世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7
C07F 5/06, C08F 4/02, 4/642, 4/70,
C08L 85/00 // C07F 17/00

A1

(11) 国際公開番号 WO00/34290

(43) 国際公開日 2000年6月15日(15.06.00)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06871

(22) 国際出願日 1999年12月8日(08.12.99)

(30) 優先権データ
特願平10/351194 1998年12月10日(10.12.98) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
出光石油化学株式会社
(IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP]
〒108-0014 東京都港区芝五丁目6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）
神澤 貢(KANZAWA, Mitsugu)[JP/JP]
町田修司(MACHIDA, Shuji)[JP/JP]
〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP)
(74) 代理人
弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi)
〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4
出光興産株式会社内 Chiba, (JP)

(81) 指定国 SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書
請求の範囲の補正の期限前の公開；補正書受領の際には再公開される。

(54)Title: ALUMINUMOXY COMPOUND, CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND METHOD FOR PRODUCING POLYOLEFIN

(54)発明の名称 アルミニウムオキシ化合物、オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法

(57) Abstract

An aluminumoxy compound which is obtained from an organoaluminum compound and water, is soluble in a hydrocarbon solvent, and contains a residual organoaluminum compound in an amount of 10 wt.% or less; a carrier comprising said aluminumoxy compound and an inorganic compound; and a catalyst component for olefin polymerization. The use of the aluminumoxy compound and the catalyst component results in a catalyst which has high polymerization activity and can be used for producing a polyolefin excellent in the morphology of polymer.

(57)要約

有機アルミニウム化合物と水より得られるアルミニウムオキシ化合物であって、炭化水素溶媒に可溶でありかつ残留有機アルミニウム化合物が１０重量％以下であるアルミニウムオキシ化合物、該アルミニウムオキシ化合物と無機化合物からなる担体、該担体と遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒成分。 重合活性が高く、かつポリマーモルフォロジーに優れたポリオレフィンを与えるアルミニウムオキシ化合物、オレフィン重合体製造触媒成分を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明細書

アルミニウムオキシ化合物、オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法

技術分野

本発明は、新規なアルミニウムオキシ化合物、該アルミニウムオキシ化合物を用いるオレフィン重合触媒用担体、オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法に関し、さらに詳しくは、重合活性が高く、かつポリマーモルフォロジーに優れたポリオレフィンを与える新規なアルミニウムオキシ化合物、該アルミニウムオキシ化合物を用いるオレフィン重合触媒用担体、オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法に関する。

背景技術

ポリオレフィン製造分野では、遷移金属化合物、特にＩＶ族遷移金属化合物を中心に、該遷移金属化合物を無機多孔質担体に担持した触媒（以下、遷移金属担持型触媒と表記する場合もある）についてバルク重合、気相重合、スラリー重合等に適用可能な触媒系の開発が展開されている。

これらの重合系においては、重合活性が高く、ポリマーのモルフォロジーが良好なことが要求されており、高活性で高嵩密度のポリオレフィンを与える触媒の開発が望まれている。

一方、既にアルミニウムオキシ化合物、その中で特にメチルアルモキサンがメタロセン触媒の有用な助触媒であることは知られている。例えば、遷移金属化合物を無機多孔質担体に担持する過程でメチルアルモキサン溶液を使用する様々な担持触媒の製造技術が開示されている。しかしながら、有機アルミニウムから製造されるアルミニウムオキシ化合物の中には不純物として未反応の有機アルミニウムと副生した不

溶成分（ゲル成分）が含まれていることが知られている。このため、アルミニウム原子当たりの重合活性が低くなり、アルミニウムオキシ化合物を多量に使用せざるをえず、製造コストが高くつくのを免れえない上、多量のアルミニウムがポリマー中に残存するなど、工業上、大きな問題点を有している。

そこで、このような問題点を解決するために、これまでに種々の提案がなされている（特開昭６１－２１１３０７号公報、同６３－１３０６０１号公報、同６４－１６８０３号公報、特開平２－１６７３０７号公報）。

しかしながら、これらの技術においては、アルミニウム原子当たりの活性は多少改善されるものの、このようなアルミノキサンは溶解性が悪く、取扱いにくい上、ポリマーの品質の低下や色相悪化の原因となっており、さらなる改善が望まれていた。

また、メチルアルミノキサンとその他の有機アルミニウム化合物を共存させる方法も提案させれている（特開昭６０－２６０６０２号公報、同６０－１３０６０４号公報、同６３－８９５０６号公報、同６３－１７８１０８号公報、同６３－２１８７０７号公報、同６４－９２０６号公報、特開平１－３１５４０７号公報、同２－２２３０６号公報、同２－１６７３１０号公報）。

これらの技術においては、メチルアルミノキサンの使用量は若干低下しているものの、未だアルミニウム当たりの活性は不充分であり、一層の改善が望まれている。

さらに、上記のようなアルミニウムオキシ化合物における問題点以外に、遷移金属化合物と無機多孔質担体とアルミニウムオキシ化合物を用いる遷移金属担持型触媒系では、均一系触媒系と比較し著しく触媒活性が低下するという問題点を有している。この問題点を解決するた

め、様々な提案がなされている。

例えば、特表平９－５０７５１５号公報では担持触媒の調製においてアルモキサン溶液中からゲル成分を除去して用いる方法が開示されている。しかしながらこの技術はポリマーモルフォロジーを改良することが目的であり、この方法では、触媒の高活性化を図ることが困難であるとともにポリマーモルフォロジーの改良にも限界がある。

また、特表平８－５１１０４４号公報、特表平９－５０３００８号公報，特表平９－５０５３４０号公報、特表平９－５０７５１７号公報の各々にはアルモキサン溶液を用いて担持型触媒を製造する種々の方法が開示されている。しかしながら、これらの方法により製造された担持型触媒は均一系触媒と比較して著しく触媒活性が低下するという欠点を有している。

また、米国特許第５１５７１３７号公報には、アルカリ処理によりアルモキサン溶液からゲル成分を除去する方法が開示されている。しかしながらこの技術では触媒の高活性化は図れず、しかもアルカリ処理はアルモキサンのコストを上昇させてしまうという問題点がある。

以上のように、遷移金属化合物と無機多孔質担体とアルミニウムオキシ化合物を用いる遷移金属担持型触媒系では、均一系触媒と同等の重合活性を有し、かつ高嵩密度のポリオレフィンを与える触媒が得られていないのが現状である。

本発明は、上記観点からなされたもので、重合活性が高く、かつポリマーモルフォロジーに優れたポリオレフィンを与える新規なアルミニウムオキシ化合物、該アルミニウムオキシ化合物を用いるオレフィン重合触媒用担体、オレフィン重合用触媒成分及び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、鋭意研究を重ねた結果、有機アルミニウム化合物と水の反応生成物から得られるアルミニウムオキシ化合物であって、残留する有機アルミニウム及びゲル成分を含まない特定のアルミニウムオキシ化合物、該アルミニウムオキシ化合物と無機化合物から得られるオレフィン重合触媒用担体、該担体と遷移金属化合物を接触して得られるオレフィン重合触媒により、重合活性が高く、かつポリマーモルフォロジーに優れたポリオレフィンが得られることを見出し、これに基づいて本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下のアルミニウムオキシ化合物、オレフィン重合触媒用担体、オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法を提供するものである。

１．有機アルミニウム化合物と水の反応により得られるアルミニウムオキシ化合物であって、炭化水素溶媒に可溶でありかつ^{1}Ｈ－ＮＭＲより測定した残留有機アルミニウム化合物が１０重量％以下であるアルミニウムオキシ化合物。

２．上記１記載のアルミニウムオキシ化合物と周期律表第２～第４族又は第１２～第１４族から選ばれる少なくとも１種の元素を含む無機化合物からなるオレフィン重合触媒用担体。

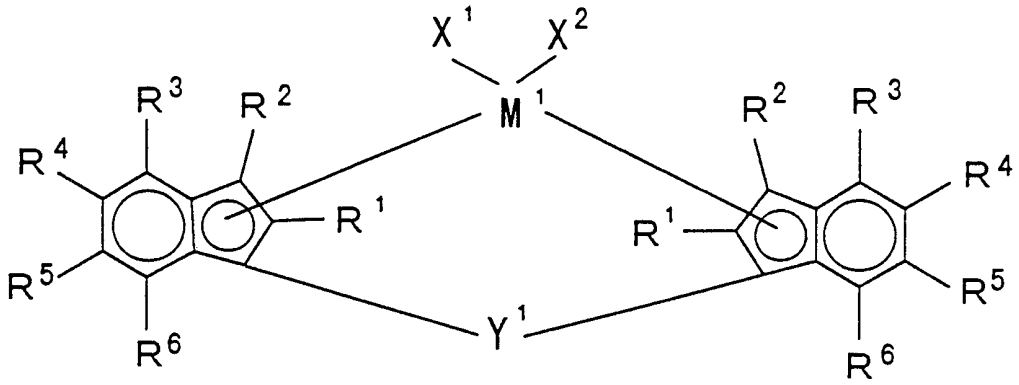
３．無機化合物が酸化物である上記２に記載のオレフィン重合触媒用担体。

４．上記２又は３に記載のオレフィン重合触媒用担体と遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒成分。

５．遷移金属化合物が周期律表第４族又は第８～第１０族から選ばれる上記４記載のオレフィン重合用触媒成分。

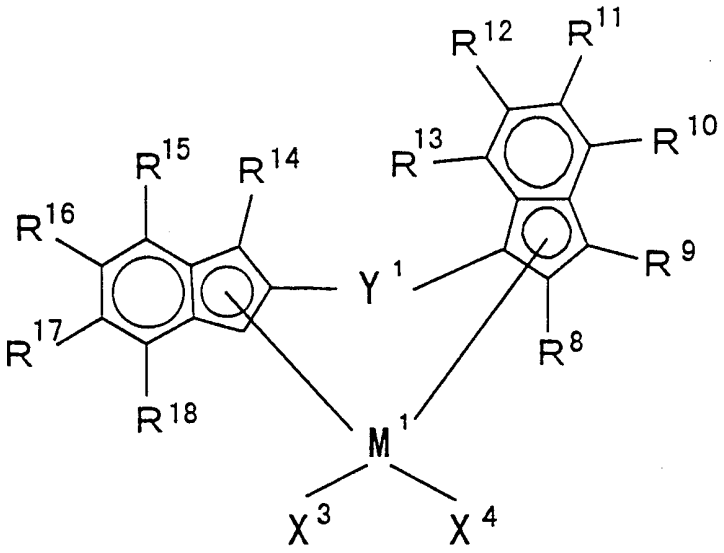
６．周期律表第４族の遷移金属化合物が下記の一般式（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される遷移金属化合物から選ばれたいずれかである上記４又

は５記載のオレフィン重合用触媒成分。



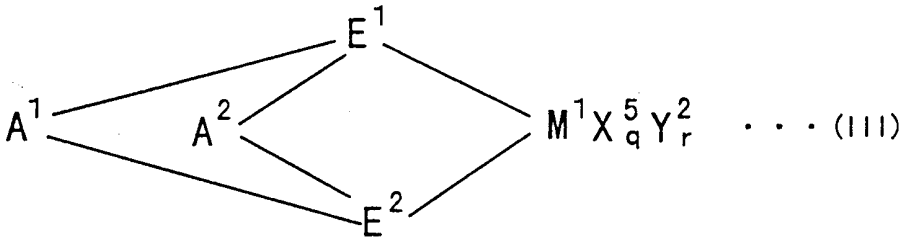
・・・（Ｉ）

〔式中、R^1～R^6は、それぞれ独立に水素原子，ハロゲン原子，炭素数１～２０の炭化水素基又は炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示し、R^3とR^4，R^4とR^5及びR^5とR^6のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成してもよく、X^1及びX^2はそれぞれ独立に水素原子，ハロゲン原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を示し、Y^1は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基，炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－NR^7－、－PR^7－、－Ｐ（Ｏ）R^7－、－BR^7－又は－ＡｌR^7－を示し、R^7は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示す。M^1はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕



・・・(11)

〔式中、R^8～R^{18}，X^3及びX^4は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示し、R^{10}とR^{11}及びR^{15}とR^{16}はたがいに結合して環を形成してもよい。X^3及びX^4は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示す。Y^1は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－NR^7－、－PR^7－、－Ｐ（Ｏ）R^7－、－BR^7－又は－AlR^7－を示し、R^7は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示す。M^1はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕



〔式中、M^1はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示し、E^1及びE^2はそれぞれシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基，置換インデニル基，ヘテロシクロペンタジエニル基，置換ヘテロシクロペンタジエニル基，アミド基，ホスフィド基，炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A^1及びA^2を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっていてもよく、X^5はσ結合性の配位子を示し、X^5が複数ある場合、複数のX^5は同じでも異なっていてもよく、他のX^5，E^1，E^2又はY^2と架橋していてもよい。Y^2はルイス塩基を示し、Y^2が複数ある場合、複数のY^2は同じでも異なっていてもよく、他のY^2，E^1，E^2又はX^5と架橋していてもよく、A^1及びA^2は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－NR^7－、－PR^7－、－Ｐ（Ｏ）R^7－、－BR^7－又は－AlR^7－を示し、R^7は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。ｑは１～５の整数で〔（M^1の原子価）－２〕を示し、ｒは０～３の整数を示す。〕

７．周期律表第８～第１０族の遷移金属化合物が、ジイミン化合物を配位子とするものである上記５記載のオレフィン重合用触媒成分。

８．上記５～７のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒成分と有機アルミニウム化合物からなるオレフィン重合用触媒成分。

９．上記４～８のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒成分の存在下、オレフィンを重合することを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

［１］アルミニウムオキシ化合物

本発明のアルミニウムオキシ化合物は、有機アルミニウム化合物と水の反応により得られるアルミニウムオキシ化合物であって、炭化水素溶媒に可溶でありかつ^{1}Ｈ－ＮＭＲより測定した残留有機アルミニウム化合物が１０重量％以下である。本発明においては、アルミニウムオキシ化合物が無機化合物に担持される割合（担持率ともいう）が増加するので、残留有機アルミニウム化合物が３～５重量％以下であることが好ましく、特に好ましくは、２～４重量％以下である。残留有機アルミニウム化合物が１０重量％を超えると担持率が低下し、重合活性が低下するので好ましくない。また、本発明においては、アルミニウムオキシ化合物は、炭化水素溶媒に可溶なために、無機化合物に担持されなかったアルミニウムオキシ化合物をリサイクルして再使用することができるという利点がある。さらに、本発明のアルミニウムオキシ化合物は、性状が安定しているために、使用に際して特に処理を必要としないという長所も有する。アルミニウムオキシ化合物中に炭化水素溶媒に可溶でない成分が存在すると重合により得られるポリオレフィンの平均粒径や粒径分布（総称してモルフォロジーともいわれる）が低下し、好ましくない。残留有機アルミニウム化合物が１０重量％以下のアルミニウムオキシ化合物を得る方法には、特に制限はないが、例えば、アルミニウムオキシ化合物の溶液を加温減圧により溶媒を留去し乾固させる方法（ドライアップ法ともいう）が挙げられる。

ドライアップ法では、加温減圧による溶媒の留去は８０℃以下が好ましく、さらに好ましくは、６０℃以下である。８０℃以上ではアルミニウムオキシ化合物の溶液中の不溶成分が急増するとともに、このようなアルミニウムオキシ化合物を用いて得た遷移金属担持型触媒の活性が低下する。減圧度は、通常３０ｍｍＨｇ以下で行えばよい。好ましくは２０ｍｍＨｇ以下である。

なお、有機アルミニウムの定量法は、Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，ｖｏｌ．１７，Ｎｏ．１０，１９９８ｐ１９４１～１９４５に準拠して測定する。

本発明のアルミニウムオキシ化合物は、炭化水素溶媒に可溶であるという特徴がある。すなわち、従来のアルミニウムオキシ化合物には、通常炭化水素溶媒に不溶な成分が含まれているが、本発明のアルミニウムオキシ化合物は、炭化水素溶媒に不溶な成分が含まれていない。このため、オレフィン重合用触媒に用いたとき、得られるポリマーパウダーの微粉が少なく、かつ平均粒径が大きいのでモルフォロジーが優れるという利点がある。

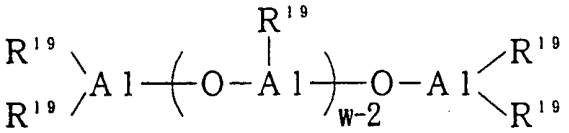
炭化水素溶媒溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等芳香族炭化水素やペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等脂肪族炭化水素やシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等脂環式炭化水素やナフサ、ケロシン、ライトガスオイル等石油留分等が挙げられる。これらの中で、特に芳香族炭化水素が好ましい。

アルミニウムオキシ化合物から前記の炭化水素溶媒に不溶な成分を除去する方法には、特に制限はなく、例えば、炭化水素溶媒に不溶な成分を自然沈降させ、その後デカンテーションにより分離する方法が挙

げられる。あるいは、遠心分離等の操作により分離する方法でもよい。その後、さらに回収した可溶解成分をＧ５ガラス製フィルター等を用い、窒素気流下にてろ過した方が不溶な成分が充分除去されるので好ましい。また、このようにして得られるアルミニウムオキシ化合物は時間の経過とともにゲル成分が増加するので、調製後４８時間以内に使用することが好ましく、調製後直ちに使用することが特に好ましい。本発明のアルミニウムオキシ化合物と炭化水素溶媒の割合は、特に制限はないが、炭化水素溶媒１リットルに対しアルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子が０．５～１０モルとなるような濃度で用いることが好ましい。

本発明のアルミニウムオキシ化合物は、有機アルミニウム化合物と水の反応により得られるアルミニウムオキシ化合物であれば、特に制限はなく、種々のアルミニウムオキシ化合物が挙げられる。例えばアルベマール・コーポレーション（Ａｌｂｅｍａｒｌｅ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）やエチル・コーポレーション（Ｅｔｈｙｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）又はシェアリング・コーポレーション（Ｓｈｅｒｉｎｇ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）製の市販品等が挙げられる。

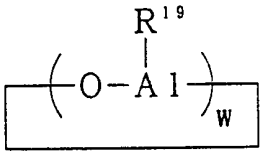
また、従来種々の公知文献にその基本骨格が記載されている下記の一般式（ＩＶ）で表される鎖状アルミノキサン又は一般式（Ｖ）で表される環状アルミノキサンと呼ばれているアルミニウムオキシ化合物が挙げられる。



……（ＩＶ）

（式中、R^{19}は炭素数１～２０、好ましくは１～１２のアルキル基，

アルケニル基，アリール基，アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、ｗは平均重合度を示し、通常２～５０、好ましくは２～４０の整数である。なお、各Ｒ^{19}は同じでも異なっていてもよい。）



…… (V)

（式中、Ｒ^{19}及びｗは前記一般式（IV)におけるものと同じである。）

前記アルミノキサンの製造法としては、有機アルミニウム化合物と水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、（１）有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、（２）重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、（３）金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、（４）テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

その他、公知文献等に開示された技術により製造したものでもよい。公知文献としては、特開平９－３２８５２０号公報や特開平９－２７８８２４号公報等が挙げられる。本発明においては、前記のアルミニウムオキシ化合物を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明のアルミニウムオキシ化合物の原料となる有機アルミニウム化

合物としては、特に制限はなく、各種の有機アルミニウム化合物が用いられる。例えば、下記一般式（ＶＩ）で表されるアルキル基含有アルミニウム化合物を用いることができる。

$R^{20}_mAl(OR^{21})_nX_{3-m-n}$……（ＶＩ）

（式中、R^{20}及びR^{21}は、それぞれ炭素数１～８、好ましくは１～４のアルキル基を示し、Ｘは水素原子又はハロゲン原子を示す。また、ｍは０＜ｍ≦３、好ましくは２あるいは３、最も好ましくは３であり、ｎは０≦ｎ＜３、好ましくは０あるいは１である。）

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、トリイソプロピルアルミニウム、トリｎ－ブチルメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリｓｅｃ－ブチルメチルアルミニウム、トリｔｅｒｔ－ブチルメチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムヒドロオキシド、ジエチルアルミニウムヒドロオキシド等のハロゲン、アルコキシ基あるいは水酸基含有のアルキルアルミニウム化合物、ジメ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等の水素原子含有アルミニウム化合物等が挙げられる。本発明においては、前記有機アルミニウム化合物を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

［２］オレフィン重合触媒用担体

本発明のオレフィン重合触媒用担体は、前記のアルミニウムオキシ化合物と周期律表第２～４族及び第１２～１４族から選ばれる少なくとも１種の元素を含む無機化合物を接触して得られるものである。無機化合物が無機酸化物であると担持率が高くなり好ましく、さらに無機酸化物が多孔質であって、かつ微粒子状であると担持率がさらに向上し特に好ましい。本発明のオレフィン重合触媒用担体は、無機化合物１ｇ当たり前記のアルミニウムオキシ化合物中のｇ数の割合で表される担持率が３０～９０％である。好ましくは４０～９０％、さらに好ましくは５０～９０％、より好ましくは６０～９０％、特に好ましくは７０～９０％である。担持率が高くなるほど、オレフィン重合において用いられる無機化合物の量が少なくて済み、結果的にコスト低減の効果が得られるとともに、ポリマー中の残留不純物成分が低減されるという品質向上の効果も得られ好ましい。

周期律表第２～４族及び第１２～１４族から選ばれる少なくとも１種の元素としては、Ｃ，Ｍｇ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｃａ，Ｓｃ，Ｔｉ，Ｂ，Ｔｌ，Ｇｅ，Ｓｎ，Ｚｎ，Ｂａ，Ｐｂ，Ｙ，Ｓｒ，Ｔｈ等が挙げられる。また、無機酸化物としては、具体的には、SiO_2，Al_2O_3，ＭｇＯ，ZrO_2，TiO_2，Fe_2O_3，B_2O_3，ＣａＯ，ＺｎＯ，ＢａＯ，ThO_2やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ，ゼオライト，フェライト，グラスファイバーなどが挙げられる。なお、上記無機酸化物は、少量の炭酸塩，硝酸塩，硫酸塩などを含有してもよい。

一方、上記以外の無機化合物として、$MgCl_2$，$Mg(OC_2H_5)_2$などマグシウム化合物などで代表される一般式$MgR^{22}_xX^6_y$で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、R^{22}は炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基又は炭素数６～２０のアリール基、X^6はハロゲン原子又は炭素数

１～２０のアルキル基を示し、ｘは０～２、ｙは０～２であり、かつｘ＋ｙ＝２である。各R^{22}及び各X^{5}はそれぞれ同一でもよく、また異なってもいてもよい。

本発明において用いられる無機化合物としては、$MgCl_2$，Ｍｇ Ｃｌ（OC_2H_5），Ｍｇ（OC_2H_5）$_2$，SiO_2，Al_2O_3などが好ましい。これの中では、特にSiO_2又はAl_2O_3が好ましい。また無機化合物の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常１～３００μｍ、好ましくは１０～２００μｍ、より好ましくは２０～１００μｍである。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、無機化合物の比表面積は、通常１～１０００m^2／ｇ、好ましくは５０～５００m^2／ｇ、細孔容積は通常０．１～５cm^3／ｇ、好ましくは０．３～３cm^3／ｇである。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばＢＥＴ法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，第６０巻，第３０９ページ（１９８３年）参照）。

さらに、上記無機化合物は、通常１５０～１０００℃、好ましくは２００～８００℃で焼成して用いることが望ましい。

本発明のオレフィン重合触媒用担体は、前記のアルミニウムオキシ化合物と前記の無機化合物を接触させることにより製造することができる。通常、接触は、前記の溶媒中で、０．１～１０．０ｍｏｌ／Ｌ、２０℃以下、０．５時間以上で行えばよい。好ましくは、０．５～５．０ｍｏｌ／Ｌ、０℃以下、１．０時間以上で行う。

［３］オレフィン重合用触媒成分

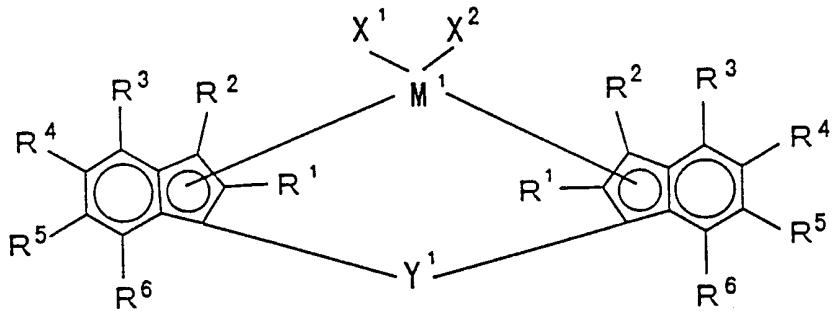
本発明のオレフィン重合用触媒成分は、前記のオレフィン重合触媒用担体と遷移金属化合物を接触してなる。

本発明に用いられる遷移金属化合物は、特に制限はなく、ポリオレフィン製造用触媒となりうる全ての遷移金属化合物を用いることができる。中でも、周期率表第４族遷移金属化合物及び第８～第１０族遷移金属化合物が好ましい。

周期率表第４族遷移金属化合物としては、特に制限はなく、例えばチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムのいずれかの遷移金属化合物と有機金属化合物からなるチーグラー・ナッタ触媒に用いられている遷移金属触媒成分（ａ）や塩化マグネシウム等の担体に遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物や電子供与体を適宜組み合わせて得られる高活性担持型触媒に用いられている遷移金属触媒成分（ｂ）あるいはアルミノキサンとシクロペンタジエニル骨格又はインデニル骨格等が配位子として用いられている遷移金属化合物の組み合わせからなるメタロセン触媒に用いられている遷移金属触媒成分（ｃ）等が挙げられる。（ａ）としては遷移金属ハロゲン化物が挙げられ、具体的には三塩化チタン、四塩化チタン等が挙げられる。有機金属化合物としては有機アルミニウム化合物が挙げられ、具体的にはトリアルキルアルミニウム、ハロゲン化アルキルアルミニウム等が挙げられる。（ｂ）としては、前記の遷移金属ハロゲン化物が挙げられ、担体としてはマグネシウム化合物、中でもハロゲン化マグネシウム等が挙げられ、電子供与体としては、エステル類、エーテル類等が挙げられる。これらの具体例としては、特公昭５８－１９３３４号公報、同４７－４１６７６号公報、同５６－１６１６７号公報、同５９－５２１６６号公報、特公平３－３８２８５号公報、特公平４－７５２４５号公報等に記載され

ている化合物が挙げられる。（ｃ）としては、特表平８－５１１０４４号公報、特開平６－１００５９７号公報、特開平６－２５３５０号公報、特開平６－１８４１７９号公報、特開平１－３４５８０９号公報、特開昭５８－１９３０９号公報、特開昭５８－１９３０６号公報、特開昭５８－１９３０７号公報、特開昭５８－１９３０８号公報、特開昭６１－１３０３１４公報、特開昭６３－１４２００５公報、特開平４－２６８３０８号公報，同５－３０６３０４号公報，同６－１００５７９号公報，同６－１５７６６１号公報，同７－１４９８１５号公報，同７－１８８３１８号公報，同７－２５８３２１号公報等に記載されている化合物が挙げられる。

本発明においては、中でも、シクロペンチル及びインデニル骨格を有する遷移金属化合物が好ましい。具体的には、下記の一般式（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される遷移金属化合物から選ばれたいずれかである遷移金属化合物が好ましい。



・・・（Ｉ）

〔式中、R^1～R^6は、それぞれ独立に水素原子，ハロゲン原子，炭素数１～２０の炭化水素基又は炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示し、R^3とR^4，R^4とR^5及びR^5とR^6のうちの少なくとも一組

はたがいに結合して環を形成してもよく、X^1及びX^2はそれぞれ独立に水素原子，ハロゲン原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を示し、Y^1は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基，炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－NR^7－、－PR^7－、－Ｐ（Ｏ）R^7－、－BR^7－又は－AlR^7－を示し、R^7は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示す。M^1はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕

前記一般式（Ｉ）において、R^3とR^4，R^4とR^5及びR^5とR^6のうちの少なくとも一組が環を形成した遷移金属化合物は、ＢＡＳＦ型錯体として知られている化合物である。

前記一般式（Ｉ）において、R^1～R^6のうちのハロゲン原子としては、塩素，臭素，フッ素，ヨウ素原子が挙げられる。炭素数１～２０の炭化水素基としては、例えばメチル基，エチル基，ｎ－プロピル基，イソプロピル基，ｎ－ブチル基，イソブチル基，ｔｅｒｔ－ブチル基，ｎ－ヘキシル基，ｎ－デシル基などのアルキル基、フェニル基，１－ナフチル基，２－ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられ、また炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基の水素原子の１個以上が適当なハロゲン原子で置換された基が挙げられる。このR^1～R^6は、たがいに同一であっても異なっていてもよく、また、隣接する基、すなわちR^3とR^4，R^4とR^5及びR^5とR^6のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成していることが必要である。このような環を形成したインデニル基としては、例えば４，５－ベンゾインデニル基，α－アセナフトインデニル基及びその炭素数１～１０のアルキル置換体などを

挙げることができる。

また、X^1及びX^2のうちハロゲン原子としては、塩素，臭素，フッ素，ヨウ素原子が挙げられ、炭素数１～２０の炭化水素基としては、例えばメチル基，エチル基，プロピル基，イソプロピル基，ｎ－ブチル基，ｔｅｒｔ－ブチル基，ｎ－ヘキシル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。X^1及びX^2はたがいに同一であっても異なってもよい。一方、Y^1は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、そのうちの炭素数１～２０の二価の炭化水素基としては、例えばメチレン基；ジメチルメチレン基；１，２－エチレン基；ジメチル－１，２－エチレン基；１，４－テトラメチレン基；１，２－シクロプロピレン基などのアルキレン基、ジフェニルメチレン基などのアリールアルキレン基などが挙げられ、炭素１～２０の二価のハロゲン含有炭化水素基としては、例えばクロロエチレン基，クロロメチレン基などが挙げられる。また、二価の珪素含有基としては、例えばメチルシリレン基，ジメチルシリレン基，ジエチルシリレン基，ジフェニルシリレン基，メチルフェニルシリレン基などが挙げられる。さらに、ゲルマニウム含有基，スズ含有基としては、上記珪素含有基において、珪素をゲルマニウム，スズに変換した基を挙げることができる。なお、Y^1で結合されている二つの配位子は通常同一であるが、場合により異なっていてもよい。

前記一般式（Ｉ）で表される遷移金属化合物としては、例えば、特開平６－１８４１７９号公報，特開平６－３４５８０９号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。具体例としては、ｒａｃ－ジメチルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－フェニルメチルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）

－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－エタンジイル－ビス－１－（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ブタンジイル－ビス－１－（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジメチルシランジイル－ビス－１－（４，５－ベンゾインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジメチルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－α－メチル－α－アセナフトインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－フェニルメチルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－α－アセナフトインデニル）－ジルコニウムジクロリドなどのベンゾインデニル型又はアセナフトインデニル型化合物、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものなどを挙げることができる。

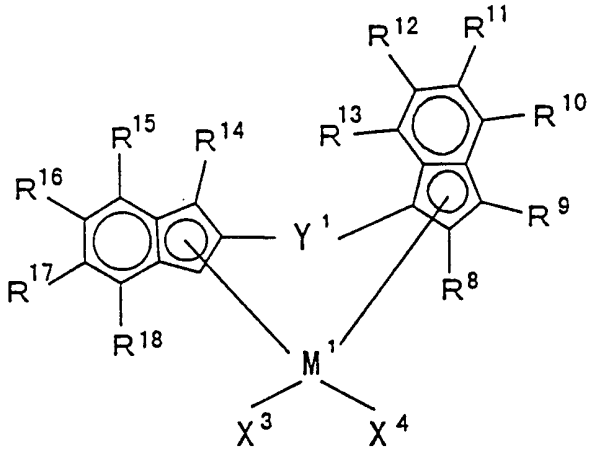
さらに、前記一般式（Ｉ）において、R^3とR^4，R^4とR^5及びR^5とR^6のいずれの組も環を形成していないインデニル骨格を有する遷移金属化合物又はそれに対応する４，５，６，７－テトラヒドロインデニル骨格を有する遷移金属化合物も用いることができる。この遷移金属化合物は、ヘキスト型錯体として知られている化合物である。この遷移金属化合物としては、例えば、特開平４－２６８３０８号公報，同５－３０６３０４号公報，同６－１００５７９号公報，同６－１５７６６１号公報，同７－１４９８１５号公報，同７－１８８３１８号公報，同７－２５８３２１号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。

具体例としては、ジメチルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－４－フェニルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ジメチルシランジイル－ビス－１－〔２－メチル－４－（１－ナフチル）インデニル〕－ジルコニウムジクロリド，ジメチルシランジイル－ビス－１－

（２－エチル－４－フェニルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ジメチルシランジイル－ビス－１－〔２－エチル－４－（１－ナフチル）インデニル〕ジルコニウムジクロリド，フェニルメチルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－４－フェニルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，フェニルメチルシランジイル－ビス－１－〔２－メチル－４－（１－ナフチル）インデニル〕－ジルコニウムジクロリド，フェニルメチルシランジイル－ビス－１－（２－エチル－４－フェニルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，フェニルメチルシランジイル－ビス－１－〔２－エチル－４－（１－ナフチル）インデニル〕－ジルコニウムジクロリドなどのアリール置換体、ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス－１－（２－メチル－４－エチルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス－１－（２－メチル－４－イソプロピルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス－１－（２－メチル－４－第三ブチルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－フェニルメチルシリレン－ビス－１－（２－メチル－４－イソプロピルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス－１－（２－エチル－４－メチルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス－１－（２，４－ジメチルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス－１－（２－メチル－４－エチルインデニル）－ジルコニウムジメチルなどの２，４－位置換体、ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス－１－（４，７－ジメチルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－１，２－エタンジイル－ビス－１－（２－メチル－４，７－ジメチルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス－１－（３，４，７－トリメチルインデニル）－ジルコニウムジク

ロリド，ｒａｃ－１，２－エタンジイル－ビス－１－（４，７－ジメチルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－１，２－ブタンジイル－ビス－１－（４，７－ジメチルインデニル）－ジルコニウムジクロリドなどの４，７－位，２，４，７－位又は３，４，７－位置換体，ジメチルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，フェニルメチルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジメチルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－１，２－エタンジイル－ビス－１－（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジフェニルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－フェニルメチルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジメチルシランジイル－ビス－１－（２，４，６－トリメチルインデニル）－ジルコニウムジクロリドなどの２，４，６－位置換体，ｒａｃ－ジメチルシランジイル－ビス－１－（２，５，６－トリメチルインデニル）－ジルコニウムジクロリドなどの２，５，６－位置換体、ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス－（２－メチル－４，５，６，７－テトラヒドロ－１－インデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－エチレン－ビス－（２－メチル－４，５，６，７－テトラヒドロ－１－インデニル）－ジルコニウムジクロリド，ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス－（２－メチル－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，ｒａｃ－エチレン－ビス（２－メチル－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，ｒａｃ－エチレン－ビス－（４，７－ジメチル－４，５，６，７－テトラヒドロ－１－インデニル）－ジルコニウムジクロリドなどの４，５，６，７－テトラヒドロインデニル化合物など、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものなどを挙げることができる。



・・・(II)

〔式中、R^{8}～R^{18}，X^{3}及びX^{4}は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示し、R^{10}とR^{11}及びR^{15}とR^{16}はたがいに結合して環を形成してもよい。X^{3}及びX^{4}は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示す。Y^{1}は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_{2}－、－NR^{7}－、－PR^{7}－、－Ｐ（Ｏ）Ｒ

^{7}－、－ＢＲ^{7}－又は－ＡｌＲ^{7}－を示し、Ｒ^{7}は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示す。Ｍ^{1}はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕

この遷移金属化合物は、単架橋型錯体である。

前記一般式（II）において、Ｒ^{8}～Ｒ^{18}，Ｘ^{3}及びＸ^{4}のうちのハロゲン原子としては、塩素，臭素，フッ素，ヨウ素原子が挙げられる。炭素数１～２０の炭化水素基としては、例えばメチル基，エチル基，ｎ－プロピル基，イソプロピル基，ｎ－ブチル基，イソブチル基，ｔｅｒｔ－ブチル基，ｎ－ヘキシル基，ｎ－デシル基などのアルキル基、フェニル基，１－ナフチル基，２－ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられ、また炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基としては、トリフルオロメチルなどの上記炭化水素基の水素原子の１個以上が適当なハロゲン原子で置換された基が挙げられる。珪素含有基としては、トリメチルシリル基，ジメチル（ｔ－ブチル）シリル基などが挙げられ、酸素含有基としては、メトキシ基，エトキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、チオール基，スルホン酸基などが挙げられ、窒素含有基としては、ジメチルアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、フェニルホスフィン基などが挙げられる。また、Ｒ^{10}とＲ^{11}及びＲ^{15}とＲ^{18}はたがいに結合してフルオレンなどの環を形成してもよい。Ｒ^{10}とＲ^{11}及びＲ^{15}とＲ^{18}の具体例としては、上記Ｒ^{8}～Ｒ^{18}等において挙げたものから水素原子を除く基が挙げられる。Ｒ^{11}，Ｒ^{16}としては、水素原子及び炭素数６以下のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。また、Ｒ^{10}，Ｒ^{13}，Ｒ^{15}及びＲ^{18}としては、炭素数６以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、

シクロヘキシル基がより好ましく、イソプロピル基がさらに好ましい。R^{11}，R^{12}，R^{14}，R^{16}及びR^{17}としては水素原子が好ましい。X^3，X^4としては、ハロゲン原子，メチル基，エチル基，プロピル基が好ましい。

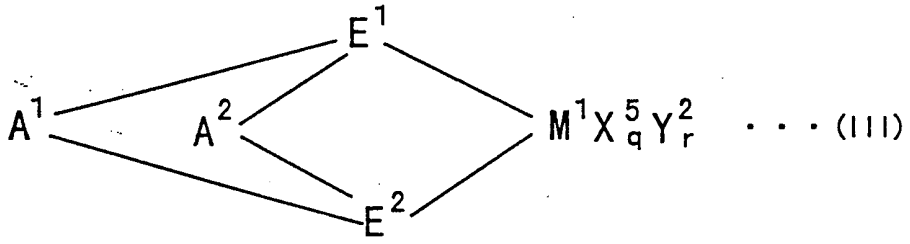
Y^1の具体例としては、メチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロヘキシリデン、1，2－シクロヘキシレン、ジメチルシリレン、テトラメチルジシリレン、ジメチルゲルミレン、メチルボリリデン（$CH_3-B=$）、メチルアルミリデン（$CH_3-Al=$）、フェニルホスフィリデン（Ph－P＝）、フェニルホスホリデン（PhPO＝）、1，2－フェニレン、ビニレン（－CH＝CH－）、ビニリデン（$CH_2=C=$）、メチルイミド、酸素（－O－）、硫黄（－S－）などがあり、これらの中でも、メチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデンが、本発明の目的達成の点で好ましい。

M^1はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示すが、特にハフニウムが好適である。

前記一般式（II）で表される遷移金属化合物の具体例としては、1，2－エタンジイル（1－（4，7－ジイソプロピルインデニル））（2－（4，7－ジイソプロピルインデニル）ハフニウムジクロリド、1，2－エタンジイル（9－フルオレニル）（2－（4，7－ジイソプロピルインデニル）ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン（1－（4，7－ジイソプロピルインデニル））（2－（4，7－ジイソプロピルインデニル）ハフニウムジクロリド、1，2－エタンジイル（1－（4，7－ジメチルインデニル））（2－（4，7－ジイソプロピルインデニル）ハフニウムジクロリド、1，2－エタンジイル（9－フルオレニル）（2－（4，7－ジメチルインデニル））ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン（1－（4，7－ジメチルインデニル））（2

－（４，７－ジイソプロピルインデニル）ハフニウムジクロリドなど、及びこれらの化合物におけるハフニウムをジルコニウム又はチタンに置換したものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

なお、前記一般式（II）で表される遷移金属化合物は、例えば本出願人が先に出願した特願平０９－２９６６１２号に記載された方法により製造することができる。



・・・(III)

〔式中、M^1はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示し、E^1及びE^2はそれぞれシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基，置換インデニル基，ヘテロシクロペンタジエニル基，置換ヘテロシクロペンタジエニル基，アミド基，ホスフィド基，炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A^1及びA^2を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっていてもよく、X^5はσ結合性の配位子を示し、X^5が複数ある場合、複数のX^5は同じでも異なっていてもよく、他のX^5，E^1，E^2又はY^2と架橋していてもよい。Y^2はルイス塩基を示し、Y^2が複数ある場合、複数のY^2は同じでも異なっていてもよく、他のY^2，E^1，E^2又はX^5と架橋していてもよく、A^1及びA^2は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－NR^7－、－Ｐ

R^7-、$-P(O)R^7-$、$-BR^7-$又は$-AlR^7-$を示し、R^7は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。ｑは１～５の整数で〔（M^1の原子価）－２〕を示し、ｒは０～３の整数を示す。〕

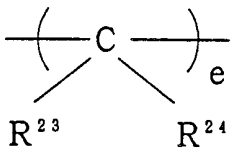
前記一般式(III)で表される遷移金属化合物（以下、二重架橋型錯体と称することがある。）において、M^1はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示すが、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。E^1及びE^2は上述のようにそれぞれ、シクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基，置換インデニル基，ヘテロシクロペンタジエニル基，置換ヘテロシクロペンタジエニル基，アミド基（$-N<$），ホスフィド基（$-P<$），炭化水素基〔$>CR-$，$>C<$〕及び珪素含有基〔$>SiR-$，$>Si<$〕（但し、Ｒは水素又は炭素数１～２０の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である）の中から選ばれた配位子を示し、A^1及びA^2を介して架橋構造を形成している。また、E^1及びE^2はたがいに同一でも異なっていてもよい。このE^1及びE^2としては、シクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

また、X^5で示されるσ結合性配位子の具体例としては、ハロゲン原子，炭素数１～２０の炭化水素基，炭素数１～２０のアルコキシ基，炭素数６～２０のアリールオキシ基，炭素数１～２０のアミド基，炭素数１～２０の珪素含有基，炭素数１～２０のホスフィド基，炭素数１～２０のスルフィド基，炭素数１～２０のアシル基などが挙げられる。このX^5が複数ある場合、複数のX^5は同じでも異なっていてもよく、他のX^5，E^1，E^2又はY^2と架橋していてもよい。

一方、Y^2で示されるルイス塩基の具体例としては、アミン類，エー

テル類，ホスフィン類，チオエーテル類などを挙げることができる。このＹ^{2}が複数ある場合、複数のＹ^{2}は同じでも異なっていてもよく、他のＹ^{2}やＥ^{1}，Ｅ^{2}又はＸ^{5}と架橋していてもよい。

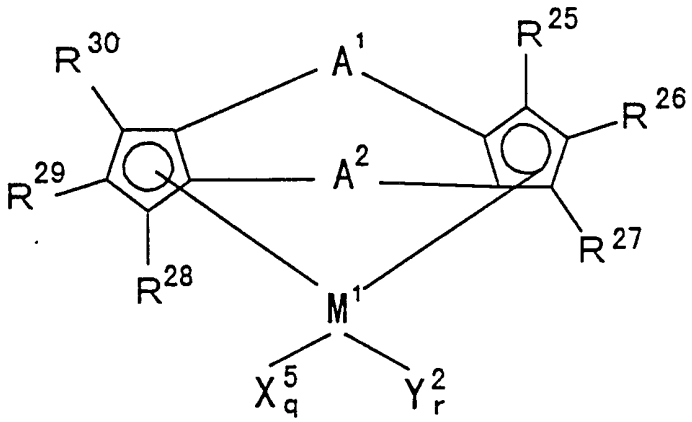
次に、Ａ^{1}及びＡ^{2}で示される架橋基のうち少なくとも一つは、炭素数１以上の炭化水素基からなる架橋基であることが好ましい。これらの架橋基としては、例えば一般式



（Ｒ^{23}及びＲ^{24}はそれぞれ水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。ｅは１～４の整数を示す。）

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基，エチレン基，エチリデン基，プロピリデン基，イソプロピリデン基，シクロヘキシリデン基，１，２－シクロヘキシレン基，ビニリデン基（CH_2＝Ｃ＝）などを挙げることができる。これらの中で、メチレン基，エチレン基及びイソプロピリデン基が好適である。このＡ^{1}及びＡ^{2}は、たがいに同一でも異なっていてもよい。

この一般式(III)で表される遷移金属化合物において、Ｅ^{1}及びＥ^{2}がシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基又は置換インデニル基である場合、Ａ^{1}及びＡ^{2}の架橋基の結合は、（１，１’）（２，２’）二重架橋型であってもよく、（１，２’）（２，１’）二重架橋型であってもよい。このような一般式(III)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(III－ａ)



・・・(III-a)

で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式(III－ａ）において、M^1，A^1，A^2，ｑ及びｒは上記と同じである。X^5はσ結合性の配位子を示し、X^5が複数ある場合、複数のX^5は同じでも異なっていてもよく、他のX^5又はY^2と架橋していてもよい。このX^5の具体例としては、一般式(III)のX^5の説明で例示したものと同じものを挙げることができる。Y^2はルイス塩基を示し、Y^2が複数ある場合、複数のY^2は同じでも異なっていてもよく、他のY^2又はX^5と架橋していてもよい。このY^2の具体例としては、一般式(III)のY^2の説明で例示したものと同じものを挙げることができる。R^{25}～R^{30}はそれぞれ水素原子，ハロゲン原子，炭素数１～２０の炭化水素基，炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、R^{25}～R^{30}はたがいに同一でも異なっていてもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子が（１，１’）（２，２’）二重架橋型及び（１，２’）（２，１’）二重架橋型のいずれであってもよい。

この一般式(III)で表される遷移金属化合物の具体例としては、（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－メチレン）（２，２’－メチレン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－メチレン）（２，１’－メチレン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－イソプロピリデン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－イソプロピリデン）（２，１’－イソプロピリデン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）－ビス（３－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）－ビス（３－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）－ビス（４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）－ビス（４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）－ビス（４－イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）－ビス（４－イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）－ビス（５，６－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）－ビス（５，６－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エ

チレン）（２，２’－エチレン）－ビス（４，７－ジイソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）－ビス（４，７－ジイソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）－ビス（４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）－ビス（４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）－ビス（３－メチル－４－イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）－ビス（３－メチル－４－イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）－ビス（５，６－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）－ビス（５，６－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－イソプロピリデン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－イソプロピリデン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－エチレン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－メチレン）（２，１’－エチレン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－メチレン）（２，２’－エチレン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－メチレン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－メチレン）（２，２’－イソプロピリデン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－メチレン）（２，１’－イソプロピリデン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’

－メチレン）－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－メチレン）（２，２’－メチレン）（３－メチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－イソプロピリデン）（３－メチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－プロピリデン）（２，２’－プロピリデン）（３－メチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－メチレン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－メチレン）（２，２’－エチレン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－エチレン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－イソプロピリデン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－メチレン）（２，２’－メチレン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－メチレン）（２，２’－イソプロピリデン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－イソプロピリデン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－メチレン）－ビス（３，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－エチレン）（２，２’－イソプロピリデン）－ビス（３，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－メチレン）（２，２’－メチレン）－ビス（３，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－メチレン）

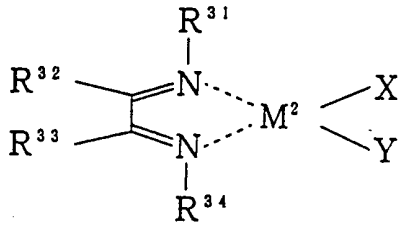
（２，２’－イソプロピリデン）－ビス（３，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－イソプロピリデン）－ビス（３，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－メチレン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－イソプロピリデン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－メチレン）（２，１’－メチレン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－メチレン）（２，１’－イソプロピリデン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－イソプロピリデン）（２，１’－イソプロピリデン）－ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－メチレン）－ビス（３，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－エチレン）（２，１’－イソプロピリデン）－ビス（３，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－メチレン）（２，１’－メチレン）－ビス（３，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－メチレン）（２，１’－イソプロピリデン）－ビス（３，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２’－イソプロピリデン）（２，１’－イソプロピリデン）－ビス（３，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。

本発明におけるオレフィン重合用触媒成分としては、遷移金属化合物

として、前記（Ｉ）成分（ＢＡＳＦ型錯体又はヘキスト型錯体），（ＩＩ）成分（単架橋型錯体）及び（ＩＩＩ）成分（二重架橋型錯体）をそれぞれ単独で用いてもよく、これらの遷移金属化合物を２種以上組み合わせて用いてもよい。

前記のオレフィン重合触媒用担体と前記（Ｉ）～（ＩＩＩ）の遷移金属化合物の接触は、窒素等の不活性気体中あるいはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の炭化水素中で行ってもよい。各成分の添加又は接触は、重合温度下で行うことができることはもちろん、－３０℃～使用溶媒の沸点、特に室温から使用溶媒の沸点の間で行うことが好ましい。

一方、周期律表第８～１０族の遷移金属化合物としては特に制限はなく、各種の遷移金属化合物が用いられるが、ジイミン化合物を配位子とするものが好ましく、このようなものとしては、例えば一般式（ＶＩＩ）



……（ＶＩＩ）

（式中、R^{31}及びR^{34}はそれぞれ独立に炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基又は全炭素数７～２０の環上に炭化水素基を有する芳香族基、R^{32}及びR^{33}はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を示し、R^{32}とR^{33}はたがいに結合して環を形成していてもよく、Ｘ及びＹはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基、M^2は周期律表第８ないし１０族の遷移金属を示す。）

で表される錯体化合物を挙げることができる。

上記一般式（ＶＩＩ）において、R^{31}及びR^{34}のうちの炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基としては、炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数３～２０のシクロアルキル基など、具体的にはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、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。また、全炭素数７～２０の環上に炭化水素基を有する芳香族基としては、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１～１０の直鎖状，分岐状又は環状のアルキル基が１個以上導入された基などが挙げられる。このR^{31}及びR^{34}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、特に２，６－ジイソプロピルフェニル基が好適である。R^{31}及びR^{34}は、たがいに同一であってもよく、異なっていてもよい。

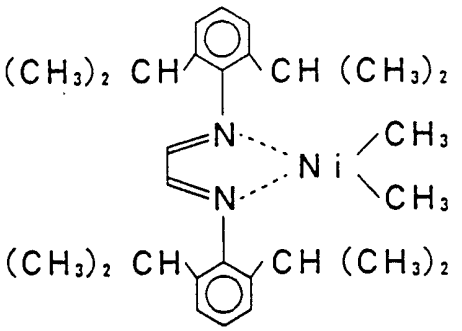
また、R^{32}及びR^{33}のうちの炭素数１～２０の炭化水素基としては、例えば炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基などが挙げられる。ここで、炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基としては、前記R^{31}及びR^{34}のうちの炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基の説明において例示したものと同じものを挙げることができる。また炭素数６～２０のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが挙げられ、炭素数７～２０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^{31}及びR^{34}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。

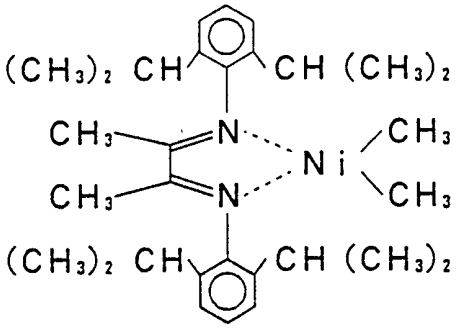
一方、X及びYのうちの炭素数1～20の炭化水素基としては、上記R^{32}及びR^{33}における炭素数1～20の炭化水素基について、説明したとおりである。このX及びYとしては、特にメチル基が好ましい。また、XとYは、たがいに同一であってもよく異なっていてもよい。

M^2の周期律表第8ないし10族の遷移金属としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ロジウム、ルテニウムなどが挙げられ、ニッケル、パラジウムが好ましい。

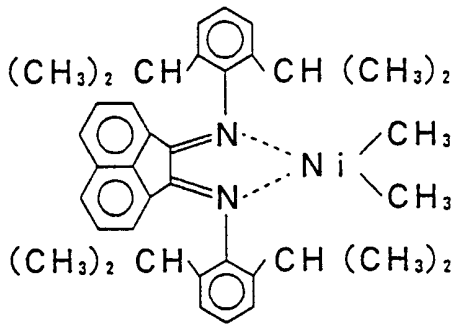
前記一般式（ＶＩＩ）で表される錯体化合物の例としては、下記の式〔1〕，〔2〕，〔3〕，〔4〕，〔5〕，〔6〕，〔7〕，〔8〕，〔9〕，〔10〕，〔11〕及び〔12〕で表される化合物などを挙げることができる。



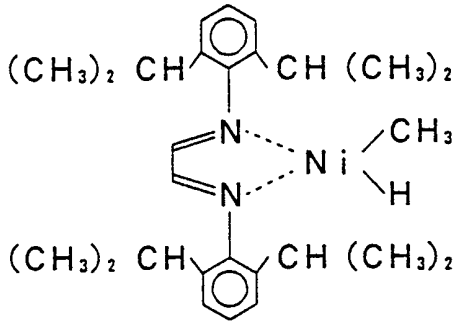
[1]



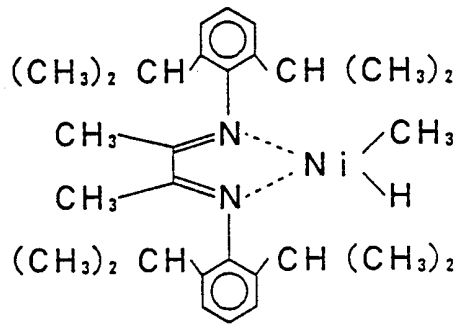
[2]



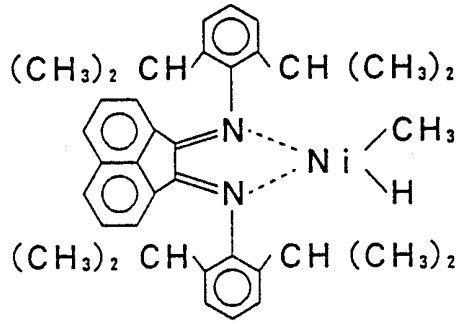
[3]



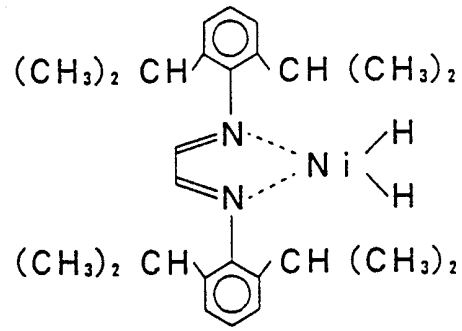
[4]



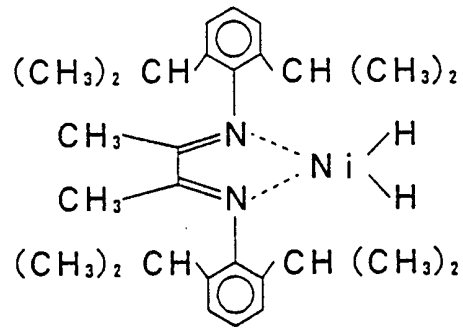
[5]



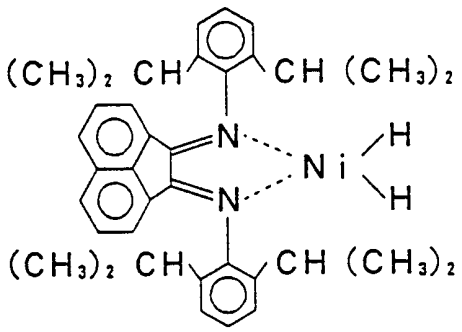
[6]



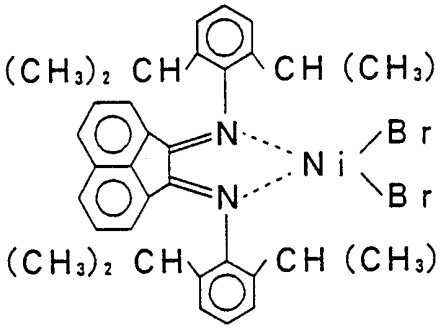
[7]



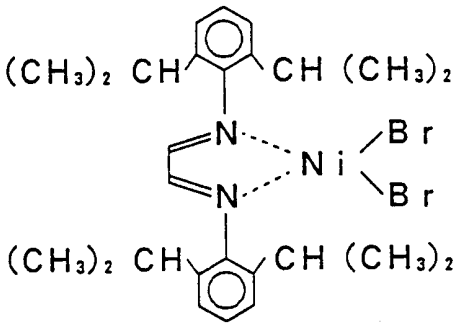
[8]


(CH3)2 CH
CH (CH3)2
N
Ni
H
H
N
(CH3)2 CH
CH (CH3)2

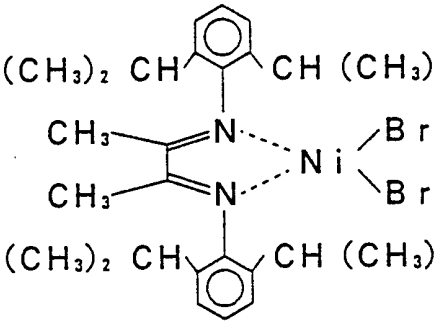
[9]


(CH3)2 CH
CH (CH3)
N
Ni
Br
Br
N
(CH3)2 CH
CH (CH3)

[10]


(CH3)2 CH
CH (CH3)2
N
Ni
Br
Br
N
(CH3)2 CH
CH (CH3)2

[11]


(CH3)2 CH
CH (CH3)
CH3
N
Ni
Br
Br
CH3
N
(CH3)2 CH
CH (CH3)

[12]

本発明においては、前記錯体化合物を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記のオレフィン重合触媒用担体と前記錯体化合物の接触は、窒素等の不活性気体中あるいはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の炭化水素中で行ってもよい。各成分の添加又は接触は、重合温度下で行うことができることはもちろん、－３０℃～使用溶媒の沸点、特に室温から使用溶媒の沸点の間で行うことが好ましい。

本発明においては、前記のオレフィン重合触媒用担体と前記錯体化合物を接触させる場合に、必要に応じて超音波を用いてオレフィン重合触媒成分を製造してもよい。超音波を用いることにより、担体と遷移金属化合物の接触効率が向上し、より一層触媒の活性が向上する。これは、遷移金属化合物と担体の反応がより深部においても行われるようになったためとと推定している。超音波の用いる方法に特に制限はなく、オレフィン重合触媒用担体に用いてもよく、錯体化合物に用いてもよい。あるいはオレフィン重合触媒用担体と錯体化合物の存在下に用いてもよい。また、超音波は一連の工程において二度以上用いてもよい。超音波の出力は１～１０００ｋＨｚの範囲で行えばよく、好ましくは１０～５００ｋＨｚである。

４．ポリオレフィンの製造方法

本発明のポリオレフィンの製造方法は、上述した重合用触媒と有機アルミニウム化合物を用いて、オレフィン類の単独重合、又はオレフィンと他のオレフィン類及び／又は他の単量体との共重合（つまり、異種のオレフィン類相互との共重合，オレフィン類と他の単量体との共重合、あるいは異種のオレフィン類相互と他の単量体との共重合）を好適に行うことができる。

有機アルミニウム化合物としては、前記一般式（ＩＶ）で表される鎖

状アルミノキサン、前記一般式（Ｖ）で表される環状アルミノキサン及び前記一般式（ＶＩ）で表されるアルキル基含有アルミニウム化合物が挙げられる。

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、トリイソプロピルアルミニウム、トリｎ－ブチルメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリｓｅｃ－ブチルメチルアルミニウム、トリｔｅｒｔ－ブチルメチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムヒドロオキシド、ジエチルアルミニウムヒドロオキシド等のハロゲン、アルコキシ基あるいは水酸基含有のアルキルアルミニウム化合物、ジメ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等の水素原子含有アルミニウム化合物、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等のアルミノキサン等が挙げられる。好ましくは、トリルキルアルミニウム化合物であり、なかでもトリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。

本発明においては、前記有機アルミニウム化合物を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

該オレフィン類については特に制限はないが、炭素数２～２０のα－オレフィンが好ましい。このα－オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、１－ブテン、３－メチル－１－ブテン、４－メチル－１－ブテン、４－フェニル－１－ブテン、１－ペンテン、３－メチ

ル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、３，３－ジメチル－１－ペンテン、３，４－ジメチル－１－ペンテン、４，４－ジメチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ヘキセン、５－メチル－１－ヘキセン、６－フェニル－１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセン、ビニルシクロヘキサン等のα－オレフィン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、２－フルオロプロペン、フルオロエチレン、１，１－ジフルオロエチレン、３－フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、３，４－ジクロロ－１－ブテン等のハロゲン置換α－オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、５－メチルノルボルネン、５－エチルノルボルネン、５－プロピルノルボルネン、５，６－ジメチルノルボルネン、５－ベンジルノルボルネン等の環状オレフィン類、スチレン系としては、スチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－エチルスチレン、ｐ－プロピルスチレン、ｐ－イソプロピルスチレン、ｐ－ブチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－フェニルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｏ－エチルスチレン、ｏ－プロピルスチレン、ｏ－イソプロピルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｍ－エチルスチレン、ｍ－イソプロピルスチレン、ｍ－ブチルスチレン、メシチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、２，５－ジメチルスチレン、３，５－ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、ｐ－メトキシスチレン、ｏ－メトキシスチレン、ｍ－メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、ｐ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｏ－クロロスチレン、ｐ－ブロモスチレン、ｍ－ブロモスチレン、ｏ－ブロモスチレン、ｐ－フルオロスチレン、ｍ－フルオロスチレン、ｏ－フルオロスチレン、ｏ－メチル－ｐ－フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、さらには

トリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。また、上述した他のオレフィン類についても、上記オレフィン類の中から適宜選定すればよい。

本発明においては、上記オレフィン類は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。二種以上のオレフィンの共重合を行う場合、上記オレフィン類を任意に組み合わせることができる。

また、本発明においては、上記オレフィン類と他の単量体とを共重合させてもよく、この際用いられる他の単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、１，４－ペンタジエン、１，５－ヘキサジエンなどの鎖状ジオレフィン類、ノルボルネン、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、２－ノルボルネンなどの多環状オレフィン類、ノルボルナジエン、５－エチリデンノルボルネン、５－ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ジオレフィン類、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和エステル類などを挙げることができる。

また、オレフィン類を重合させる方法については特に制限はなく、スラリー重合法，溶液重合法，気相重合法，塊状重合法，懸濁重合法など、任意の重合法を採用することができる。

重合溶媒を用いる場合には、その溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼン等の炭化水素類やハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、重合に用いるモノマーもその種類によっては使用することができる。

また、重合反応における触媒の使用量は、溶媒１リットル当たり、遷移金属触媒成分が、通常２～１００マイクロモル、好ましくは７～２

５マイクロモルの範囲になるように選ぶのが重合活性及び反応器効率の面から有利である。

重合条件については、圧力は、通常、常圧～２０００ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇの範囲が選択される。また、反応温度は、通常、－５０～２５０℃の範囲である。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択及び水素の導入などが挙げられる。

次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

〔実施例１〕

（１）アルミニウムオキシ化合物の調製

アルミニウムオキシ化合物としてメチルアルモキサンを用いて行った。メチルアルモキサンのトルエン溶液１．０リットル（１．５ｍｏｌ／ｌ，アルベマール社製、トリメチルアルミニウム１４．５重量％含有）を減圧下（１０ｍｍＨｇ）、６０℃で溶媒を留去し乾固した。この状態で、４時間保持した後、室温まで降温し、ドライアップしたメチルアルミノキサンを得た。このドライアップメチルアルミノキサンに脱水トルエンを添加し、再溶解させ、溶媒を留去する前の容積に戻し、^{1}Ｈ－ＮＭＲによりメチルアルミノキサン中のトリメチルアルミニウム定量した結果３．６重量％であった。また、ケイ光Ｘ線（ＩＣＰ）法により全アルミニウム量を測定した結果１．３２モル／リットルであった。その後、この溶液を、２昼夜静置し、不溶成分を沈降させた。この後、上澄み液をＧ５ガラス製フィルターで窒素気流下にてろ過して、上澄みの溶液を回収して、アルミニウムオキシ化合物としてメチルアルモキサン（ａ）を得た。ＩＣＰ法による濃度は１．０６であった。以上の測定により、有機アルミニウムは、１０．９重量％及び不溶成分は１７．３重量％除去された。

（２）オレフィン重合触媒用担体の調製

SiO_2（富士シリシア化学（株）製Ｐ－１０）２７．１ｇを２００℃、４．０時間，微量窒素気流下で減圧乾燥し、乾燥$SiO_2$２５．９ｇを得た。この乾燥SiO_2を、予めドライアイス／メタノールからなるバスで－７８℃に冷却した脱水トルエン４００ｍｌ中に投入し、撹拌した。撹拌しながら、この懸濁したトルエン液中に前記（１）で得たメチルアルモキサン（ａ）のトルエン溶液１４５．５ｍｌを２時間をかけて全量、滴下漏斗により滴下した。

次に、４．０時間撹拌した後、－７８℃から２０℃まで６．０時間で昇温し、さらにこの状態で４．０時間放置した。その後２０℃から８０℃まで１時間ｈｒで昇温し８０℃で４．０時間放置しシリカとメチルアルミノキサンの反応を完了させた。この懸濁液を８０℃でろ過し、得られた固形物を６０℃、４００ｍｌの脱水トルエンで２回、６０℃、４００ｍｌの脱水ｎ－ヘプタンで２回洗浄を実施した。洗浄後の固形物を６０℃、４．０時間、減圧乾燥しオレフィン重合触媒用担体としてSiO_2担持メチルアルミノキサン３３．６９ｇを得た。メチルアルミノキサンの担持率は$SiO_2$１ｇ当たり３０．１％であった。

得られたSiO_2担持メチルアルミノキサン全量に脱水ｎ－ヘプタンを加え、全容量を５００ｍｌとし、メチルアルミノキサン濃度０．２７ｍｏｌ／ｌの懸濁液を得た。

（３）触媒成分の調製

周期律表第４族遷移金属化合物として、ｒａｃ－Me_2Si(2-Ｍｅ－４－Ｐｈ Ｉｎｄ)$_2ZrCl_2$〔化学名：ジメチルシランジイル－ビス－１－（２－メチル－４－フェニルインデニル）－ジルコニウムジクロリド〕を用いて行った。前記（２）で得られたSiO_2担持メチルアルミノキサン２．０ｍｍｏｌ（７．４１ｍｌ）を５０ｍｌの乾燥窒素

置換容器に採取し、脱水トルエン２０ｍｌを加え、攪拌した。この懸濁液に、ｒａｃ－Me_2Si(2-Ｍｅ－４－ＰｈＩｎｄ）$_2ZrCl_2$のトルエン溶液（１０μｍｏｌ／ｍｌ）を０．２ｍｌ（２．０μｍｏｌ）を添加し、室温で０．５時間攪拌を継続した。その後、攪拌を停止し固体触媒成分を沈降させ、沈降した固体触媒成分が赤色であり、溶液は無色透明であることを確認した。デカンテーションにより溶液を除去した後、ｎ－ヘプタン２０mlを加え、SiO_2担持メタロセン触媒のスラリー溶液を得た。

（４）プロピレンの重合

攪拌装置付き１．４リットルステンレス製耐圧オートクレーブを８０℃に加熱し、十分減圧乾燥をした後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで降温した。次に、乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素ｎ－ヘプタン４００ミリリットルと、トリイソブチルアルミニウム（トルエン溶液）０．７ミリモルをオートクレーブに投入し、５００ｒｐｍで攪拌を開始し、５０℃まで５分で昇温した後、さらに５分間攪拌した。これに、前記（３）で調製したSiO_2担持メタロセン触媒を投入し６０℃まで昇温した後、プロピレンをゲージ圧７．０ｋｇ／cm^2で連続的に供給し１．５時間重合した。

反応終了後、少量のメタノールで触媒を失活し、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。反応混合物は多量のメタノールに投入して洗浄し、濾過乾燥した。その結果、ポリプロピレンは１８２．８ｇが得られ、触媒活性は６６８．１（ｋｇ／ｇ－Ｚｒ・ｈｒ）であり、ポリマー嵩密度（ｇ／ｃｃ）は、０．３９であった。

〔実施例２〕

実施例１の（２）オレフィン重合触媒用担体の調製において、SiO_2の乾燥温度を２００℃から１５０℃に変更した以外は実施例１と同様

に行った。その結果、メチルアルミノキサンの担持率は$SiO_2$1g当たり70.0%であった。また、ポリプロピレンは179.0gが得られ、触媒活性は654.2（kg／g－Zr・hr）であり、ポリマー嵩密度（g／cc）は、0.38であった。

〔実施例3〕

実施例1の（3）における周期律表第4族遷移金属化合物rac－Me_2Si(2-Me－4－PhInd)$_2ZrCl_2$（2.0μmol）の代わりに、周期律表第8～10族遷移金属化合物として、前記〔11〕式で示される化合物（4.0μmol）に変更した以外は実施例1と同様に行い、SiO_2担持メタロセン触媒のスラリー溶液（b）を得た。

次に、撹拌装置付き1.4リットルステンレス製耐圧オートクレーブを80℃に加熱し、十分減圧乾燥をした後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで降温した。次に、乾燥窒素気流下、脱水脱酸素トルエン400ミリリットルと、トリイソブチルアルミニウム（トルエン溶液）0.7ミリモルを投入し500rpmで撹拌を開始し、30℃まで5分で昇温した後、さらに5分間撹拌した。

これに、前記（b）の4.0μmolを投入し40℃まで昇温した後、エチレンをゲージ圧7.0kg／cm^2で連続的に供給し、1.0時間重合した。

反応終了後、少量のメタノールで触媒を失活し、未反応のエチレンを脱圧により除去した。反応混合物は多量のメタノールに投入して洗浄し、濾過乾燥した。その結果、ポリエチレンは21.3gが得られ、触媒活性は90.7（kg／g－Ni・hr）であり、ポリマー嵩密度（g／cc）は、0.37であった。

〔比較例1〕

実施例1の（1）において得られたメチルアルミノキサン（a）の代

わりに、不溶成分除去操作を行わないで得たメチルアルミノキサンを使用したこと以外は実施例１と同様に行った。得られたSiO_2担持メチルアルミノキサンの担持率はSiO_2重量当たり６９．７％であった。また、ポリプロピレンは２５．０ｇが得られ、触媒活性は９１．４（ｋｇ／ｇ－Ｚｒ・ｈｒ）であった。得られたポリマーのパウダー状態は粒子状ではなく、ヒゲ状や塊状であり担持触媒として期待される効果を全く示さなかった。

〔比較例２〕

実施例１の（１）において得られたメチルアルミノキサン（ａ）の代わりに、溶媒の留去操作及び不溶成分除去操作を行わないメチルアルミノキサンのトルエン溶液（１．５ｍｏｌ／ｌ，アルベマール社製）をそのまま使用したこと以外は実施例１と同様に行った。得られたSiO_2担持メチルアルミノキサンの担持率はSiO_2重量当たり７．５％であった。また、ポリプロピレンは１９．０ｇが得られ、触媒活性は６９．５（ｋｇ／ｇ－Ｚｒ・ｈｒ）であった。得られたポリマーのパウダー状態は一部塊状物が認められ、不良であった。

〔比較例３〕

実施例１の（１）において得られたメチルアルミノキサン（ａ）の代わりに、溶媒の留去操作及び不溶成分除去操作を行わないメチルアルミノキサンのトルエン溶液（１．５ｍｏｌ／ｌ，アルベマール社製）をそのまま使用したこと以外は実施例３と同様に行った。得られたSiO_2担持メチルアルミノキサンの担持率はSiO_2重量当たり７．５％であった。また、ポリエチレンは６．２ｇが得られ、触媒活性は２６．４（ｋｇ／ｇ－Ｚｒ・ｈｒ）であり、ポリマー嵩密度（ｇ／ｃｃ）は、０．１５であった。

産業上の利用可能性

本発明のアルミニウムオキシ化合物、オレフィン重合触媒用担体、オレフィン重合用触媒成分は、従来の遷移金属化合物担持型触媒に比べ触媒活性及び嵩密度を向上させることができ、バルク重合、気相重合、スラリー重合等に好適に使用することができる。

請 求 の 範 囲

1．有機アルミニウム化合物と水の反応により得られるアルミニウムオキシ化合物であって、炭化水素溶媒に可溶でありかつ^{1}Ｈ－ＮＭＲより測定した残留有機アルミニウム化合物が１０重量％以下であるアルミニウムオキシ化合物。

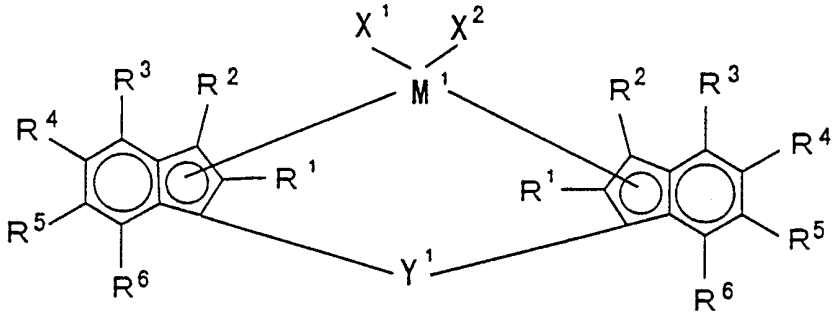
2．請求項１記載のアルミニウムオキシ化合物と周期律表第２～第４族又は第１２～第１４族から選ばれる少なくとも１種の元素を含む無機化合物からなるオレフィン重合触媒用担体。

3．無機化合物が酸化物である請求項２に記載のオレフィン重合触媒用担体。

4．請求項２又は３に記載のオレフィン重合触媒用担体と遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒成分。

5．遷移金属化合物が周期律表第４族又は第８～第１０族から選ばれる請求項４記載のオレフィン重合用触媒成分。

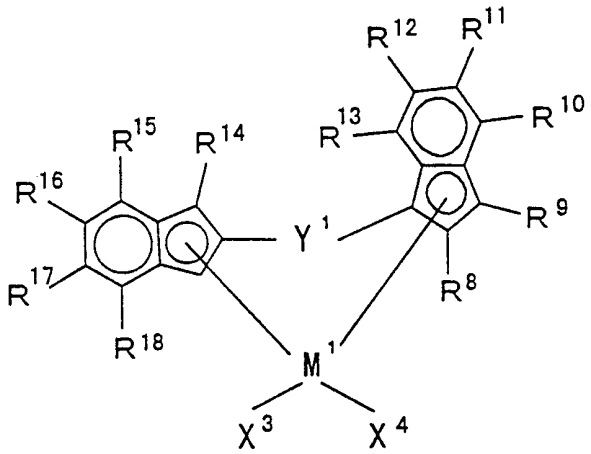
6．周期律表第４族の遷移金属化合物が下記の一般式（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される遷移金属化合物から選ばれたいずれかである請求項４又は５記載のオレフィン重合用触媒成分。



・・・（I）

〔式中、R^{1}～R^{6}は、それぞれ独立に水素原子，ハロゲン原子，炭素

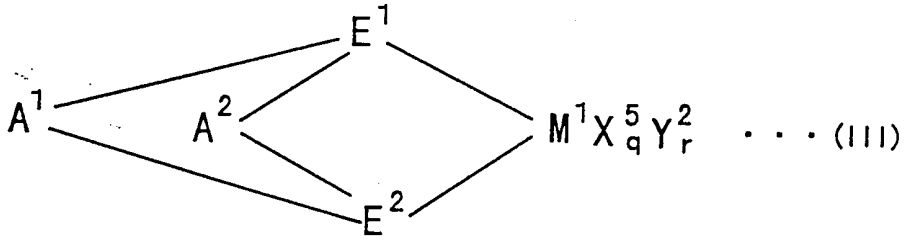
数１～２０の炭化水素基又は炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示し、R^3とR^4，R^4とR^5及びR^5とR^6のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成してもよく、X^1及びX^2はそれぞれ独立に水素原子，ハロゲン原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を示し、Y^1は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基，炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、$-SO_2-$、$-NR^7-$、$-PR^7-$、$-P(O)R^7-$、$-BR^7-$又は$-AlR^7-$を示し、R^7は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示す。M^1はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕



・・・(II)

〔式中、R^8～R^{18}，X^3及びX^4は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示し、R^{10}とR^{11}及びR^{15}とR^{16}はたがいに結合して環を形成してもよい。X^3及びX^4は、それぞれ独立にハロゲン原

子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示す。Y^1は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－NR^7－、－PR^7－、－Ｐ（Ｏ）R^7－、－BR^7－又は－AlR^7－を示し、R^7は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示す。M^1はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕



・・・(III)

〔式中、M^1はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示し、E^1及びE^2はそれぞれシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基，置換インデニル基，ヘテロシクロペンタジエニル基，置換ヘテロシクロペンタジエニル基，アミド基，ホスフィド基，炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A^1及びA^2を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっていてもよく、X^5はσ結合性の配位子を示し、X^5が複数ある場合、複数のX^5は同じでも異なっていてもよく、他のX^5，E^1，E^2又はY^2と架橋していてもよい。Y^2はルイス塩基を示し、Y^2が複数ある場合、複数のY^2は同じでも異なっていてもよく、他のY^2，E^1，E^2又はX^5と架橋していてもよく、A^1及びA^2は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２

０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－NR^7－、－PR^7－、－Ｐ（Ｏ）R^7－、－BR^7－又は－AlR^7－を示し、R^7は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。ｑは１～５の整数で〔（M^1の原子価）－２〕を示し、ｒは０～３の整数を示す。〕

７．周期律表第８～第１０族の遷移金属化合物が、ジイミン化合物を配位子とするものである請求項５記載のオレフィン重合用触媒成分。

８．請求項５～７のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒成分と有機アルミニウム化合物からなるオレフィン重合用触媒成分。

９．請求項４～８のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒成分の存在下、オレフィンを重合することを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/06871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C07F5/06, C08F4/02, C08F4/642, C08F4/70, C08L85/00 // C07F17/00

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] C07F5/06, C08F4/02, C08F4/642, C08F4/70, C08L85/00, C07F17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 322663, A2 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED), 05 July, 1989 (05.07.89) & JP, 1-240504, A & US, 4978730, A	1~9
X	EP, 383255, A2 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED), 22 August, 1990 (22.08.90) & JP, 3-2187, A & US, 4996338, A	1~9
X	JP, 7-74410, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 March, 1991 (29.03.91) (Family: none)	1~9

☐ 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
18 April, 2000 (18.04.00)	25 April, 2000 (25.04.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０６８７１

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　C07F5/06, C08F4/02, C08F4/642, C08F4/70, C08L85/00 // C07F17/00

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]　C07F5/06, C08F4/02, C08F4/642, C08F4/70, C08L85/00, C07F17/00

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

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）

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

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	EP, 322663, A2 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 5.7月.1989 (05.07.89) &JP, 1-240504, A &US, 4978730, A	1～9
X	EP, 383255, A2 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 22.8月.1990 (22.08.90) &JP, 3-2187, A &US, 4996338, A	1～9
X	JP, 7-74410, A (出光興産株式会社) 29.3月.1991 (29.03.91) (ファミリーなし)	1～9

☐ 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
１８．０４．００	25.04.00

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	本堂　裕司　印	４Ｈ	９０４９
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）