(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5339567号
(P5339567)
(45)発行日　平成25年11月13日(2013.11.13)　(24)登録日　平成25年8月16日(2013.8.16)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 4/6592 (2006.01)　C08F 4/6592
C08F 10/00 (2006.01)　C08F 10/00　５１０

請求項の数 6　(全 25 頁)

(21)出願番号　特願2006-311115 (P2006-311115)
(22)出願日　平成18年11月17日 (2006.11.17)
(65)公開番号　特開2007-162014 (P2007-162014A)
(43)公開日　平成19年6月28日 (2007.6.28)
審査請求日　平成21年11月12日 (2009.11.12)
(31)優先権主張番号　特願2005-332559 (P2005-332559)
(32)優先日　平成17年11月17日 (2005.11.17)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(74)代理人　100116713
弁理士　酒井　正己
(74)代理人　100094709
弁理士　加々美　紀雄
(74)代理人　100117145
弁理士　小松　純
(74)代理人　100078994
弁理士　小松　秀岳
(72)発明者　長谷部　公一
岡山県倉敷市潮通３丁目１３番１　旭化成ケミカルズ株式会社内

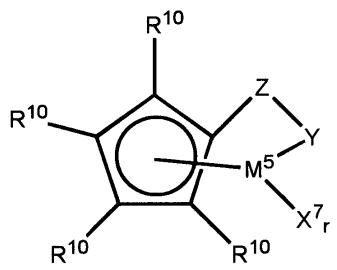
最終頁に続く

(54)【発明の名称】オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
［Ａ］シリカ担体であり、かつ下記の一般式（１）で表される有機アルミニウム化合物を用いた化学処理により担体［Ａ］の前駆体の表面から水酸基を除去され、実質的に水酸基を有しない担体、

$$AlR^1_aX^1_{3-a} \quad \cdots\cdots (1)$$

（式中、R^1は、各々独立して、炭素数１以上１２以下の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基または炭素数６以上２０以下のアリール基を表し、X^1は、各々独立して、ハライド、ヒドリドまたは炭素数１以上１０以下のアルコキシド基を表し、ａは１、２または３である）
［Ｂ］下記の一般式（７）で表される遷移金属化合物、
【化２】



(7)

（式中、M^5は、形式酸化数が＋２、＋３または＋４であるチタンを表し、R^{10}は、各々独立して、水素原子、炭素数１以上８以下の炭化水素基、シリル基、ゲルミル基、シアノ基、ハロゲン原子、およびこれらの複合基からなる群より選ばれる置換基を表し、ただし、該置換基R^{10}が炭素数１以上８以下の炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である時、場合によっては２つの隣接する置換基R^{10}が互いに結合して２価の基を形成し、これにより該２つの隣接する該置換基R^{10}にそれぞれ結合するシクロペンタジエニル環の２つの炭素原子間の結合と共働して環を形成し、X^7は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数１以上２０以下の炭化水素基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルオキシ基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルアミノ基、シリル基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルアミド基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルフォスフィド基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルスルフィド基およびこれらの複合基からなる群より選ばれる置換基を表し、ただし、場合によっては２つの置換基X^7が共働して炭素数４以上～３０以下の中性共役ジエンまたは２価の基を形成し、Ｙは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ＊－または－ＰＲ＊－を表し、ただし、Ｒ＊は、水素原子、炭素数１以上１２以下の炭化水素基、炭素数１以上８以下のヒドロカルビルオキシ基、シリル基、炭素数１以上８以下のハロゲン化アルキル基、炭素数６以上２０以下のハロゲン化アリール基、またはこれらの複合基を表し、ＺはＳｉＲ＊$_2$、ＣＲ＊$_2$、ＳｉＲ＊$_2$ＳｉＲ＊$_2$、ＣＲ＊$_2$ＣＲ＊$_2$、ＣＲ＊＝ＣＲ＊、ＣＲ＊$_2$ＳｉＲ＊$_2$またはＧｅＲ＊$_2$を表し、但し、Ｒ＊は上で定義した通りであり、ｒは１、２または３である）。

［Ｃ］カチオンおよび相溶性の非配位性アニオンを含み、かつ遷移金属化合物［Ｂ］と反応して触媒活性を有する金属錯体を形成することが可能である下記の一般式（９）で表される活性化化合物、

$$[L^2\text{—H}]^+[BQ^2{}_3Q^3]^- \quad \cdots\cdots(9)$$

（式中、L^2は中性のルイス塩基を表し、$[L^2\text{—H}]^+$はプロトン供与性のブレンステッド酸を表し、$[BQ^2{}_3Q^3]^-$は相溶性の非配位性アニオンであり、Q^2はペンタフルオロフェニル基であり、残る１つのQ^3は置換基としてＯＨ基を１つ有する炭素数６以上２０以下の置換アリール基である。）

及び

［Ｄ］ 有機アルミニウム化合物

を触媒調製用反応器内で反応させるオレフィン重合用触媒の製造方法であって、下記工程を含むことを特徴とし、下記工程２において工程１により生成した化合物の添加が、公称ろ過精度０．０１μｍ以上５μｍ以下の焼結フィルターを介して行われることを特徴とするオレフィン重合用触媒の製造方法。

工程１：活性化化合物［Ｃ］と有機アルミニウム化合物［Ｄ］とを接触させる工程

工程２：担体[Ａ]と工程１により生成した化合物とを接触させる工程

工程３：遷移金属化合物［Ｂ］と工程２により生成した化合物とを接触させる工程

【請求項２】

一般式（１）で表される有機アルミニウム化合物が、トリエチルアルミニウムである請求項１記載のオレフィン重合用触媒の製造方法。

【請求項３】

遷移金属化合物［Ｂ］が、［（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（テトラメチル－η^5－シクロペンタジエニル）ジメチルシラン］チタニウム－１，３－ペンタジエンである請求項１または２記載のオレフィン重合用触媒の製造方法。

【請求項４】

活性化化合物［Ｃ］が、ビス（水素化タロウアルキル）メチルアンモニウム－トリス（ペンタフルオロフェニル）（４－ヒドロキシフェニル）ボレートである請求項１～３のいずれかに記載のオレフィン重合用の触媒の製造方法。

【請求項５】

請求項１～４のいずれかに記載の製造方法により製造されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項６】
請求項１～４のいずれかに記載の製造方法により製造されるオレフィン重合用触媒の存在下で、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするポリオレフィンの重合方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、オレフィン重合用固体触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。詳細には、オレフィンの懸濁重合（スラリー重合）や気相重合に適用することができ、非常に高い生産効率をもって、粉体性状に優れた重合体を製造することができるオレフィン重合用触媒、特にエチレン重合用触媒を提供するものであり、またそれを用いたエチレンの重合方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来からオレフィンの重合体または共重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなる、いわゆるチーグラー・ナッタ型触媒が知られている。一方、近年エチレンの単独重合またはエチレンと他のα－オレフィンとの共重合に際し、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド等の可溶性のハロゲン含有遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物の１種であるアルミノキサンとからなる触媒を用いることにより高活性で重合する技術が見出された（例えば特許文献１および２参照）。
【０００３】
一方、有機アルミニウムオキシ化合物以外の活性化剤を使用する触媒系として、［$Cp_2TiMe(THF)$］$^+$［$B(Ph)_4$］$^-$（Ｃｐ：シクロペンタジエニル基、Ｍｅ：メチル基、Ｐｈ：フェニル基、ＴＨＦ：テトラヒドロフラン）で表わされる化合物を用いてエチレンの重合が報告されている（非特許文献１参照）。また、［$Cp_2ZrR(L)$］$^+$（Ｒ：メチル基またはベンジル基、Ｌ：ルイス塩基）で示されるジルコニウム錯体がエチレンを重合することも報告されている（非特許文献２参照）。
また、特許文献３および特許文献４には、シクロペンタジエニル金属化合物およびシクロペンタジエニル金属カチオンを安定化することのできるイオン性化合物とからなる触媒を用いてオレフィンを重合する方法が開示されている。
【０００４】
またこの他に有機アルミニウム化合物と粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物などを活性化剤として用いる触媒系が、特許文献５～特許文献８などに開示されている。しかし、これら従来技術において提案された触媒系においては、反応系に可溶であることが多く、これを反映して、スラリー重合あるいは気相重合で得られるオレフィン重合体は、粒子形状が不定形で嵩密度が小さく、微粉が多い等粒子性状の極めて悪いものであり、重合体が反応器の壁面や撹拌羽根等に付着し、工業的にはこのままでは使用できないという問題があった。そのため、その製造プロセスは溶液重合法に限定されるのが通常であるが、溶液重合法では高分子量の重合体を製造しようとすると重合体を含む溶液の粘度が著しく高くなり生産性が大幅に低下するという問題があり、コスト的に好ましい方法とは言えず、工業的な応用に大きな問題があった。
【０００５】
上記の活性化化合物は、触媒調製時の溶媒として一般的に使用されているヘキサン等の無極性炭化水素溶媒に対する溶解性は低い。一方、スラリー重合あるいは気相重合に用いるための触媒を調製する場合には、触媒を固形化するため、担体の無極性炭化水素溶媒スラリーに対してこれらの活性化化合物を添加することにより触媒を調製することが一般的である。特許文献１０および１１には、担体に上記の触媒成分を担持してスラリー法に使用する技術が開示されている。しかし、これらの技術では、パウダーが重合器内で壁面に付着したりさらに凝集したりして安定生産を妨げる恐れはないものの、これらの活性化化

合物は反応器中で固化したり粘着性の液滴になったりするため、担体表面全体が活性化化合物に覆われた触媒により得られたパウダーが無極性炭化水素溶媒に浮遊して遠心分離による該溶媒とパウダーとの分離が困難になる、という課題があった。

【０００６】

【特許文献１】特公平４－１２２８３号公報
【特許文献２】西独国特許出願公開第３１２７１３３号明細書
【特許文献３】特表平１－５０１９５０号公報
【特許文献４】特表平１－５０２０３６号公報
【特許文献５】特開平５－３０１９１７号公報
【特許文献６】特開平６－１３６０４７号公報
【特許文献７】特開平９－５９３１０号公報
【特許文献８】特開平１１－２６９２２２号公報
【特許文献９】特開平９－１９４５２０号公報
【特許文献１０】国際公開第０３／０３５７０４号パンフレット
【特許文献１１】国際公開第９９－０２８３５３号パンフレット
【非特許文献１】Taube,et al.,J.Organomet.Chem.,347,C9(1988)
【非特許文献２】Jordan,et al.,J.Am.Chem.SoE-109,4111(1987)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

従って、活性が高く、重合体を反応器への付着等を生ずることなく重合でき、粒子性状に優れ、なおかつ遠心分離による溶媒との分離が容易であるポリオレフィンパウダーを製造できる触媒の開発が望まれており、本発明は、そのような新規なオレフィン重合用触媒およびそれを用いるオレフィンの重合方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者らは、このような現状に鑑み、重合中の反応器への付着等の現象が発生せず、粉体性状の極めて優れ、なおかつ溶媒との分離が容易なポリオレフィンパウダーを、高い活性で、効果的、効率的に製造できる新規な触媒系を得る方法を見出すべく鋭意検討して、本発明に到達した。

即ち、本発明は以下に記載する通りのオレフィン重合用触媒及びこれを用いたオレフィンの重合方法である。

【０００９】

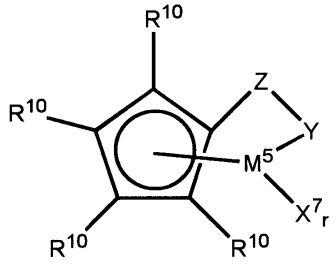
（１）　［Ａ］シリカ担体であり、かつ下記の一般式（１）で表される有機アルミニウム化合物を用いた化学処理により担体［Ａ］の前駆体の表面から水酸基を除去され、実質的に水酸基を有しない担体、

$$AlR^1_aX^1_{3-a} \quad \cdots\cdots（1）$$

（式中、R^1は、各々独立して、炭素数１以上１２以下の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基または炭素数６以上２０以下のアリール基を表し、X^1は、各々独立して、ハライド、ヒドリドまたは炭素数１以上１０以下のアルコキシド基を表し、ａは１、２または３である）

［Ｂ］下記の一般式（７）で表される遷移金属化合物、

【化２】



(7)

（式中、M^5は、形式酸化数が＋２、＋３または＋４であるチタンを表し、R^{10}は、各々独立して、水素原子、炭素数１以上８以下の炭化水素基、シリル基、ゲルミル基、シアノ基、ハロゲン原子、およびこれらの複合基からなる群より選ばれる置換基を表し、ただし、該置換基R^{10}が炭素数１以上８以下の炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である時、場合によっては２つの隣接する置換基R^{10}が互いに結合して２価の基を形成し、これにより該２つの隣接する該置換基R^{10}にそれぞれ結合するシクロペンタジエニル環の２つの炭素原子間の結合と共働して環を形成し、X^7は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数１以上２０以下の炭化水素基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルオキシ基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルアミノ基、シリル基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルアミド基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルフォスフィド基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルスルフィド基およびこれらの複合基からなる群より選ばれる置換基を表し、ただし、場合によっては２つの置換基X^7が共働して炭素数４以上～３０以下の中性共役ジエンまたは２価の基を形成し、Ｙは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ＊－または－ＰＲ＊－を表し、ただし、Ｒ＊は、水素原子、炭素数１以上１２以下の炭化水素基、炭素数１以上８以下のヒドロカルビルオキシ基、シリル基、炭素数１以上８以下のハロゲン化アルキル基、炭素数６以上２０以下のハロゲン化アリール基、またはこれらの複合基を表し、ＺはＳｉＲ＊$_2$、ＣＲ＊$_2$、ＳｉＲ＊$_2$ＳｉＲ＊$_2$、ＣＲ＊$_2$ＣＲ＊$_2$、ＣＲ＊＝ＣＲ＊、ＣＲ＊$_2$ＳｉＲ＊$_2$またはＧｅＲ＊$_2$を表し、但し、Ｒ＊は上で定義した通りであり、ｒは１、２または３である）。

［Ｃ］カチオンおよび相溶性の非配位性アニオンを含み、かつ遷移金属化合物［Ｂ］と反応して触媒活性を有する金属錯体を形成することが可能である下記の一般式（９）で表される活性化化合物、

$[L^2-H]^+[BQ^2{}_3Q^3]^-$　・・・・・（９）

（式中、L^2は中性のルイス塩基を表し、$[L^2-H]^+$はプロトン供与性のブレンステッド酸を表し、$[BQ^2{}_3Q^3]^-$は相溶性の非配位性アニオンであり、Q^2はペンタフルオロフェニル基であり、残る１つのQ^3は置換基としてＯＨ基を１つ有する炭素数６以上２０以下の置換アリール基である。）

及び

［Ｄ］ 有機アルミニウム化合物

を触媒調製用反応器内で反応させるオレフィン重合用触媒の製造方法であって、下記工程を含むことを特徴とし、下記工程２において工程１により生成した化合物の添加が、公称ろ過精度０．０１μｍ以上５μｍ以下の焼結フィルターを介して行われることを特徴とするオレフィン重合用触媒の製造方法。

工程１：活性化化合物［Ｃ］と有機アルミニウム化合物［Ｄ］とを接触させる工程

工程２：担体[Ａ]と工程１により生成した化合物とを接触させる工程

工程３：遷移金属化合物［Ｂ］と工程２により生成した化合物とを接触させる工程

（２） 一般式（１）で表される有機アルミニウム化合物が、トリエチルアルミニウムである（１）に記載のオレフィン重合用触媒の製造方法。

（３） 遷移金属化合物［Ｂ］が、［（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（テトラメチル－η^5－シクロペンタジエニル）ジメチルシラン］チタニウム－１，３－ペンタジエンである（１）または（２）記載のオレフィン重合用触媒の製造方法。

（４） 活性化化合物［Ｃ］が、ビス（水素化タロウアルキル）メチルアンモニウム－トリス（ペンタフルオロフェニル）（４－ヒドロキシフェニル）ボレートである（１）～（３）のいずれかに記載のオレフィン重合用の触媒。
（５） （１）～（４）のいずれかに記載の製造方法により製造されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。
（６） （１）～（４）のいずれかに記載の製造方法により製造されるオレフィン重合用触媒の存在下で、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするポリオレフィンの重合方法。
【発明の効果】
【００１０】
本発明のオレフィン重合用触媒は、高い重合活性を有する点のみならず、粉体性状に優れたオレフィン系ポリマーを、懸濁重合（スラリー重合）や気相重合によって、重合器の内壁、攪拌羽根等に付着させることなく高い活性で、効果的、効率的に製造することができ、かつ得られたポリオレフィンパウダーは溶媒と容易に分離することができるという効果を奏する。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
以下、本発明について具体的に説明する。
本発明において用いられる実質的に水酸基を有しない担体［Ａ］は、固体材料（以下、「担体［Ａ］の前駆体」という）を、担体［Ａ］の前駆体の表面から水酸基を除去するための処理に付すことによって、得ることができる。
【００１２】
本発明においては、担体［Ａ］の前駆体は、周期表第２族、第３族、第４族、第１３族および１４族からなる群に属する元素の酸化物である。具体的には、シリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、チタニア、酸化硼素、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化バリウム、五酸化バナジウム、酸化クロム、酸化トリウムからなる群より選ばれる固体材料であることが好ましく、これらの混合物もしくはこれらの複合酸化物であってもよい。なかでも、シリカ，アルミナ、およびシリカと周期表第２族および第１３族からなる群に属する元素から選ばれる元素の酸化物との複合酸化物から選ばれることが好ましく、シリカ、シリカ－マグネシア、シリカ－アルミナがさらに好ましい。
【００１３】
担体［Ａ］の前駆体として用いられるシリカ、シリカ－マグネシア、シリカ－アルミナの形状に関しては特に制限はなく、シリカ、シリカ－マグネシア、シリカ－アルミナは、顆粒状、球状、凝集状、ヒューム状など、いかなる形状であってもよい。市販のシリカ生成物の好ましい例としては、ＳＤ３２１６．３０、ＳＰ－９－１００４６、デビソンサイロイドＴＭ（Ｓｙｌｏｉｄ ＴＭ）２４５、デビソン９４８またはデビソン９５２［以上全て、グレースデビソン社（Ｗ．Ｒ．デビソン社（米国）の支社）製］、アエロジル８１２［デグザＡＧ社（ドイツ）製］、ＥＳ７０Ｘ［クロスフィールド社（米国）製］、Ｐ－６およびＰ－１０［富士シリシア社（日本国）製］等が挙げられる。
【００１４】
本発明において用いられる担体［Ａ］の前駆体の、Ｂ．Ｅ．Ｔ．（Ｂｒｕｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔｔ－Ｔｅｌｌｅｒ）による窒素ガス吸着法で求められる比表面積には特に制限はないが、好ましくは１０ｍ^2／ｇ以上１０００ｍ^2／ｇ以下であり、より好ましくは１００ｍ^2／ｇ以上６００ｍ^2／ｇ以下であり、さらに好ましくは２５０ｍ^2／ｇ以上６００ｍ^2／ｇ以下である。比表面積が１０ｍ^2／ｇ以上では触媒活性が充分に高く、比表面積が１０００ｍ^2／ｇ以下では担体［Ａ］の強度が充分に高い。このような高い比表面積を有する担体［Ａ］の代表例の一つは、多くの細孔を有する多孔質材料である。
【００１５】
本発明において、窒素ガス吸着法で求められる担体［Ａ］の前駆体の細孔容積には特に制限はないが、０．１ｃｍ^3／ｇ以上５ｃｍ^3／ｇ以下が好ましく、より好ましくは０．１

ｃｍ^3／ｇ以上３ｃｍ^3／ｇ以下であり、さらに好ましくは０．２ｃｍ^3／ｇ以上２ｃｍ^3／ｇ以下である。０．１ｃｍ^3／ｇ以上では触媒活性が充分に高く、５ｃｍ^3／ｇ以下では担体［Ａ］の強度が充分に高い。

【００１６】

本発明において、実質的に水酸基を有しない担体［Ａ］は、担体［Ａ］の前駆体を化学処理して担体［Ａ］の前駆体の表面から水酸基を除去することによって得ることができる。なお、本発明において、「固体成分が実質的に水酸基を有しない」とは、次に述べる方法（ｉ）による測定では担体［Ａ］の表面に水酸基が検出されないことを意味する。

方法（ｉ）においては、担体［Ａ］を無極性炭化水素溶媒中に分散させることによって得られるスラリーに所定の過剰量のエトキシジエチルアルミニウムを添加して、担体［Ａ］の表面水酸基をエトキシジエチルアルミニウムと反応させる。この反応により、発生したエタンガスの量をガスビュレットを用いて測定してから、発生したエタンガスの量に基づいて担体［Ａ］の表面水酸基の量を求める。この方法は、下記の反応式で表される、水酸基とエトキシジエチルアルミニウムとの反応に基づくものである：

Ｓ－ＯＨ　＋Ａｌ（Ｅｔ）$_2$（ＯＥｔ）　→　Ｓ－ＯＡｌＥｔ（ＯＥｔ）　＋　ＥｔＨ

（式中、Ｓは担体［Ａ］、Ｓ－ＯＨは担体［Ａ］表面の水酸基、Ｅｔはエチル基を表す）。

【００１７】

なお、本発明において、無極性炭化水素溶媒とは、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；またはこれらの混合物等を挙げることができ、脂肪族炭化水素および脂環族炭化水素が好ましい。

【００１８】

本発明においては、担体［Ａ］の前駆体を加熱処理して脱水した後に、さらに化学処理して担体［Ａ］の前駆体の表面から全部水酸基を除去し、担体［Ａ］を得ることが好ましい。本発明における、担体［Ａ］の前駆体の加熱処理は、たとえば、不活性雰囲気下または還元雰囲気下に、好ましくは１５０℃以上１，０００℃以下、より好ましくは２５０℃以上８００℃以下の温度で、１時間以上５０時間以下の処理によって行うことができる。

【００１９】

本発明においては、担体［Ａ］の前駆体は、下記の一般式（１）で表される有機アルミニウム化合物または下記の一般式（２）で表される有機マグネシウム化合物を用いた化学処理により担体［Ａ］の前駆体の表面から水酸基を除去され、実質的に水酸基を有しない担体となる。

$$AlR^1_aX^1_{3-a} \quad \cdots\cdots（1）$$

（式中、R^1は、各々独立して、炭素数１以上１２以下の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基または炭素数６以上２０以下のアリール基を表し、X^1は、各々独立して、ハライド、ヒドリドまたは炭素数１以上１０以下のアルコキシド基を表し、ａは１、２または３である）

【００２０】

一般式（１）中の基R^1の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、フェニル基、トリル基等が挙げられる。一般式(１)中の基X^1としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、水素原子、塩素原子等が挙げられる。

$$MgR^2_bX^2_{2-b} \quad \cdots\cdots（2）$$

（式中、R^2は、各々独立して、炭素数１以上１２以下の直鎖状，分岐状もしくは環状のアルキル基または炭素数６以上２０以下のアリール基を表し、X^2は、各々独立して、ハライド、ヒドリドまたは炭素数１以上１０以下のアルコキシド基を表し、ｂは１または２である）

一般式（２）中の基R^2の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、フェニル基、トリル基等が挙げられる。一般式（２）中の基X^2の例としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、水素原子、塩素原子等が挙げられる。

【００２１】

担体［Ａ］の前駆体の化学処理に用いられる上記一般式（１）で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム化合物、およびこれらのトリアルキルアルミニウム化合物とアルコール（たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール）との反応生成物が挙げられる。

【００２２】

そのような反応生成物の例としては、メトキシジメチルアルミニウム、エトキシジエチルアルミニウム、ブトキシジブチルアルミニウム等が挙げられる。このような反応生成物を製造する場合、トリアルキルアルミニウムのアルコールに対する比は、Ａｌ／ＯＨのモル比で、０．３以上２０以下の範囲にあることが好ましく、０．５以上５以下の範囲にあることがより好ましく、０．８以上３以下の範囲にあることがさらに好ましい。なお、上記一般式（１）で表される化合物は、単独で使用してもよいし複数以上を混合して使用してもよい。

【００２３】

担体［Ａ］の前駆体の化学処理に用いられる上記一般式（２）で表される有機マグネシウム化合物の具体例としては、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム等が挙げられる。

上記一般式（２）で表される化合物は、単独で使用してもよいし複数以上を混合して使用してもよい。

【００２４】

担体［Ａ］の前駆体を化学処理する場合、上述の有機アルミニウム化合物または有機マグネシウム化合物は、これらを混合した状態で使用してもよい。

担体［Ａ］の前駆体を化学処理して担体［Ａ］を得る場合は、有機金属化合物は、担体［Ａ］の前駆体の表面に存在する水酸基のモル量と同じまたはそれより多い量が用いられる。化学処理に用いられる有機金属化合物の上限は、通常は担体［Ａ］の前駆体の表面に存在する水酸基のモル量の１０倍量が好ましく、より好ましくは５倍量、さらに好ましくは２倍量、特に好ましくは１．５倍量、最も好ましくは１．３倍量である。

【００２５】

次に、本発明において使用される遷移金属化合物[Ｂ]について説明する。遷移金属化合物［Ｂ］は下記の一般式（３）で表される遷移金属化合物である。

$$L^1{}_cW_dM^1X^3{}_eX^4{}_f \quad \cdots\cdots（３）$$

（式中、L^1は、各々独立して、シクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基、およびオクタヒドロフルオレニル基からなる群より選ばれるη^{5}結合性環状アニオン配位子を表し、該配位子は場合によっては１個以上８個以下の置換基を有し、該置換基は各々独立して炭素数１以上２０以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数１以上１２以下のハロゲン置換炭化水素基、炭素数１以上１２以下のアミノヒドロカルビル基、炭素数１以上１２以下のヒドロカルビルオキシ基、炭素数１以上１２以下のジヒドロカルビルアミノ基、炭素数１以上１２以下のヒドロカルビルフォスフィノ基、シリル基、アミノシリル基、炭素数１以上１２以下のヒドロカルビルオキシシリル基およびハロシリル基からなる群より選ばれる置換基であり、M^1は、形式酸化数が＋２、＋３または＋４の周期表第４族に属する遷移金属群から選ばれる遷移金属であって、少なくとも１つの配位子L^1にη^{5}結合している遷移金属を表し、ＷはL^1とM^1とに各々１価ずつの価数で結合し、これによりL^1およびM^1と共働

してメタロサイクルを形成する２価の置換基を表し、X^3は、各々独立して、１価のアニオン性σ結合型配位子、M^1と２価で結合する２価のアニオン性σ結合型配位子、およびL^1とM^1とに各々１価ずつの価数で結合する２価のアニオン性σ結合型配位子からなる群より選ばれるアニオン性σ結合型配位子を表し、X^4は中性ルイス塩基配位性化合物を表し、ｃは１または２であり、但し、ｃが２である時、場合によっては２つの配位子L^1が２価の基を介して互いに結合し、該２価の基は炭素数１以上２０以下のヒドロカルバジイル基、炭素数１以上１２以下のハロヒドロカルバジイル基、炭素数１以上１２以下のヒドロカルビレンオキシ基、炭素数１以上１２以下のヒドロカルビレンアミノ基、シランジイル基、ハロシランジイル基およびシリレンアミノ基からなる群より選ばれる基であり、ｄは０または１であり、ｅは０、１または２であり、但し、X^3が１価のアニオン性σ結合型配位子、またはL^1とM^1とに結合している２価のアニオン性σ結合型配位子である場合、ｅはM^1の形式酸化数より１以上小さい自然数であり、またX^3がM^1にのみ結合している２価のアニオン性σ結合型配位子である場合、ｅはM^1の形式酸化数より（ｃ＋１）以上小さい自然数であり、ｆは０、１または２である）

上記一般式（３）の化合物中の配位子X^3の例としては、ハライド、炭素数１以上６０以下の炭化水素基、炭素数１以上６０以下のヒドロカルビルオキシ基、炭素数１以上６０以下のヒドロカルビルアミド基、炭素数１以上６０以下のヒドロカルビルフォスフィド基、炭素数１以上６０以下のヒドロカルビルスルフィド基、シリル基、これらの複合基等が挙げられる。

【００２６】

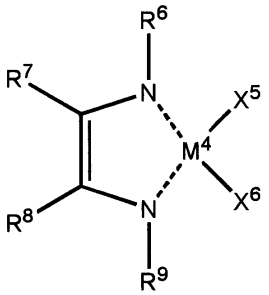
上記一般式（３）の化合物中の中性ルイス塩基配位性化合物X^4の例としては、フォスフィン、エーテル、アミン、炭素数２以上４０以下のオレフィン、炭素数４以上４０以下のジエン、これらの化合物から誘導される２価の基等が挙げられる。

【００２７】

本発明において用いられる遷移金属化合物[Ｂ]は、下記の一般式（６）で表される化合物であることが好ましい。

【００２８】

【化１】



(6)

【００２９】

（式中、R^6およびR^9は、それぞれ独立に炭素数１以上２０以下の脂肪族炭化水素基、または全炭素数７以上２０以下であり、芳香族環上に炭化水素基を有する芳香族炭化水素基、R^7およびR^8は、それぞれ独立に水素原子または炭素数１以上２０以下の炭化水素基を示し、R^7とR^8はたがいに結合して環を形成していてもよく、X^5およびX^6は、それぞれ独立にハロゲン原子または炭素数１以上２０以下の炭化水素基、M^4は、ニッケル、またはパラジウムを示す。）

【００３０】

上記一般式（６）において、R^6およびR^9のうちの炭素数１以上２０以下の脂肪族炭化水素基としては、炭素数１以上２０以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数３以上２０以下のシクロアルキル基等が好ましい。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、１－メチルエチル基、ブチル基、１－メチルプロピル基、２－メチルプロピル基、１，１－ジメチルエチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、

テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。なお、シクロアルキル基の環上には低級アルキル基などの適当な置換差が導入されていてもよい。

【００３１】

また、全炭素数７以上２０以下であり、芳香族環上に炭化水素基を有する芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基やナフチル基などの芳香族環上に、炭素数１以上１０以下の直鎖状，分岐状、または環状の炭化水素基が１個以上導入された基などが挙げられる。このR^6およびR^9としては、環上に炭化水素基を有する芳香族基が好ましく、中でも２，６－ビス（１－メチルエチル）フェニル基がさらに好ましい。R^6およびR^9は、たがいに同一であってもよく、異なっていてもよい。

【００３２】

また、R^7およびR^8のうちの炭素数１以上２０以下の炭化水素基としては、例えば炭素数１以上２０以下の直鎖状、または分岐状アルキル基、炭素数３以上２０以下のシクロアルキル基、炭素数６以上２０以下のアリール基、炭素数７以上２０以下のアラルキル基などが挙げられる。ここで、炭素数１以上２０以下の直鎖状、または分岐状アルキル基、炭素数３以上２０以下のシクロアルキル基の具体例としては、上記のR^6およびR^9のうちの炭素数１以上２０以下の脂肪族炭化水素基の説明において例示したものと同じものを挙げることができる。また炭素数６以上２０以下のアリール基としては、例えばフェニル基，トリル基，キシリル基，ナフチル基，メチルナフチル基などが挙げられ、炭素数７以上２０以下のアラルキル基としては、例えばベンジル基やフェネチル基などが挙げられる。このR^7およびR^8は、たがいに同一であってもよく、異なっていてもよい。また、たがいに結合して環を形成していてもよい。

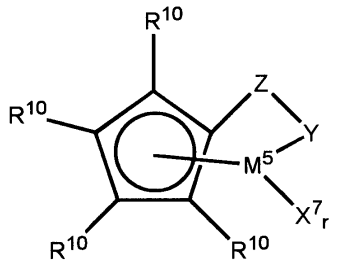
【００３３】

X^5およびX^6のうちのハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などが挙げられ、また、炭素数１以上２０以下の炭化水素基は、上記のR^7およびR^8における炭素数１以上２０以下の炭化水素基について、説明したとおりである。このX^5およびX^6としては、特に臭素原子またはメチル基が好ましい。また、X^5およびX^6はたがいに同一であってもよく異なっていてもよい。

本発明において、遷移金属化合物[Ｂ]は下記の一般式（７）で表される化合物であることがさらに好ましい。

【００３４】

【化２】



(7)

【００３５】

（式中、M^5は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群より選ばれる遷移金属であって、形式酸化数が＋２、＋３または＋４である遷移金属を表し、R^{10}は、各々独立して、水素原子、炭素数１以上８以下の炭化水素基、シリル基、ゲルミル基、シアノ基、ハロゲン原子、およびこれらの複合基からなる群より選ばれる置換基を表し、ただし、該置換基R^{10}が炭素数１以上８以下の炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である時、場合によっては２つの隣接する置換基R^{10}が互いに結合して２価の基を形成し、これにより該２つの隣接する該置換基R^{10}にそれぞれ結合するシクロペンタジエニル環の２つの炭素原子間の結合と共働して環を形成し、X^7は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数１以上２０以下の炭化水素基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルオキシ基

、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルアミノ基、シリル基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルアミド基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルフォスフィド基、炭素数１以上１８以下のヒドロカルビルスルフィド基およびこれらの複合基からなる群より選ばれる置換基を表し、ただし、場合によっては２つの置換基X^7が共働して炭素数４以上～３０以下の中性共役ジエンまたは２価の基を形成し、Ｙは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ＊－または－ＰＲ＊－を表し、ただし、Ｒ＊は、水素原子、炭素数１以上１２以下の炭化水素基、炭素数１以上８以下のヒドロカルビルオキシ基、シリル基、炭素数１以上８以下のハロゲン化アルキル基、炭素数６以上２０以下のハロゲン化アリール基、またはこれらの複合基を表し、ＺはＳｉＲ＊$_2$、ＣＲ＊$_2$、ＳｉＲ＊$_2$ＳｉＲ＊$_2$、ＣＲ＊$_2$ＣＲ＊$_2$、ＣＲ＊＝ＣＲ＊、ＣＲ＊$_2$ＳｉＲ＊$_2$またはＧｅＲ＊$_2$を表し、但し、Ｒ＊は上で定義した通りであり、ｒは１、２または３である）。

【００３６】

本発明において用いられる遷移金属化合物[Ｂ]の具体例としては、以下に示すような化合物が挙げられる。

ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ベンジルジルコニウムハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ネオペンチルジルコニウムハイドライド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジフェニル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジベンジル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジハイドライド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジエチル、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジハイドライド、エチレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロ－１－インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（４－メチル－１－インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（５－メチル－１－インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（６－メチル－１－インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（７－メチル－１－インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（５－メトキシ－１－インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（2,3－ジメチル－１－インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（4,7－ジメチル－１－インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス－（4,7－ジメトキシ－１－インデニル）ジルコニウムジメチル、メチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジハイドライド、メチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジハイドライド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル－フルオレニル）ジルコニウムジハイドライド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル－フルオレニル）ジルコニウムジメチル、シリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジハイドライド、シリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジハイドライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、［（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（テトラメチル－η^5－シクロペンタジエニル）－１，２－エタンジイル］チタニウムジメチル、［（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（テトラメチル－η^5－シクロペンタジエニル）ジメチルシラン］チタニウムジメチル、［（Ｎ－メチルアミド）（テトラメチル－η^5－シクロペンタジエニル）ジメチルシラン］チタニウムジメチル、［（Ｎ－フェニルアミド）（テトラメチル－η^5－シクロペンタジエニル）ジメチルシラン］チタニウムジメチル、［（Ｎ－ベンジルアミド）（テトラメチル－η^5－シクロペンタジエニル）ジメチルシラン］チタニウムジメチル、［（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（η^5－シクロペンタジエニル）－１，

２－エタンジイル］チタニウムジメチル、［（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（η^5－シクロペンタジエニル）ジメチルシラン］チタニウムジメチル、［（Ｎ－メチルアミド）（η^5－シクロペンタジエニル）－１，２－エタンジイル］チタニウムジメチル、［（Ｎ－メチルアミド）（η^5－シクロペンタジエニル）ジメチルシラン］チタニウムジメチル、［（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（η^5－インデニル）ジメチルシラン］チタニウムジメチル、［（Ｎ－ベンジルアミド）（η^5－インデニル）ジメチルシラン］チタニウムジメチル。

【００３７】

本発明において用いられる遷移金属化合物[Ｂ]の具体例としては、さらに、遷移金属化合物[Ｂ]の具体例として上に挙げた各ジルコニウムおよびチタン化合物の名称の「ジメチル」の部分（これは、各化合物の名称末尾の部分、すなわち「ジルコニウム」または「チタニウム」という部分の直後に現れているものであり、前記一般式（６）中のＸ^{7}の部分に対応する名称である）を、以下に挙げる任意のものに替えてできる名称を持つ化合物も挙げられる。

「ジベンジル」、「２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンジル」、「２－ブテン－１，４－ジイル」、「ｓ－トランス－η^4－１，４－ジフェニル－１，３－ブタジエン」、「ｓ－トランス－η^4－３－メチル－１，３－ペンタジエン」、「ｓ－トランス－η^4－１，４－ジベンジル－１，３－ブタジエン」、「ｓ－トランス－η^4－２，４－ヘキサジエン」、「ｓ－トランス－η^4－１，３－ペンタジエン」、「ｓ－トランス－η^4－１，４－ジトリル－１，３－ブタジエン」、「ｓ－トランス－η^4－１，４－ビス（トリメチルシリル）－１，３－ブタジエン」、「ｓ－シス－η^4－１，４－ジフェニル－１，３－ブタジエン」、「ｓ－シス－η^4－３－メチル－１，３－ペンタジエン」、「ｓ－シス－η^4－１，４－ジベンジル－１，３－ブタジエン」、「ｓ－シス－η^4－２，４－ヘキサジエン」、「ｓ－シス－η^4－１，３－ペンタジエン」、「ｓ－シス－η^4－１，４－ジトリル－１，３－ブタジエン」、「ｓ－シス－η^4－１，４－ビス（トリメチルシリル）－１，３－ブタジエン」。

【００３８】

本発明において用いられる遷移金属化合物[Ｂ]は、一般に公知の方法で合成できる。本発明において遷移金属化合物[Ｂ]の好ましい合成法の例としては、米国特許第５，４９１，２４６号明細書に開示された方法を挙げることができる。

本発明においてこれら遷移金属化合物[Ｂ]は単独で使用してもよいし複数種類を混合して使用してもよい。

【００３９】

本発明においては、遷移金属化合物[Ｂ]が、上記の一般式（３）で表される遷移金属化合物（Ｂ－１）と下記の一般式（４）で示される無極性炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウム化合物（Ｂ－２）との混合物であることが好ましい。

$$(M^2)_g(Mg)_h(R^3)_i(R^4)_j(OR^5)_k \quad \cdots\cdots(4)$$

{式中、Ｍ^{2}は周期律表第１族、第２族、および第３族からなる群に属する金属原子であり、Ｒ^3、Ｒ^{4}およびＲ^{5}はおのおの独立して、炭素数２以上２０以下の炭化水素基であり、ｇ、ｈ、ｉ、ｊおよびｋは次の関係を満たす数である。０≦ｇ、０＜ｈ、０≦ｉ、０≦ｊ、０≦ｋ、ｉ＋ｊ＞０、０≦ｋ／（ｇ＋ｈ）≦２、ｍ×ｇ＋２ｈ＝ｉ＋ｊ＋ｋ（ただし、ｍはＭ^{2}の原子価）}

【００４０】

有機マグネシウム化合物（Ｂ－２）は、無極性炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウムの錯化合物の形として示されているが、Ｒ^{3}Ｍｇおよびこれらと他の金属化合物との錯体の全てを包含するものである。記号ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋおよびｍの関係ｍ×ｇ＋２ｈ＝ｉ＋ｊ＋ｋは、金属原子の原子価と置換基との化学量論性を示している。

【００４１】

上記一般式中、Ｒ^{3}およびＲ^{4}で表される炭化水素基は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、１－メチルエチル基、ブチル基、１－メチルプロピル基、２－メチルプロピル基、１

，１－ジメチルエチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、、フェニル基、トリル基等が挙げられ、R^3およびR^4はアルキル基であることが好ましく、R^3およびR^4が一級のアルキル基であることがさらに好ましい。

ｇ＞０の場合、金属原子M^2としては、周期律表第１族、第２族および第３族からなる群に属する金属元素が使用でき、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウム等が挙げられるが、特にアルミニウム、ホウ素、ベリリウム、亜鉛が好ましい。

【００４２】

本発明においては、金属原子M^2に対するマグネシウムのモル比ｈ／ｇには特に制限はないが、０．１以上３０以下であることが好ましく、０．５以上１０以下であることがさらに好ましい。また、ｇ＝０である有機マグネシウム化合物を用いる場合、例えば、R^3が１－メチルプロピル基である有機マグネシウム化合物等は無極性炭化水素溶媒に可溶性であり、このような化合物も本発明に好ましい結果を与える。

【００４３】

上記の一般式（４）において、ｇ＝０の場合のR^3およびR^4は次に示す三つの群（１）、（２）、（３）のいずれか一つであることが推奨される。

（１）R^3およびR^4の少なくとも一方が炭素原子数４以上６以下である二級または三級のアルキル基であること、好ましくはR^3およびR^4がともに炭素原子数４以上６以下であり、少なくとも一方が二級または三級のアルキル基であること。

（２）R^3およびR^4が炭素原子数の互いに相異なるアルキル基であること、好ましくはR^3が炭素原子数２または３のアルキル基であり、R^4が炭素原子数４以上のアルキル基であること。

（３）R^3およびR^4の少なくとも一方が炭素原子数６以上の炭化水素基であること、好ましくはR^3およびR^4が共に炭素原子数６以上のアルキル基であること。

【００４４】

以下これらの基を具体的に示す。

（１）において、炭素原子数４以上６以下である二級または三級のアルキル基としては、１－メチルプロピル、１，１－ジメチルエチル、１－メチルブチル、１－エチルプロピル等が挙げられ、１－メチルプロピルが特に好ましい。

（２）において、炭素原子数２または３のアルキル基としてはエチル基、プロピル基、１－メチルエチル基が挙げられ、エチル基が好ましい。また炭素原子数４以上のアルキル基としては、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられ、ブチル基、ヘキシル基が好ましい。

（３）において、炭素原子数６以上の炭化水素基としては、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、フェニル基等が挙げられ、アルキル基である方が好ましく、ヘキシル基がさらに好ましい。

【００４５】

一般にアルキル基の炭素原子数を増やすと無極性炭化水素溶媒に溶けやすくなるが、溶液の粘性が高くなる傾向があり、必要以上に長鎖のアルキル基を用いることは取り扱い上好ましくない。なお、上記有機マグネシウム化合物は炭化水素溶液として用いられるが、該溶液中に微量のエーテル、エステル、アミン等のコンプレックス化剤がわずかに含有されあるいは残存していても差し支えなく用いることができる。

【００４６】

次にアルコキシ基（OR^5）について説明する。R^5で表される炭化水素基としては、炭素原子数３以上１０以下のアルキル基またはアリール基が好ましい。

具体的には、たとえば、プロピル、１－メチルエチル、ブチル、１－メチルプロピル、２－メチルプロピル、１，１－ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、２－メチルペンチル、２－エチルブチル、２－エチルペンチル、２－エチルヘキシル、２－エチル－４－メチルペンチル、２－プロピルヘプチル、２－エチル－５－メチルオクチル、オクチル、デシル、フェニル基等が挙げられ、好ましくはブチル、１－メチルプロピル、２－メチルプ

ロピル、２－メチルペンチルおよび２－エチルヘキシルである。

【００４７】

これらの有機マグネシウム化合物もしくは有機マグネシウム錯体は、一般式R^3MgX、$R^3{}_2Mg$（R^3は前述の意味であり、Ｘはハロゲンである）で示される有機マグネシウム化合物と、一般式$M^2R^4{}_r$または$M^2R^4{}_{r-1}H$（M^2、R^4、ｍは前述の意味である）で示される有機金属化合物とを、無極性炭化水素溶媒中、２５℃以上１５０℃以下で反応させ、必要な場合には続いてR^5で表される炭化水素基を有するアルコールまたは無極性炭化水素溶媒に可溶な上記R^5で表される炭化水素基を有するヒドロカルビルオキシマグネシウム化合物、および／または中心金属がM^2であるヒドロカルビルオキシ金属化合物と反応させる方法により得られる。

【００４８】

このうち炭化水素に可溶な有機マグネシウム成分とアルコールとを反応させる場合、反応の順序については、有機マグネシウム成分中にアルコールを加えていく方法、アルコール中に有機マグネシウム成分を加えていく方法、または両者を同時に加えていく方法のいずれの方法も用いることができる。本発明において、炭化水素に可溶な有機マグネシウム成分とアルコールとの反応比率については特に制限はないが、反応の結果、得られるアルコキシ基含有有機マグネシウム成分における、全金属原子に対するアルコキシ基のモル組成比ｋ／（ｇ＋ｈ）の範囲は０≦ｋ／（ｇ＋ｈ）≦２であり、０≦ｋ／（ｇ＋ｈ）＜１であることが好ましい。

【００４９】

本発明において、遷移金属化合物［Ｂ］は、（Ｂ－１）と（Ｂ－２）とを混合することによって得ることができる。

本発明においては、（Ｂ－１）と（Ｂ－２）とを混合する方法は特に限定されるものではないが、例えば（Ｂ－１）に（Ｂ－２）を加えていく方法、あるいは成分（Ｂ－２）に（Ｂ－１）を加えていく方法または両者を同時に加えていく方法のいずれの方法も用いることができる。

【００５０】

本発明においては、遷移金属化合物（Ｂ－１）に含まれるM^1のモル数に対する（Ｂ－２）に含まれるM^2のモル数とＭｇのモル数の和との比｛（M^2＋Ｍｇ）／M^1｝が０．００５以上５以下であることが好ましく、０．０１以上２以下であることが更に好ましい。

本発明において、（Ｂ－１）の担体［Ａ］に対する使用量には特に制限はないが、（Ｂ－１）の担体［Ａ］１ｇに対するモル量で5×10^{-6}モル／ｇ以上10^{-2}モル／ｇ以下であることが好ましく、10^{-5}モル／ｇ以上10^{-3}モル／ｇ以下であることがさらに好ましい。

【００５１】

次に、カチオンおよび相溶性の非配位性アニオンを含み、且つ該遷移金属化合物［Ｂ］と反応して触媒活性を有する金属錯体を形成することが可能である活性化化合物［Ｃ］について説明する。

【００５２】

まず、相溶性の非配位性アニオンについて説明する。本発明における相溶性とは、活性化化合物［Ｃ］がアニオンとカチオンとに分解した場合、アニオンの化学構造が分解して中性になることはないこと、かつ、アニオンが本発明の触媒を用いたオレフィンの重合反応に悪影響を与えないことを意味する。本発明における非配位性とは、アニオンが遷移金属化合物［Ｂ］と配位結合を形成することができない、あるいは、アニオンが遷移金属化合物［Ｂ］と弱い配位結合しか形成することができず、オレフィン等の中性ルイス塩基性化合物と容易に置換されることを意味する。さらに、本発明において、相溶性の非配位性アニオンを使用することにより、遷移金属化合物［Ｂ］と配位結合を形成しない場合（このような場合、アニオンは本発明の触媒において電荷均衡アニオンとして機能する）、分解を受けることがないアニオンであるため、アニオンの分解に起因する活性種としての前

述の錯体中における遷移金属化合物［Ｂ］の中性化や中性の副生成物の生成が回避される。

【００５３】

本発明においては、活性化化合物［Ｃ］は下記の一般式（５）で表される化合物であることが好ましい。

$$[L^2-H]^{n+}[M^3{}_pQ^1{}_q]^{n-} \quad \cdots\cdots(5)$$

（式中、$[L^2-H]^{n+}$はプロトン供与性のブレンステッド酸を表し、但し、L^2は中性のルイス塩基を表し、ｎは１以上７以下の整数であり、$[M^3{}_pQ^1{}_q]^{n-}$は相溶性の非配位性アニオンを表し、但し、M^3は、周期表第５族、第６族、第７族、第８族、第９族、第１０族、第１１族、第１２族、第１３族、第１４族、第１５族のいずれかに属する金属元素またはメタロイドを表し、Q^1は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数２以上２０以下のジヒドロカルビルアミド基、炭素数１以上３０以下のヒドロカルビルオキシ基、炭素数１以上３０以下の炭化水素基、および炭素数１以上４０以下の置換された炭化水素基からなる群より選ばれ、ただし、ハライドであるＱの数は１以下であり、ｐは１以上７以下の整数であり、ｑは２以上１４以下の整数であり、ｎは１以上７以下の整数であり、ｑ－ｐ＝ｎである。）

【００５４】

本発明において、活性化化合物［Ｃ］の更に好ましい例としては以下の一般式（８）で表される。

$$[L^2-H]^{n+}[M^3{}_pQ^1{}_s(G_t(T-H)_u)_v]^{n-} \quad \cdots\cdots(8)$$

（式中、$[L^2-H]^{n+}$、L^2、M^3、Q^1、ｎ、およびｐは、一般式（５）に定義の通りであり、ＧはM^3およびＴと結合するｕ＋１の価数を持つ多価炭化水素基であり、ＴはＯ、Ｓ、ＮＲ、またはＰＲであり、ここでＲはヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル基、トリヒドロカルビルゲルマニウム基、または水素である。ｓは０以上７以下の整数であり、ｔは０または１であり、ｕは０以上３以下の整数であり、ｖは１以上８以下の整数であり、ｓ＋ｖ－ｐ＝ｎである。）

【００５５】

本発明においては、活性化化合物［Ｃ］は下記の一般式（９）で表される化合物であることが好ましい。

$$[L^2-H]^{+}[BQ^2{}_3Q^3]^{-} \quad \cdots\cdots(9)$$

（式中、L^2は一般式（５）に定義の通りである。また、式中、$[L^2-H]^{+}$はプロトン供与性のブレンステッド酸を表し、$[BQ^2{}_3Q^3]^{-}$は相溶性の非配位性アニオンであり、Q^2はペンタフルオロフェニル基であり、残る１つのQ^3は置換基としてＯＨ基を１つ有する炭素数６以上２０以下の置換アリール基である。）

【００５６】

本発明の活性化化合物［Ｃ］に含まれる相溶性の非配位性アニオンの具体例としては、例えば、テトラキスフェニルボレート、トリ（ｐ－トリル）（フェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（フェニル）ボレート、トリス（２，４－ジメチルフェニル）（ヒドフェニル）ボレート、トリス（３，５－ジメチルフェニル）（フェニル）ボレート、トリス（３，５－ジ－トリフルオリメチルフェニル）（フェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（シクロヘキシル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（ナフチル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（ヒドロキシフェニル）ボレート、ジフェニル－ジ（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリフェニル（２，４－ジヒドロキシフェニル）ボレート、トリ（ｐ－トリル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（２，４－ジメチルフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（３，５－ジメチルフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（３，５－ジ－トリフルオリメチルフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（２－ヒドロキシエチル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニ

ル）（４－ヒドロキシブチル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（４－ヒドロキシ－シクロヘキシル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（４－（４′－ヒドロキシフェニル）フェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（６－ヒドロキシ－２－ナフチル）ボレート等が挙げられ、トリス（ペンタフルオロフェニル）（４－ヒドロキシフェニル）ボレートが好ましい。

他の好ましい相溶性の非配位性アニオンの例としては、上記例示のボレートのヒドロキシ基がＮＨＲ基で置換されたボレートが挙げられる。ここで、Ｒは好ましくは、メチル基、エチル基またはｔ－ブチル基である。

【００５７】

本発明のプロトン付与性のブレンステッド酸の具体例としては、例えば、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリ（ｎ－ブチル）アンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリブチルアンモニウムおよびトリ（ｎ－オクチル）アンモニウム等のようなトリアルキル基置換型アンモニウムカチオンが挙げられ、また、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウム、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウム、Ｎ，Ｎ－２，４，６－ペンタメチルアニリニウム、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアニリニウム等のようなＮ，Ｎ－ジアルキルアニリニウムカチオンも好適である。

さらに、ジ－（ｉ－プロピル）アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム等のようなジアルキルアンモニウムカチオンも好適であり、トリフェニルフォスフォニウム、トリ（メチルフェニル）フォスフォニウム、トリ（ジメチルフェニル）フォスフォニウム等のようなトリアリールフォスフォニウムカチオン、またはジメチルスルフォニウム、ジエチルフルフォニウム、ジフェニルスルフォニウム等も好適である。

本発明においては、これら活性化化合物［Ｃ］を単独で使用してもよいし組み合わせて使用してもよい。

【００５８】

本発明において、活性化化合物［Ｃ］の使用量は、成分（Ｂ－１）が反応するのに十分な量の活性化化合物［Ｃ］を用いることが好ましい。具体的には、活性化化合物［Ｃ］の使用量は、（Ｂ－１）に対するモル比（（Ｂ－１）／［Ｃ］）で０．８倍以上５倍以下であり、より好ましくは、１倍以上２倍以下である。

本発明においては、活性化化合物［Ｃ］が触媒調製用反応器に添加される際、活性化化合物［Ｃ］が、公称ろ過精度が０．０１μｍ以上５μｍ以下の焼結フィルターを介して触媒調製用反応器の液相に添加される。

【００５９】

本発明においては、焼結フィルターを通過させることにより生成した活性化化合物［Ｃ］の微細な液滴が再度集合する前に触媒調製用反応器に添加されることが極めて重要である。活性化化合物［Ｃ］が、公称ろ過精度が０．０１μｍ以上５μｍ以下の焼結フィルターを介して触媒調製用反応器の液相に添加されることにより、活性化化合物［Ｃ］が触媒調製用反応器の液相において微細な液滴となり、この液滴が担体［Ａ］に担持されることにより、活性化化合物［Ｃ］の分散性がよく均質な触媒の調製が実施できる。すなわち、本発明においては、活性化化合物［Ｃ］の微細な液滴が担体［Ａ］に担持されることにより、活性が高く、重合体を反応器への付着等を生ずることなく重合でき、粒子性状に優れ、なおかつ無極性炭化水素溶媒に浮遊しないために遠心分離による該溶媒との分離が容易であるポリオレフィンパウダーを製造できる触媒が製造できる。

【００６０】

本発明における触媒調製用反応器とは、一般にチーグラー系触媒およびメタロセン系触媒等のオレフィン重合用触媒を調製する際に使用される反応器のことである。該反応器の形状については特に制限はないが、ベッセル型で攪拌設備および温度調節設備がついている反応器が好ましい。

【００６１】

本発明においては、焼結フィルターの種類には特に制限は無く、ステンレス金属粉体、ステンレス金属ファイバー、高分子粉体、等を焼結させることにより製造されたいずれの

焼結フィルターを使用することが可能であるが、ステンレス金属粉体を焼結させることにより製造された焼結フィルターが好ましい。

【００６２】

本発明における焼結フィルターの公称ろ過精度とは、焼結フィルターを透過する捕集効率９５％のコンタミナント粒径のことであり、ＪＩＳ－Ｂ８３５６の方法により測定された粒径である。

本発明において使用される焼結フィルターの公称ろ過精度は０．０１μｍ以上５μｍ以下であり、０．０３μｍ以上４μｍ以下であることが好ましく、０．０５μｍ以上３μｍ以下であることがさらに好ましい。本発明においては、焼結フィルターの公称ろ過精度が０．０１μｍ以上では、焼結フィルターを通る際の抵抗が低いため、容易に活性化化合物［Ｃ］を反応器に添加することができ、５μｍ以下では活性化化合物［Ｃ］の分散性が充分であるため、均質な触媒を製造することができる。本発明においては、焼結フィルターの公称ろ過精度は焼結前の原料の直径により制御することが可能である。具体的には、たとえばステンレス金属粉体を焼結させることに製造された焼結フィルターの場合には、ステンレス金属粒子径を細かくすることにより焼結フィルターの公称ろ過精度は小さくなり、ステンレス金属粒子径を大きくすることにより焼結フィルターの公称ろ過精度は大きくなる。

【００６３】

本発明においては、焼結フィルターを介した活性化化合物［Ｃ］の添加の線速度については特に制限はないが、０．１ｍ／ｓ以上１００ｍ／ｓ以下であることが好ましく、１ｍ／ｓ以上８０ｍ／ｓ以下であることがさらに好ましく、５ｍ／ｓ以上６０ｍ／ｓ以下であることがさらに好ましい。該添加の線速度とは、焼結フィルターの平均細孔を流体が流れる速度であり、下記の数式より算出される速度である。

Ｆ＝Ｈ／（Ｉ×Ｊ×Ｋ）

Ｆ：添加の線速度（ｍ／ｓ）

Ｈ：添加速度（m^3／ｓ）

Ｉ：焼結フィルターのろ過面積（m^2）

Ｊ：焼結フィルターの細孔数（個／m^2）

Ｋ：焼結フィルターの平均細孔面積（m^2／個）

【００６４】

本発明においては、この線速度が０．１ｍ／ｓ以上では液滴が凝集することなく担体［Ａ］に担持されるため活性化化合物［Ｃ］の分散性が良い触媒を得ることができ、１００ｍ／ｓ以下では活性化化合物［Ｃ］の液滴が充分に小さいため活性化化合物［Ｃ］の分散性が良い触媒を得ることができる。本発明においては、この添加の線速度は、上記の数式に従って算出されるため、焼結フィルターのろ過面積、細孔数および平均細孔面積のバランスを代えることにより制御することが可能である。すなわち、活性化化合物［Ｃ］の添加速度を一定とする場合には、焼結フィルターのろ過面積と細孔数と平均細孔面積の乗数を大きくする場合には添加の線速度は遅くなり、焼結フィルターのろ過面積と細孔数と平均細孔面積の乗数を小さくする場合には添加の線速度が増大する。また、同一の焼結フィルターを使用する場合には、添加速度により添加の線速度を制御することができる、すなわち、添加速度を大きくすることにより添加の線速度は増大する。

【００６５】

本発明においては、オレフィン重合用触媒を調製する反応器における焼結フィルターの設置位置については特に制限はないが、反応器の液相に位置することが好ましい。焼結フィルターを活性化化合物［Ｃ］添加時には無極性炭化水素溶媒中に位置させることにより、焼結フィルターにより細かい液滴となった活性化化合物［Ｃ］が凝集することなく効率よく担体［Ａ］に担持させることができる。　また、本発明においては、焼結フィルター表面と最も近傍にある触媒調製用反応器の壁、バッフル、攪拌翼等の固体（焼結フィルターに接続している配管および担体［Ａ］を除く）との距離が、活性化化合物［Ｃ］が０．０１秒間に進む距離（添加の線速度に０．０１秒を乗じた距離）以上であることが好まし

く、０．０５秒間に進む距離以上であることがさらに好ましい。活性化化合物［Ｃ］は０．０１秒以内に担体［Ａ］に吸着されるため、活性化化合物［Ｃ］が０．０１秒間に進む距離よりも触媒調製用反応器の壁、バッフル、攪拌翼等の固体との距離が長ければ、活性化化合物［Ｃ］のほぼ全量が担体［Ａ］に吸着する。

【００６６】

本発明においては、触媒を調製する際、特に活性化化合物［Ｃ］を添加する際の触媒調製用反応器内の攪拌が重要である。本発明においては、活性化化合物［Ｃ］を始めとして全ての原料が担体［Ａ］に均一に担持されることが好ましいため、活性化化合物［Ｃ］を液滴とし、なおかつ担体［Ａ］および触媒調製各段における中間体である固体が均一なスラリーとなるために必要かつ充分な強度で攪拌されていることが好ましい。

【００６７】

次に本発明において用いられる有機アルミニウム化合物［Ｄ］について説明する。

本発明の有機アルミニウム化合物［Ｄ］としては、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等、或いはこれらのアルキルアルミニウムとメチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール等のアルコール類との反応生成物、例えばジメチルメトキシアルミニウム、ジエチルエトキシアルミニウム、ジブチルブトキシアルミニウム等が挙げられる。

【００６８】

さらに該反応生成物を生成する際のアルキルアルミニウムと上記アルコール類との組成比即ちＡｌ／ＯＨのモル比の範囲は、０．３以上２０以下が好ましく、より好ましくは０．５以上５以下であり、さらに好ましくは０．８以上３以下である。

本発明に於いて、有機アルミニウム化合物［Ｄ］の量は遷移金属化合物［Ｂ］に対するモル比で０．０１以上１０００以下であることが好ましく、０．１以上１００以下であることが更に好ましく、１以上１０以下であることが更に好ましい。

【００６９】

次に、担体［Ａ］、遷移金属化合物［Ｂ］、活性化化合物［Ｃ］、有機アルミニウム化合物［Ｄ］からオレフィン重合用触媒を製造する方法について説明する。

本発明においては、担体［Ａ］、遷移金属化合物［Ｂ］、活性化化合物［Ｃ］、有機アルミニウム化合物［Ｄ］からオレフィン重合用触媒を製造する条件については特に制限はないが、無極性炭化水素溶媒中、０℃以上４０℃の間で行われることが好ましい。

【００７０】

担体［Ａ］、遷移金属化合物［Ｂ］、活性化化合物［Ｃ］、有機アルミニウム化合物［Ｄ］の添加順序については特に制限はないが、活性化化合物［Ｃ］と有機アルミニウム化合物［Ｄ］とをあらかじめ接触させておくことが好ましい。便宜上、今後は活性化化合物［Ｃ］と有機アルミニウム化合物［Ｄ］との接触物を接触物［ＣＤ］と標記する。担体［Ａ］、遷移金属化合物［Ｂ］、接触物［ＣＤ］を組み合わせる方法には特に制限はないが、遷移金属化合物［Ｂ］と接触物［ＣＤ］とをあらかじめ接触させた後、担体［Ａ］を接触させる方法、あるいは担体［Ａ］と接触物［ＣＤ］とをあらかじめ接触させた後、遷移金属化合物［Ｂ］を接触させる方法が好ましい。遷移金属化合物［Ｂ］と接触物［ＣＤ］とをあらかじめ接触させる場合には、遷移金属化合物［Ｂ］の良溶媒中で接触させることが好ましい。また、担体［Ａ］と接触物［ＣＤ］とをあらかじめ接触させる場合には、遷移金属化合物［Ｂ］の貧溶媒中で接触させることが好ましい。遷移金属化合物［Ｂ］の良溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物が挙げられ、貧溶媒しては、例えば、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等等の直鎖状または分岐状の炭化水素化合物が挙げられる。

【００７１】

本発明においては、各成分の使用量、使用量の比も特に制限されないが、遷移金属化合

物［Ｂ］が活性化されるのに十分な量の活性化化合物［Ｃ］を用いることが好ましい。
本発明において、遷移金属化合物［Ｂ］は担体［Ａ］１ｇに対して５×１０$^{-6}$モル以上１０$^{-2}$モル以下、より好ましくは１０$^{-5}$モル以上１０$^{-3}$モル以下の量で用いられるのが好ましい。

【００７２】
本発明においては、オレフィン重合用触媒はオレフィンが予備重合されていてもよい。本発明においては、予備重合を行う場合には、遷移金属化合物［Ｂ］の使用量は、担体［Ａ］１ｇに対して、１×１０$^{-5}$モル以上５×１０$^{-3}$モル以下であることが好ましく、５×１０$^{-5}$モル以上１０$^{-3}$モル以下であることがさらに好ましい。本発明においては、予備重合温度には特に制限はないが、－２０～８０℃が好ましく、０～５０℃がさらに好ましい。本発明においては、予備重合時間は、予備重合温度によっても異なるが、０．５時間以上１００時間以下が好ましく、１時間以上５０時間以下がさらに好ましい。また、本発明においては、予備重合によって生成する重合体量は、オレフィン重合用触媒１ｇ当り、０．１ｇ以上５００ｇ以下が好ましく、０．３ｇ以上３００ｇ以下がさらに好ましく、１ｇ以上１００ｇがさらに好ましい。予備重合に用いられるオレフィンとしては、後述の重合時に用いられるオレフィンの中から選ばれるのが好ましく、特にエチレンが好ましい。
本発明において、活性化化合物［Ｃ］と有機アルミニウム化合物［Ｄ］とはあらかじめ接触させることが好ましい。

【００７３】
次にオレフィンの重合を本発明の触媒の存在下で行なう具体的な態様について説明する。本発明のオレフィン重合用触媒を用いて、エチレンを単独重合させるか、あるいはエチレンと好ましくは炭素数３～２０のα－オレフィン、炭素数３～２０の環状オレフィン、一般式CH_2＝ＣＨＲ（但し、Ｒは炭素数６～２０のアリール基である。）で表される化合物、および炭素数４～２０の直鎖状、分岐状または環状のジエンよりなる群から選ばれる少なくとも１種のオレフィンとを共重合させることができる。
なお、本発明のオレフィン重合用触媒は、後述する脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のスラリーとして重合器に添加する方法が好ましい。

【００７４】
本発明で、炭素数３～２０のα－オレフィンとは、例えば、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、および１－エイコセンよりなる群から選ばれ、炭素数３～２０の環状オレフィンとは、例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン、５－メチル－２－ノルボルネン、テトラシクロドデセン、および２－メチル－１．４，５．８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフタレンよりなる群から選ばれ、一般式CH_2＝ＣＨＲ（式中Ｒは炭素数６～２０のアリール基である。）で表わされる化合物とは、例えば、スチレン、ビニルシクロヘキサン等であり、炭素数４～２０の直鎖状、分岐状または環状のジエンとは、例えば、１，３－ブタジエン、１，４－ペンタジエン、１，５－ヘキサジエン、１，４－ヘキサジエン、およびシクロヘキサジエンよりなる群から選ばれる。

【００７５】
エチレンと上記オレフィン（コモノマー）との共重合により、エチレン重合体の密度や物性を制御可能である。本発明によるオレフィンの重合は、懸濁重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。懸濁重合法においては、懸濁重合の溶媒として無極性炭化水素溶媒を用いることができ、さらにオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【００７６】
このような、本発明のオレフィン重合用触媒を用いたエチレンの重合における触媒フィード量は、例えば１時間当たりに得られる重合体の質量に対して触媒が１ｗｔ％～０．０

０１ｗｔ％となるように重合系中の触媒濃度を調整することが望ましい。また重合温度は、通常、０℃以上が好ましく、より好ましくは５０℃以上、さらに好ましくは６０℃以上であり、且つ１５０℃以下が好ましく、より好ましくは１１０℃以下、さらに好ましくは１００℃以下の範囲である。重合圧力は、通常、常圧～１０ＭＰａが好ましく、より好ましくは０．２～５ＭＰａ 、さらに好ましくは０．５～３ＭＰａの条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。また、重合を反応条件の異なる２段以上に分けて行なうことも可能である。

【００７７】

さらに、例えば、前記特許文献２に記載されているように、得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することもできる。なお、本発明では、オレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。

【００７８】

本発明のオレフィン重合用触媒を用いた重合方法によって、粉体性状に優れたオレフィン系ポリマーを製造することが可能になる。具体的に言えば、ポリマーは粒径分布の範囲が狭いだけでなく嵩密度も高い粉体の形状で得られるから、得られるポリマーは優れた流動性を示す。さらには、得られたパウダーは無極性炭化水素溶媒に浮遊することが無いため、遠心分離による該溶媒とパウダーとの分離が容易である。

次に、実施例などに基づき、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

【実施例】

【００７９】

本発明において、実施例および比較例で使用した水素、窒素、ヘキサン、およびアイソパーＥ［エクソンケミカル社（米国）製の体炭化水素混合物の商品名］はＭＳ－１３Ｘ（昭和ユニオン製）を用いて脱水し、ヘキサンはさらに真空ポンプを用いた減圧脱気を行うことにより脱酸素した後に使用した。実施例および比較例で使用したエチレン、ヘキサン、１－ヘキセンはＭＳ－３Ａ（昭和ユニオン製）を用いて脱水し、ヘキサン、１－ヘキセンはさらに真空ポンプを用いた減圧脱気を行うことにより脱酸素した後に使用した。

【００８０】

また、実施例における試料の物性の評価は次のようにして行った。

（１）担体［Ａ］の前駆体の表面水酸基のモル量

担体［Ａ］の前駆体の表面水酸基のモル量は、エトキシジエチルアルミニウムを担体［Ａ］の前駆体の表面水酸基と反応させてエタンガスを発生させ、ガスビュレットを用いて測定した発生エタンガスの量から算出した。

（２）担体［Ａ］の前駆体の比表面積

担体［Ａ］の前駆体の比表面積は、ＢＥＴ法により、ユアサ・アイオニクス社製オートソーブ３ＭＰ装置を用いて、吸着ガスとして窒素を用いて測定した。

（３）担体［Ａ］の前駆体の平均粒径

担体［Ａ］の前駆体の平均粒径は株式会社島津製作所製ＳＡＬＤ－２１００を用いて測定した。

（４）触媒の重合活性

触媒の重合活性は、オレフィン重合用触媒１ｇ当たり、一時間当たりのポリマー生成量（ｇ）で表した。

（５）ポリマーのメルトフローレイト（ＭＦＲ）

ポリマーのメルトフローレイト（ＭＦＲ）は、ＪＩＳ　Ｋ７２１０に従い、温度１９０℃、荷重２．１６ｋｇで測定した。

（６）密度

密度はＪＩＳ　Ｋ７１１２の密度勾配管法に従って測定した。

（７）嵩密度

嵩密度は、得られたパウダーを６０℃で１時間乾燥させた後に、ＪＩＳ　Ｋ－６７２１

に従って測定した。
（８）重合器へのポリマーの付着
重合器へのポリマーの付着の評価はスケールアップ時の安定運転性の尺度であり、重合器にポリマーの付着が全くなかった場合には○、少しでも付着があった場合には×とした。
（９）パウダーの無極性炭化水素溶媒への浮遊量
パウダーの無極性炭化水素溶媒への浮遊量は、得られたパウダーを９０℃で１時間乾燥させた後に、パウダー５ｇ（秤量）を室温下でヘキサン１００ｍｌに攪拌混合の後、ヘキサンに浮遊したパウダー量を測定した。
【００８１】
［実施例１］
（担体［Ａ］の調製）
担体［Ａ］の前駆体として、シリカＰ－１０［富士シリシア社（日本国）製］を使用した。シリカＰ－１０を、窒素雰囲気下、４００℃で５時間焼成し、脱水した。シリカの表面水酸基の量は、１．４１ｍｍｏｌ／ｇ－SiO_2であった。シリカの平均粒径は２３μｍ、比表面積は３００m^2／ｇであった。窒素で十分に置換した容量２００Ｌのオートクレーブにこの脱水シリカ５ｋｇをヘキサン１００Ｌ中に分散させ、スラリーを得た。得られたスラリーを攪拌下５０℃に保ちながらトリエチルアルミニウムのヘキサン溶液（濃度１Ｍ）７．５Ｌを６０分にて加え、その後２時間攪拌し、トリエチルアルミニウムとシリカの表面水酸基とを反応させ、トリエチルアルミニウム処理されたシリカと上澄み液とを含み、該トリエチルアルミニウム処理されたシリカの全ての表面水酸基がつぶされている担体［Ａ］を得た。その後、得られた反応混合物中の上澄み液をデカンテーションによって除去することにより、上澄み液中の未反応のトリエチルアルミニウムを除去した。その後、ヘキサンを適量加え、トリエチルアルミニウム処理されたシリカのヘキサンスラリー１００Ｌを得た。
【００８２】
（遷移金属化合物［Ｂ］の調製）
［（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（テトラメチル－η^5－シクロペンタジエニル）ジメチルシラン］チタニウム－１，３－ペンタジエン（以下、「チタニウム錯体」という）０．５ｍｏｌを４Ｌのアイソパー Ｅに溶解し、予めトリエチルアルミニウムとジブチルマグネシウムより合成した一般式$AlMg_6(C_2H_5)_3(n\text{-}C_4H_9)_{12}$の１Ｍヘキサン溶液を５０ｍｌ加え、更にヘキサンを加えてチタニウム錯体濃度を０．１Ｍに調整し、遷移金属化合物［Ｂ］を得た。
【００８３】
（活性化化合物［Ｃ］の調製）
ビス（水素化タロウアルキル）メチルアンモニウム－トリス（ペンタフルオロフェニル）（４－ヒドロキシフェニル）ボレート（以下、「ボレート」と略称する）５７１ｇをトルエン５Ｌに添加して溶解し、ボレートの１００ｍＭトルエン溶液を得た。このボレートのトルエン溶液にエトキシジエチルアルミニウムの１Ｍヘキサン溶液５００ｍｌを２５℃で加え、さらにヘキサンを加えてトルエン溶液中のボレート濃度が７０ｍＭとなるようにした。その後、室温で１時間攪拌することにより、活性化化合物［Ｃ］であるボレートを含む反応混合物を得た。
【００８４】
（シリカに担持された触媒の調製）
このボレートを含む反応混合物５．７Ｌを、容量２００Ｌオートクレーブのヘキサン液相中（界面下約２０ｃｍ、オートクレーブの側面（内面）からの距離約２０ｃｍ、オートクレーブの底面（内面）からの距離約２５ｃｍ、バッフルからの距離約１５ｃｍ）に設置したステンレス金属製焼結フィルター（ＳＭＣ株式会社製）を介して、上記操作により得られた担体［Ａ］のスラリー１００Ｌに１５℃で攪拌しながら添加した。なお、このステンレス金属製焼結フィルターの、ＪＩＳ－Ｂ８３５６の方法により測定された公称ろ過精

度は１μｍであった。ボレートを含むこの反応混合物の添加速度は１．９×１０$^{-5}$ｍ^{3}／ｓであった。該ステンレス製金属フィルターのろ過面積は０．００３１４ｍ^{2}、細孔数は６．０×１０^{8}個／ｍ^{2}、平均細孔面積は７．８５×１０$^{-13}$ｍ^{2}／個であった。従って、下記数式に従い、このボレートを含む反応混合物の添加の線速度は１２．８ｍ／ｓであった。

Ｆ＝Ｈ／（Ｉ×Ｊ×Ｋ）

Ｆ：添加の線速度（ｍ／ｓ）

Ｈ：添加速度（ｍ^{3}／ｓ）

Ｉ：焼結フィルターのろ過面積（ｍ^{2}）

Ｊ：焼結フィルターの細孔数（個／ｍ^{2}）

Ｋ：焼結フィルターの平均細孔面積（ｍ^{2}／個）

こうして、ボレートを担持したシリカのスラリーが得られた。さらに上で得られた遷移金属化合物［Ｂ］のうち４Ｌを加え、３時間攪拌し、チタニウム錯体とボレートとを反応させた。こうしてシリカと上澄み液とを含み、触媒活性種が該シリカ上に形成されている反応混合物である触媒を得た。

【００８５】

（エチレンと１－ブテンとの共重合）

容量１．８Ｌのオートクレーブにヘキサン８００ｍｌを入れ、このオートクレーブに加圧されたエチレンを入れてオートクレーブの内圧を１ＭＰａに高め、さらに１－ブテン３ｍｌをオートクレーブに入れた。次いで、オートクレーブの内温を７５℃に高め、上で得られた触媒のスラリーを、固体触媒の重量が１０ｍｇとなるような量だけオートクレーブに加え、エチレンと１－ブテンとの共重合を開始した。オートクレーブの内圧が１ＭＰａに維持されるようにエチレンをオートクレーブに加えながら、６０分間共重合を行った。共重合終了後、オートクレーブから反応混合物（コポリマーのスラリー）を抜き出し、メタノールで触媒を失活させた。その後、反応混合物を濾過、洗浄、乾燥し、コポリマーの乾燥粉末７９ｇを得た。オートクレーブの内部を検査したところ、オートクレーブの内壁等にはポリマーの付着物は全く観察されなかった。触媒の重合活性は７９００ｇ－ＰＥ／ｇ－触媒／ｈであった。得られたコポリマーの粉末は、平均粒径４８０μｍで、嵩密度０．３６ｇ／ｃｍ^{3}であり、極めて優れた流動性を示した。このコポリマーのパウダーのヘキサンへの浮遊量は０ｇであった。よって、得られたコポリマーの粉末は極めて優れた粉末特性を示すことが分かった。このコポリマーのＭＦＲは３．５ｇ／１０ｍｉｎ、密度は９４１ｋｇ／ｍ^{3}であった。

【００８６】

［実施例２］

（シリカに担持された触媒の調製）

ボレートを含むこの反応混合物の添加速度を７．６×１０$^{-5}$ｍ^{3}／ｓにした以外は、実施例１と同様に触媒を調製した。上記の数式に従い、このボレートを含む反応混合物の添加の線速度は５１．４ｍ／ｓであった。

（エチレンと１－ブテンとの共重合）

この触媒を用いて、実施例１と同様にエチレンと１－ブテンとの共重合を行った。コポリマーの乾燥粉末８５ｇを得た。オートクレーブの内部を検査したところ、オートクレーブの内壁等にはポリマーの付着物は全く観察されなかった。触媒の重合活性は８５００ｇ－ＰＥ／ｇ－触媒／ｈであった。得られたコポリマーの粉末は、平均粒径４１０μｍで、嵩密度０．３４ｇ／ｃｍ^{3}であり、極めて優れた流動性を示した。このコポリマーのパウダーのヘキサンへの浮遊量は０ｇであった。よって、得られたコポリマーの粉末は極めて優れた粉末特性を示すことが分かった。このコポリマーのＭＦＲは３．９ｇ／１０ｍｉｎ、密度は９４０ｋｇ／ｍ^{3}であった。

【００８７】

［実施例３］

（シリカに担持された触媒の調製）

公称ろ過精度が５μｍであるステンレス金属製焼結フィルター（ＳＭＣ株式会社製）を用いた以外は実施例１と同様の操作で触媒を調製した。ボレートを含むこの反応混合物の添加速度は１．９×１０$^{-5}$ｍ^{3}／ｓであった。該ステンレス製金属フィルターのろ過面積は０．００３１４ｍ^{2}、細孔数は２．４×１０^{7}個／ｍ^{2}、平均細孔面積は１．９６×１０$^{-11}$ｍ^{2}／個であった。従って、上記数式に従い、このボレートを含む反応混合物の添加の線速度は１２.９ｍ／ｓであった。

（エチレンと１－ブテンとの共重合）

この触媒を用いて、実施例１と同様にエチレンと１－ブテンとの共重合を行った。コポリマーの乾燥粉末６５ｇを得た。オートクレーブの内部を検査したところ、オートクレーブの内壁等にはポリマーの付着物は全く観察されなかった。触媒の重合活性は６５００ｇ－ＰＥ／ｇ－触媒／ｈであった。得られたコポリマーの粉末は、平均粒径５３０μｍで、嵩密度０．３８ｇ／ｃｍ^{3}であり、極めて優れた流動性を示した。このコポリマーのパウダーのヘキサンへの浮遊量は０ｇであった。よって、得られたコポリマーの粉末は極めて優れた粉末特性を示すことが分かった。このコポリマーのＭＦＲは３．３ｇ／１０ｍｉｎ、密度は９４２ｋｇ／ｍ^{3}であった。

【００８８】

［比較例１］

（シリカに担持された触媒の調製）

ボレートを含む反応混合物の添加方法として下記の方法を採用した以外は実施例１と同様に触媒を調製した。

添加方法：ボレートを含む反応混合物をオートクレーブの気相部に設けた内径８ｍｍの配管から１５分（添加線速度０．１１ｍ／ｓ）で添加した。

（エチレンと１－ブテンとの共重合）

実施例１と同様の方法で重合評価を行った。コポリマーの乾燥粉末３１ｇを得た。オートクレーブの内部を検査したところ、オートクレーブの内壁等に僅かにポリマーの付着が観察された。触媒の触媒活性は３１００ｇ－ＰＥ／ｇ－触媒／ｈであった。得られたコポリマーの粉末は、平均粒径３２０μｍで、嵩密度は０．２５ｇ／ｃｍ^{3}であった。このコポリマーのパウダーのヘキサンへの浮遊量は０．１９ｇであった。このコポリマーのＭＦＲは４．１ｇ／１０ｍｉｎ、密度は９４２ｋｇ／ｍ^{3}であった。

【００８９】

［比較例２］

（シリカに担持された触媒の調製）

公称ろ過精度が１０μｍであるステンレス金属製焼結フィルター（ＳＭＣ株式会社製）を用いた以外は実施例１と同様の操作で触媒を調製した。ボレートを含むこの反応混合物の添加速度は１．９×１０$^{-5}$ｍ^{3}／ｓであった。該ステンレス製金属フィルターのろ過面積は０．００３１４ｍ^{2}、細孔数は６．０×１０^{6}個／ｍ^{2}、平均細孔面積は７．８５×１０$^{-11}$ｍ^{2}／個であった。従って、上記数式に従い、このボレートを含む反応混合物の添加の線速度は１２.８ｍ／ｓであった。

（エチレンと１－ブテンとの共重合）

この触媒を用いて、実施例１と同様にエチレンと１－ブテンとの共重合を行った。コポリマーの乾燥粉末３５ｇを得た。オートクレーブの内部を検査したところ、オートクレーブの内壁等に僅かにポリマーの付着が観察された。触媒の重合活性は３５００ｇ－ＰＥ／ｇ－触媒／ｈであった。得られたコポリマーの粉末は、平均粒径３７０μｍで、嵩密度０．２９ｇ／ｃｍ^{3}であった。このコポリマーのパウダーのヘキサンへの浮遊量は０．１６ｇであった。このコポリマーのＭＦＲは３．５ｇ／１０ｍｉｎ、密度は９４２ｋｇ／ｍ^{3}であった。

【産業上の利用可能性】

【００９０】

本発明のオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法は、オレフィンの懸濁重合（スラリー重合）や気相重合におけるオレフィンの重合、特にエチレンの単独重合あるい

はエチレンとα－オレフィンとの共重合適用することができ、非常に高い生産効率をもって、粉体性状に優れた重合体を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　渡辺　勝房
岡山県倉敷市潮通３丁目１３番１　旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官　北澤　健一

(56)参考文献　特開２００４－０２７２００（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０３／０３５７０４（WO，Ａ１）
特表２００１－５２５４２５（ＪＰ，Ａ）
特表平１１－５１０２０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ　　４／