサン中のハロゲン含量を測定したところ、検出されなかった。

［実施例７］： プロピレンーエチレンランダム共重合体の製造

オレフィン重合例４において、ＴｉＢＡ希釈ヘキサンを「回収ヘキサンD」に変更した以外は、同条件で重合をおこなった。したがって、ヘキサン希釈ＴｉＢＡの濃度は０．５ｍｍｏｌ－Ａｌ／ｍｌである。

その結果、２４１ｇのポリマーが得られた。触媒活性は、１６１００ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時であった。ＭＦＲは１５（ｇ／１０分)、エチレン含量は１．９重量%であった。

回収ヘキサンD中のＣｌ含量は前述したように０．７０ｗｔｐｐｍである。また、オレフィン重合例４中「１．触媒の調製」の記載によれば、触媒中の金属含量は、錯体３ｍｍｏｌに対しモンモリロナイト２００ｇなので１５μｍｏｌ／ｇ－モンモリロナイトとなり、反応器に導入された錯体が１５ｍｇなので、２．２５×１０$^{-7}$（ｍｏｌ）と計算できる。また、塩素原子のモル数は、ＴｉＢＡヘキサン溶液の比重を０．６６と近似して、

塩素原子量（ｍｏｌ）＝４（ｍｌ）×０．６６（ｇ／ｍｌ）×０．７０（ｗｔｐｐｍ）／３５．５＝５．２１×１０$^{-8}$（ｍｏｌ）

と計算できる。よって、

反応器中の塩素原子／金属原子（ｍｏｌ/ｍｏｌ）＝５．２１×１０$^{-8}$／２．２５×１０$^{-7}$＝０．２３と算出できる。したがって、錯体のハフニウム原子に対するＣｌ原子のモル比は０．２３（グラム原子量）となる。

［実施例８］

実施例７において、ＴｉＢＡの回収ヘキサンD希釈品の濃度を０．２５ｍｍｏｌ－Ａｌ／ｍｌとした以外は、同条件で重合を行った。

その結果、２１９ｇのポリマーが得られた。触媒活性は、１４６００ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時であり、実施例７に対する活性は９１％となった。ＭＦＲは３８（ｇ／１０分)、エチレン含量は１．９重量%であった。錯体に対するＣｌ原子のモル比は０．４６となる。

［実施例９］

実施例７において、触媒添加量を１０ｍｇとした以外は、同条件で重合を行った。その結果、１２２ｇのポリマーが得られた。触媒活性は、１２２００ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時であり、実施例７に対する活性は７６％となった。ＭＦＲは５３（ｇ／１０分)、エチレン含量は１．９重量％であった。錯体に対するＣｌ原子のモル比は０．６９となる。

［比較例７］

実施例７において、ＴｉＢＡの回収ヘキサンＤ希釈品の濃度を０．１ｍｍｏｌとした以外は、同条件で重合を行った。

その結果、９７ｇのポリマーが得られた。触媒活性は、６５００ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時であり、実施例７に対する活性は４０％となった。ＭＦＲは１０７（ｇ／１０分)、エチレン含量は１．９重量％であった。錯体に対するＣｌ原子のモル比は１．１６となる。

［比較例８］

オレフィン重合例４において、重合槽にチェスタートン９００ゴールドエンド(チェスタートン社製:フランジガスケット用シール剤）を０．５ｍｇ添加した以外は、同条件で重合を行った。チェスタートン９００ゴールドエンド中には、ポリクロロトリフルオロエタンが１０～１５重量％入っている。

その結果、３９ｇのポリマーが得られた。触媒活性は、２６００ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時であり、実施例７に対する活性は１６％となった。ＭＦＲは３１５（ｇ／１０分)、エチレン含量は１．９重量％であった。錯体に対するＣｌ原子のモル比は１．９～２．９、錯体に対するＦ原子のモル比は、５．７～８．７となる。なお、他のハロゲン原子（Ｂｒ、Ｉ）は検出されなかった。

［比較例９］

オレフィン重合例４において、ジエチルアルミニウムクロライドを０．１ｍｍｏｌ添加した以外は同条件で重合を行った。

その結果、２２ｇのポリマーが得られた。触媒活性は、１５００ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時であり、実施例７に対する活性は９％となった。ＭＦＲは流れすぎで測定不能、エチレン含量は１．９重量％であった。錯体に対するＣｌ原子のモル比は４４となる。

［オレフィン重合例５］　触媒調製と予備重合

攪拌翼と還流装置を取り付けた５Ｌセパラブルフラスコに、蒸留水５００ｇ、水酸化リチウム１水和物２４９ｇ（５．９３ｍｏｌ）を投入して水酸化リチウム水溶液を調製した。別に、硫酸５８１ｇ（５．９３ｍｏｌ）を蒸留水５００ｇで希釈し、滴下ロートを用いて上記水酸化リチウム水溶液に滴下した。そこに、さらに市販の造粒モンモリロナイト（水澤化学社製、ベンクレイＳＬ、平均粒径：２８．０μｍ）を３５０ｇ投入し攪拌した。その後３０分かけて１０８℃まで昇温し１５０分間維持した。さらに、１時間かけて５０℃まで冷却した。このスラリーから、減圧濾過にて、ケーキを回収した。純水を５．０Ｌ加え再スラリー化し、濾過を行ってケーキを回収した。この操作をさらに４回繰り返した。

回収したケーキを窒素雰囲気下１１０℃で終夜乾燥した。その結果、２７５ｇの化学処理モンモリロナイトを得た。製造した化学処理モンモリロナイトを減圧下、２００℃で４時間乾燥した。

内容積１０Ｌのオートクレーブに上記で得た化学処理モンモリロナイト２００ｇを導入し、ヘプタン１１６０ｍｌ、さらにトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液（０．６ｍｍｏｌ／ｍｌ）８４０ｍｌ（０．５ｍｏｌ）を３０分かけて投入し、２５℃で１時間攪拌した。その後、スラリーを静止沈降させ、上澄み１３００ｍｌを抜き出した後に２６００ｍｌのヘプタンにて２回洗浄し最終的にヘプタン全量が１２００ｍｌになるようにヘプタンを追加して調整した。

次に、２Ｌフラスコにジメチルシリレンビス｛２－エチル－４－（２－フルオロ－４－ビフェニル）－４Ｈ－アズレニル｝ハフニウムジクロリド　２．９７ｇ（３．９ｍｍｏｌ）とヘプタン５１６ｍｌを投入し、よく攪拌した後にトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（１４０ｍｇ／ｍｌ）４２ｍｌ（５．９ｇ）を室温にて加え、６０分攪拌した。続いて、先にオートクレーブ中に調製したモンモリロナイトスラリーに上記溶液を導入し、６０分間攪拌した。さらにヘプタンを全容積が５Ｌになるまで導入して、３０℃に保持した。

そこにプロピレンを１００ｇ／ｈｒの定速で、４０℃で４時間導入し、引き続き５０℃で２時間維持した。サイホンにて予備重合触媒スラリーを回収し、上澄み除去後、４０℃にて減圧下乾燥した。この操作により触媒１ｇ当たりポリプロピレン２．０ｇを含む予備重合触媒が得られた。

プロピレン単独重合体の製造：

上記で得た予備重合触媒を使用してプロピレンの気相共重合を行った。即ちプロピレンと水素の混合ガス（水素／プロピレン＝０．０２６％）が循環する連続式気相重合反応器に、ヘプタン（和光純薬工業社製、試薬特級品をＭＳ充填カラムに通して水分を除去したもの）スラリー触媒およびヘプタン希釈ＴｉＢＡ（濃度０．０１ｇ／ｍｌ）を間欠的に供給した。各供給量は、触媒成分（予備重合ポリマー分を除いた量）が７５ｍｇ／時、ＴｉＢＡが１ｇ／時となるように供給した。重合反応の条件は８０℃、プロピレン分圧２．１ＭＰａ、平均滞留時間は６．４時間であった。

生成ポリプロピレンの平均重合レートは２４０ｇ／時、触媒活性は３２００ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時、ＭＦＲは５９（ｇ／１０分）であった。特級ヘプタン中のハロゲン含量を測定したところ、検出されなかった。

［実施例１０］

オレフィン重合例５において、ＴｉＢＡ希釈用ヘプタンとして、「回収ヘプタンＣ」を使用したこと以外は、同様の条件で重合をおこなった。

生成ポリプロピレンの平均重合レートは２１０ｇ／時、触媒活性は、２８００ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時、ＭＦＲは８３（ｇ／１０分）であった。回収ヘプタンＢ中のＣｌ含量を測定したところ、０．１４ｐｐｍであった。錯体に対するＣｌ原子のモル比は０．２４となる。

［比較例１０］

実施例１０において、重合槽に添加するＴｉＢＡの希釈溶媒を実施例７で使用した回収ヘキサンＤに変更した以外は同条件で重合を行った。

生成ポリプロピレンの平均重合レートは１００ｇ／時、触媒活性は、１３００ｇ－ＰＰ／ｇ－触媒・時、ＭＦＲは２３３（ｇ／１０分）であった。錯体に対するＣｌ原子のモル比は１．１２となる。

以上の各々の重合例と実施例及び比較例の結果のデータを、表１および表２にまとめて示す。

表1

	ハロゲンのモル比	触媒活性（gポリマー／g錯体・時）	ベース実施例に対する活性（%）	MFR（g／10分）
重合例1	－	25000	111	
実施例1	0．34	22400	100	
実施例2	0．69	19000	85	
比較例1	0．96	13800	62	
比較例2	1．00	10300	46	流れすぎ測定不能
重合例2	－	69800	105	0．2
実施例3	0．34	66400	100	0．2
実施例4	0．69	59500	90	0．5
比較例3	0．96	47400	71	2．0
比較例4	1．00	38800	58	3．5
比較例5	1．00	45700	69	2．5

表2

	ハロゲンのモル比	触媒活性（gポリマー／g触媒・時）	ベース実施例に対する活性（%）	MFR（g／10分）
重合例3	－	5450	120	160
実施例5	0．21	4550	100	223
実施例6	0．42	3750	82	307
比較例6	0．99	1905	42	803
重合例4	－	18100	112	7．2
実施例7	0．23	16100	100	15
実施例8	0．46	14600	91	38
実施例9	0．69	12200	76	53
比較例7	1．16	6500	40	107
比較例8	Cl：1．9～2．9 F：5．7～8．7	2600	16	315
比較例9	444	1500	9	流れすぎ測定不能
重合例5	－	3200	114	59
実施例10	0．24	2800	100	83
比較例10	1．12	1300	46	233

ここで、前述のとおりに、実施例1～2及び比較例1～2は、オレフィンの重合

例１に基づくものであり、実施例３～４及び比較例３～５は、オレフィンの重合例２に基づくものである。また、実施例５～６及び比較例６は、オレフィンの重合例３に基づくものである。さらには、実施例７～９及び比較例７～９はオレフィンの重合例４に、実施例１０及び比較例１０は、オレフィンの重合例５に基づくものである。したがって、これらを各々一つのブロックとして対比すべきである。

重合例１～５は、重合系のハロゲン化合物が検出限界以下の存在である、実験室レベルの基準重合であり（特に、溶媒として、和光純薬工業社製の試薬特級品をＭＳ充填カラムに通して水分を除去したものを使用し、原料ガスも前述のとおりにハロゲン化合物が検出限界以下のものとし、重合装置も実験室レベルのクリーンなものである。）、各実施例は、商業レベルのプラントにおいて回収溶媒を再使用する重合であり、当溶媒や原料モノマー及び重合装置から由来するハロゲン化合物が存在しており、そのハロゲンのモル比の実験データから本発明の主要な構成要件の０．８の数値が規定される。各比較例は、ハロゲン比を本発明の規定の０．８を超えるものとして、各実施例に対比させたものである。なお、上述したように各実施例、比較例においても、ハロゲンのうちＢｒ、ＩおよびＡｔについてはいずれも検出限界未満であった。

ハロゲンのモル比は、本発明の基本構成である、メタロセン触媒の遷移金属に対する、不純物ハロゲンのグラム原子量の比を表す。また、各表中の活性（％）は、例えば、実施例１の触媒活性に対する表１に記載された各例の比率（％）を表す。ＭＦＲは、ポリオレフィンにおいて汎用されている物性指数であって、分子量や成形性の目安となり、数値が低いほど分子量が大きくなり、成形時の溶融流動性は低下する。

［実施例と比較例の結果の考察］

以上の各実施例及び各比較例を対照することにより、本発明では、触媒活性が優れ重合効率が高い重合を実現でき、ＭＦＲ値からして分子量が高く成形性に適したポリマーを生産できることが明らかである。

具体的には、プロピレンの重合において、実施例１はハロゲンのモル比を本発明の規定の０．８よりかなり低く設定することにより、実験室レベルのクリーンな重合例の重合例１に近い重合反応が行われており、触媒活性において重合例１に遜色が無い結果となっている。実施例２及び３も、ハロゲンのモル比は実施例１より高

めであるが、本発明の規定の０．８以下であるから、触媒活性において実施例１に近い値が得られている。実施例１及び２からハロゲンのモル比が０．６以下であることがより好ましいことも示されている。この傾向はエチレンの重合においても同様であり、重合例２を基準として、実施例３～４と比較例３～５を対比することで明らかである。さらには重合ポリマーの分子量も実施例の方が優れた結果となっている。分子量の優位性については、プロピレンの重合結果についても同様の効果が確認されており、それは実施例７～９と比較例７～９を対比することで明らかである。比較例９にいたっては、ハロゲンのモル比が非常に高いので、触媒活性において各実施例に比して非常に劣り、ＭＦＲ値は測定不能で実用的なポリマーを形成しなかった結果となっている。

また、本発明は汎用性をもってメタロセン触媒系に適用できることが、実施例と比較例を通じた異なる触媒系での重合結果から確認されている。

産業上の利用可能性

本発明においては、シングルサイト触媒によるオレフィン重合の商業的規模の製造プラントにおける、ハロゲン化合物の制御による画期的な手段の採用によって、シングルサイト触媒の活性と重合効率を非常に高めることができ、成形性に優れた高分子量のオレフィン重合体を効率的に生産できるという、顕著な効果が奏される。

それにより、メタロセン触媒の性能を充分に発揮させ、安定な重合反応を維持せしめ、メタロセン系触媒によるオレフィン重合の大規模で効率的な工業化を具現化することができる。

請 求 の 範 囲

1．シングルサイト触媒を用いてオレフィンを重合してポリオレフィンを製造するにあたり、触媒成分に由来するハロゲン原子以外の、重合反応に混入されるハロゲン含有化合物に由来するハロゲン原子のグラム原子量を、導入されるシングルサイト触媒の遷移金属のグラム原子量に対して、０．８以下となるようにハロゲン含有化合物の混入量を制御することを特徴とするポリオレフィンの製造の改良方法。

2．シングルサイト触媒が、下記の成分（A）及び（B）さらに必用に応じて（C）からなるメタロセン触媒であることを特徴とする、請求の範囲第１項に記載のポリオレフィンの製造の改良方法。

成分（A）：メタロセン錯体

成分（B）：助触媒

成分（C）：有機アルミニウム化合物（ただしハロゲン化有機アルミニウム化合物を除く）

3．オレフィンとして、炭素数３以上のα－オレフィンを重合又は共重合することを特徴とする、請求の範囲第１項又は第２項に記載のポリオレフィンの製造の改良方法。

4．メタロセン触媒におけるメタロセン錯体の遷移金属錯体成分が、共役五員環配位子を有する周期表第４～６族の遷移金属化合物であることを特徴とする、請求の範囲第２項又は第３項に記載のポリオレフィンの製造の改良方法。

5．メタロセン触媒におけるメタロセン錯体を活性化する助触媒が、アルミニウムオキシ化合物、イオン性化合物又はルイス酸、固体酸、及びイオン交換性層状珪酸塩のいずれかであることを特徴とする、請求の範囲第２項～第４項のいずれかに記載のポリオレフィンの製造の改良方法。

6．メタロセン錯体を活性化する助触媒が有機ホウ素化合物であり、製造するポリオレフィンがエチレンまたはプロピレンの重合体、エチレンと炭素数３以上のα－オレフィンの共重合体、あるいはプロピレンと他の炭素数２以上α－オレフィンの共重合体であることを特徴とする、請求の範囲第２項～第５項のいずれかに記載のポリオレフィンの製造の改良方法。

7．重合材料における、ハロゲン原子が結合した有機化合物の混入量、ハロゲン原

子が結合したケイ素原子含有化合物の混入量、ハロゲン原子が結合したアルミニウム原子含有化合物の混入量、及び有機溶媒中のハロゲン原子が結合した化合物の混入量、さらには重合装置からの不純物であるハロゲン含有化合物の混入量のいずれか又は全てを制御することを特徴とする、請求の範囲第１項～第６項のいずれかに記載のポリオレフィンの製造の改良方法。

８．重合装置からの不純物であるハロゲン含有物がフランジのガスケットシール剤に由来することを特徴とする、請求の範囲第７項に記載のポリオレフィンの製造の改良方法。

９．ハロゲンが塩素であることを特徴とする、請求の範囲第１項～第８項のいずれかに記載のポリオレフィンの製造の改良方法。

１０．触媒成分に由来するハロゲン原子以外の、重合反応に混入されるハロゲン含有化合物に由来するハロゲン原子のグラム原子量が、遷移金属のグラム原子量に対して、０．８を超える場合に、０．８以下を維持するようにハロゲン含有化合物の重合反応における存在量を低下させることを特徴とする、請求の範囲第１項～第９項のいずれかに記載のポリオレフィンの製造の改良方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08F4/60, C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C08F4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-34749 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96), Claims; Par. Nos. [0010], [0019] & EP 683147 A1 & US 6124410 A	1-5,7-10 6
X Y	JP 10-87742 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claims; Par. Nos. [0004] to [0006] (Family: none)	1-5,7-10 6
X Y	JP 2001-253906 A (Chisso Corp.), 18 September, 2001 (18.09.01), Claims; Par. Nos. [0008] to [0011] (Family: none)	1-5,7-10 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 October, 2003 (02.10.03)	14 October, 2003 (14.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10337

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-209013 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 20 August, 1993 (20.08.93), Claims; examples & EP 544308 A1 & US 5329031 A & US 5349032 A	1-5,7-10 6
X Y	JP 7-509753 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 26 October, 1995 (26.10.95), Claims; examples & WO 94/03509 A1 & EP 654050 A1	1-10 6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／１０３３７

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int. Cl[7], C08F 4/60, C08F 10/00

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int. Cl[7], C08F 4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP 8-34749 A (三井石油化学工業株式会社) 1996. 02. 06, 特許請求の範囲, 【0010】, 【0019】 &EP 683147 A1 &US 6124410 A	1-5, 7-10 6
X Y	JP 10-87742 A (三井化学株式会社) 1998. 04. 07, 特許請求の範囲, 【0004】～【0006】（ファミリーなし）	1-5, 7-10 6
X Y	JP 2001-253906 A (チッソ株式会社) 2001. 09. 18, 特許請求の範囲, 【0008】～【0011】（ファミリーなし）	1-5, 7-10 6

[x] C欄の続きにも文献が列挙されている。　[ ] パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０２．１０．０３	14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	小出　直也	４Ｊ　９６４０
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５５	

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／１０３３７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP 5-209013 A (昭和電工株式会社), 1993. 08. 20, 特許請求の範囲, 実施例 &EP 544308 A1 &US 5329031 A &US 5349032 A	1-5, 7-10 6
X Y	JP 7-509753 A (エクソン・ケミカル・パテンツ・インク), 1995. 10. 26, 請求の範囲, 実施例 &WO 94/03509 A1 &EP 654050 A1	1-10 6