(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5587180号
(P5587180)
(45)発行日　平成26年9月10日(2014.9.10)　(24)登録日　平成26年8月1日(2014.8.1)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 4/654 (2006.01)　C08F 4/654
C08F 10/00 (2006.01)　C08F 10/00　５１０

請求項の数 13　(全 19 頁)

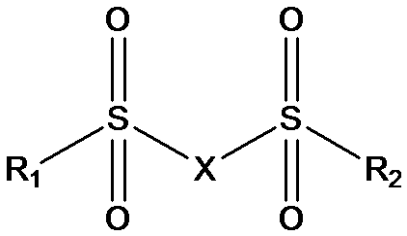
(21)出願番号　特願2010-511475 (P2010-511475)
(86)(22)出願日　平成20年5月15日(2008.5.15)
(65)公表番号　特表2010-529268 (P2010-529268A)
(43)公表日　平成22年8月26日(2010.8.26)
(86)国際出願番号　PCT/CN2008/000943
(87)国際公開番号　WO2008/151504
(87)国際公開日　平成20年12月18日(2008.12.18)
審査請求日　平成23年3月17日(2011.3.17)
(31)優先権主張番号　200710118854.X
(32)優先日　平成19年6月13日(2007.6.13)
(33)優先権主張国　中国(CN)

(73)特許権者　509340296
ペトロチャイナ　カンパニー　リミテッド
ＰＥＴＲＯＣＨＩＮＡ　ＣＯＭＰＡＮＹ　ＬＩＭＩＴＥＤ
中華人民共和国　１００００１１　北京市東城区安徳路１６号州際大厦
(74)代理人　100137095
弁理士　江部　武史
(74)代理人　100091627
弁理士　朝比　一夫
(72)発明者　イー，　ジャンジュン
中華人民共和国　１０００８３　北京市学院路１８号２－３０８

最終頁に続く

(54)【発明の名称】オレフィン重合触媒、その調製方法およびその使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（１）活性マグネシウムハロゲン化物と、（２）これに担持された少なくとも１つのチタン－ハロゲン結合を含むチタン化合物と、（３）次の式（Ｉ）を有する１以上のスルホニル基含有化合物からなる群より選択される電子供与体とを含む固体触媒と、助触媒とを含むことを特徴とするオレフィン重合触媒。
【化１】



式（Ｉ）

（ただし、Ｘは、単環状基、多環状基またはヘテロ原子含有環状基である置換基で置換された（２置換の）１４族に属する元素、（１置換の）１５族に属する元素もしくは１６族に属する元素、または、脂肪族直鎖状基からなる群より選択され、R_1およびR_2は、同一であっても異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、（置換された）アルキル

基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基もしくはアルキルアリール基、または、ヘテロ原子含有環状基からなる群より選択される。）

【請求項２】

式（Ｉ）の前記スルホニル基含有化合物において、Ｘは、Ｃ（Ｒ$_3$）（Ｒ$_4$）、Ｓｉ（Ｒ$_3$）（Ｒ$_4$）、Ｓｎ（Ｒ$_3$）（Ｒ$_4$）、Ｐｂ（Ｒ$_3$）（Ｒ$_4$）、Ｎ（Ｒ$_5$）、Ｐ（Ｒ$_6$）、Ａｓ（Ｒ$_6$）、酸素原子（Ｏ）、硫黄原子（Ｓ）、セレン原子（Ｓｅ）、テルル原子（Ｔｅ）からなる群より選択され、Ｒ$_3$およびＲ$_4$は、同一であっても異なっていてもよく、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$およびＲ$_6$は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、（置換された）アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルキルアリール基、アルキルアルケニル基、アルケニルアルキル基、アルキルアルキニル基、ヘテロ原子含有環状基あるいはアシル基からなる群より選択され、また、Ｒ$_3$およびＲ$_4$は、炭素原子とともにシクロアルキル基またはシクロアルケニル基を構成し得る請求項１に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項３】

前記スルホニル基含有化合物は、ジスルホニルアルカン、ジスルホニルアルケン、ジスルホニル環状炭化水素、ジスルホニルシラン、ジスルホニル環状シラン、ジスルホニルジヒドロキシ錫、ジスルホニルジヒドロキシ鉛およびそれらのヘテロ原子含有誘導体、ジスルホニルアミン、ジスルホニルホスフィニデン、ジスルホニル砒素およびそれらのヘテロ原子含有誘導体、（置換された）スルホン酸無水物およびその硫黄またはセレン誘導体から選択される請求項１に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項４】

前記スルホニル基含有化合物は、［ジ（トリフルオロメチルスルホニル）メチル］ベンゼン、１，１－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）－エタン、［クロロ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチルスルホニル］－トリフルオロ－メタン、［ブロモ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチルスルホニル］－トリフルオロ－メタン、ジクロロ－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メタン、ジブロモ－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メタン、２－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－１Ｈ－アゾール、４－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－モルホリン、２－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－１Ｈ－インドール、トリフルオロ－［メトキシル－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチルスルホニル］－メタン、１－クロロ－１，１－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）－エタン、１－ブロモ－１，１－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）－エタン、４，４－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－１－ブテン、２，３－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－１－プロパノール、１，１－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ペンタン、４－ブロモ－４，４－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－１－ブテン、３－ブロモ－５－クロロ－１，１－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ペンタン、３－ブロモ－１，１－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ノナン、［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）］－エチル－ベンゼン、３－ブロモ－５，５－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ペンタン酸、１，１－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－プロピレン、２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニルアミン、［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－ジメチル－アミン、［３，３－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－アリル］－ベンゼン、１－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－ナフタレン、４－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－２－エトキシ－フェノール、１－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－４－ニトロ－ベンゼン、（２，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－ビニル）－ベンゼン、７，７－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－バイサイクリック［４，１，０］－ヘプタン、１－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチル］－４－メチル－ベンゼン、ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ケテン、１－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチレン］－ピリミジン、［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチレン］－トリフェニル－λ^5－リ

ン、１－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチル］－４－フルオロ－ベンゼン、ジフルオロ－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メタン、３，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－シクロプロパンカルボン酸エチルエステル、トリフルオロ－（フルオロ－トリフルオロメチルスルホニル－スルホニルメチル）－メタン、１－（ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メチル）－２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニル、｛４－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－フェニル｝－ジエチル－アミン、｛４－［４，４－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ブチル－１，３－ジエチル］－フェニル｝－ジメチル－アミン、２－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－エチル］－マロン酸、２－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－エチル］－３－オキソ－酪酸エチル、２－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－エチル］－２－ブロモ－マロン酸ジエチル、１，１，３，３－テトラ－（トリフルオロメチルスルホニル）－プロパン、１，１，２，２－テトラ－（トリフルオロメチルスルホニル）－エタン、トリフルオロ－［メトキシル－（トリフルオロメチルスルホニル）－メシル］－メタン、［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メシル］－トリフルオロ－メタン、ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル－ケトン、２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－マロン酸エチル、［（ジメチル－λ^{4}－サルファ－アルケニル）－（トリフルオロメチルスルホニル）－メシル］－トリフルオロ－メタン、１，１－ジ－エチルサルファ－２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－エチレン、１－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチル］－４－ヨード－ベンゼン、１－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチル］－４－フルオロ－ベンゼン、Ｎ－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチレン］－Ｎ’－（４－ニトロ－ベンゼン）－ヒドラジン、２，２－ジ－（イソプロピルアミン）－１，１－（トリフルオロメチルスルホニル）－エチレン、１－（２，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－シクロプロピル）－ケトン、１－（２，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－ビニル）－４－メチル－ベンゼン、３，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－シクロプロピルカルボン酸エチルエステル、（１－ｐ－トリル－２，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－エチル）－リン酸ジメチル、１－（ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メシル）－４－クロロ－ベンゼン、（１－メチル－２，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－ビニル）－フェニル－アミン、１－（ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メチル）－４－テトラ－ブチル－２，３，５，６－テトラフルオロ－ベンゼン、１－（ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メチル）－４－テトラ－ブチル－２，３，５，６－テトラフルオロ－ビフェニル、トリメチル－（ペンタフルオロ－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メチル）－シラン、フルオロ－トリ－トリフルオロメチルスルホニル－メタン、１－（ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メチル）－２，３，５，６－テトラフルオロ－４－ヘキシロキシ－ベンゼン、Ｎ－フェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－２，６－ジイソプロピルフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（４－メトキシフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（３－クロロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（２－フルオロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－イソブチル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（２－メトキシエチル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－エチル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－ベンジル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－シクロヘキシル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（２－フェニルエチル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－チエニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－シクロヘキシル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（２－フェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（４－フルオロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（３－メチルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（４－メチルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（４－カルボキシルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（３－カルボキシルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミ

ン、ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－フルオロ－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（２－ピリジン）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（５－クロロ－２－ピリジル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－トリメチルシリル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－イソプロピル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、ホスフィン－フェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル)ホスフィニデン、トリフルオロメチルスルホン酸無水物からなる群より選択される請求項１に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項５】

前記チタン化合物（２）は、チタンハロゲン化物およびハロゲン化チタンアルコキシドからなる群より選択される請求項１に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項６】

前記チタン化合物（２）は、四塩化チタンである請求項１に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項７】

前記活性マグネシウムハロゲン化物（１）の前駆体は、ＲＭｇＸ、MgR_2、$MgCl_2$・ｍＲＯＨ、$Mg(OR)_2$、$X_nMg(OR)_{2-n}$、または、マグネシウムハロゲン化物とチタンアルコラートとの混合物からなる群より選択される（ただし、ｍは、１～３であり、０＜ｎ＜２、Ｘは、ハロゲン原子であり、Ｒは、C_1～C_{20}の炭化水素基である）請求項１に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項８】

請求項１に記載のオレフィン重合触媒を調製する方法であって、

（ｉ）塩化マグネシウム前駆体によって生成された前記活性マグネシウムハロゲン化物（１）を分散剤に溶解または溶融して、溶液を得る工程と、

（ｉｉ）非イオン性界面活性剤を前記溶液に添加して、前記活性マグネシウムハロゲン化物を有機乳化媒質液に乳化し、前記活性マグネシウムハロゲン化物を１０００～３５００ｒｐｍでの機械的な攪拌下に０．５～３時間で分散させて、乳化液を得る工程と、

（ｉｉｉ）前記乳化液に沈澱剤を添加することにより、前記活性マグネシウムハロゲン化物を沈殿させ、ろ過および乾燥して、前記活性マグネシウムハロゲン化物の固体粒子を得る工程と、

（ｉｖ）まず、アルキルアルミニウムで前記活性マグネシウムハロゲン化物の固体粒子を、４０～８０℃で０．５～３時間処理し、前記電子供与体（３）を添加して、第１の混合物を得た後、前記第１の混合物を前記チタン化合物（２）の有機溶液で何回か処理して、第２の混合物を得、該第２の混合物をろ過、洗浄および乾燥して、前記固体触媒を得る工程と、

（ｖ）前記固体触媒と、前記助触媒とを混合する工程とを含み、

前記分散剤は、１５０℃未満の沸点を有するアルカンであり、

前記非イオン性界面活性剤は、０～９の親水－親油バランス値（ＨＬＢ）を有し、

前記有機乳化媒質液は、重炭化水素からなる群より選択され、

前記沈殿剤は、$SiCl_XR_{4-X}$（ただし、１≦Ｘ≦４、Ｒは、１～４個の炭素原子を含有する飽和炭化水素である。）の式を有する塩化珪素誘導体であり、

前記チタン化合物（２）の有機溶液に用いられる有機溶媒は、ハロゲン化炭化水素であり、

前記チタン化合物（２）の有機溶液は、０．１～１０ｍｏｌ／Ｌの濃度を有し、前記固体粒子と何回か処理（少なくとも１回の処理温度は、－４０～０℃の範囲であり、他の回では、７０～１００℃の範囲である。）するのに用いられ、前記チタン化合物は、Ｔｉ／Ｍｇモル比で１～１００の総量を有し、

Ｍｇに対する前記電子供与体のモル比は、０．１～２であることを特徴とするオレフィン重合触媒を調製する方法。

【請求項９】

請求項１に記載のオレフィン重合触媒を調製する方法であって、

（ｉ）球状の塩化マグネシウムアルコラートの粒子を四塩化チタンの溶液に添加し、－４０～０℃の温度で０．１～３時間反応させる工程と、
（ｉｉ）温度を４０～１００℃まで徐々に上昇させ、内部電子供与体を添加し、０．５～３時間反応させる工程と、
（ｉｉｉ）前記チタン化合物（２）を８０～１４０℃の温度で添加し、０．５～３時間反応させ、ろ過し、必要に応じて、当該工程（ｉｉｉ）を１～３回繰り返す工程と、
（ｉｖ）洗浄および乾燥して、球状の固体触媒を得る工程と、
（ｖ）前記固体触媒と、前記助触媒とを混合する工程とを含み、
前記球状の塩化マグネシウムアルコラートおよび前記チタン化合物（２）を何回か反応（少なくとも１回の反応温度は、－４０～０℃の範囲であり、他の回では、８０～１４０℃の範囲である。）させ、前記チタン化合物は、Ｔｉ／Ｍｇモル比で１～２００の総量を有し、前記電子供与体は、請求項８と同様であることを特徴とするオレフィン重合触媒を調製する方法。
【請求項１０】
請求項１に記載のオレフィン重合触媒と、外部電子供与体とを含むオレフィン重合を触媒するための固体触媒系あって、
前記助触媒は、$AlR_nX_{(3-n)}$の式を有するアルキルアルミニウム化合物（ただし、Ｒは、１～２０個の炭素原子を含有するアルキル基、アラルキル基またはアリール基であり、Ｘは、ハロゲン原子であり、ｎは、０≦ｎ≦３の整数である。）であり、
前記外部電子供与体は、$R_nSi(OR_1)_{4-n}$の式を有するシラン化合物（ただし、Ｒは、C_1～C_{10}のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基であり、R_1は、１～４個の炭素原子を有するアルキル基であり、ｎは、０≦ｎ≦３の整数である。）からなる群より選択され、
前記助触媒中のアルミニウムに対する前記固体触媒系中のチタンのモル比は、１：１～１：２０００であり、
前記固体触媒系に対する前記外部電子供与体のモル比は、Ｓｉ／Ｔｉモル比で、１～１００であることを特徴とするオレフィン重合を触媒するための固体触媒系。
【請求項１１】
前記助触媒は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、一水素ジエチルアルミニウム、一水素ジイソブチルアルミニウム、アルミニウムジエチル一塩化物、ジイソブチルアルミニウム一塩化物またはエチルアルミニウム二塩化物である請求項１０に記載のオレフィン重合を触媒するための固体触媒系。
【請求項１２】
前記外部電子供与体は、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランまたはジフェニルジメトキシシランである請求項１０に記載のオレフィン重合を触媒するための固体触媒系。
【請求項１３】
請求項１０に記載のオレフィン重合を触媒するための固体触媒系の存在下で、オレフィンを重合する工程を含むことを特徴とするオレフィン重合方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、オレフィン重合触媒、その調製方法、および、オレフィン重合を触媒する際のその使用に関する。
【背景技術】
【０００２】
高性能ポリオレフィン樹脂の開発は、オレフィン重合触媒のさらなる改良にかかっている。ＵＳＰ４，２９８，７１８（特許文献１）およびＵＳＰ４，４９５，３３８（特許文献２）は、チーグラー－ナッタ触媒の担持体として、初めて、活性マグネシウムハロゲン

化物を使用した文献である。これらの文献では、前記担持体と四塩化チタンとの反応によって生成された触媒が、プロピレン重合において高い活性を示すが、立体選択性が低いことが示されている。引き続き、研究者は、触媒の性能を改善すべく、努力している。

【０００３】

ＧＢ２，１１１，０６６（特許文献３）には、高アイソタクチック性ポリプロピレンが、オレフィン重合の際に、固体チタン触媒に、電子供与体（アルコキシルシリコン化合物）を添加することにより得られることが開示されている。この固体チタン触媒は、他の電子供与体（例えば、フタル酸塩）を添加しつつ、マグネシウム化合物の炭化水素溶液を、液状のチタン化合物に接触させることにより生成される。

【０００４】

ＥＰ０３６１，４９４（特許文献４）には、活性マグネシウムハロゲン化物と、これに担持されたチタン－ハロゲン化物結合を少なくとも１つ有するチタン化合物と、電子供与体化合物として、１，３－ジエーテルを用いて得られた触媒のような有機ジまたはポリエーテルを含む固体触媒が開示されている。重合の際、かかる触媒系は、外部電子供与体の添加、および、より高い活性を必要とせず、高アイソタクチック性ポリプロピレンを得ることができる。

【０００５】

ＣＮ１，１４３，６５１Ａ（特許文献５）では、かかる触媒の内部電子供与体、および／または、外部電子供与体をさらに改良している。この触媒では、１，３－ジエーテルの２位の炭素原子を用いて、２または３個の不飽和結合を含む有機基とともに、特定の単環状または多環状構造、すなわち、環状ポリエン－１，３－ジエーテルを生成している。かかる触媒において、活性および立体選択性は、改善されている。

【０００６】

ＣＮ１，３０６，５４４（特許文献６）には、コハク酸塩を内部電子供与体として用いて、触媒を調製することが記載されている。この触媒は、ポリプロピレン重合を触媒する際に、より高い活性と立体選択性とを示すとともに、より広範な分子量分布（ＭＷＤ）を有するポリプロピレンを生成する。

【０００７】

上記の代表的な触媒重合系において示されるように、電子供与体は、触媒の活性および立体選択性や、ポリマーの性能に対して種々の影響を及ぼし、ポリプロピレンの立体規則性に対して重要な役割を果たす。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】米国特許第４，２９８，７１８号明細書
【特許文献２】米国特許第４，４９５，３３８号明細書
【特許文献３】英国特許第２，１１１，０６６号明細書
【特許文献４】欧州特許第０３６１，４９４号明細書
【特許文献５】中国特許出願公開１，１４３，６５１号明細書
【特許文献６】中国特許第１，３０６，５４４号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

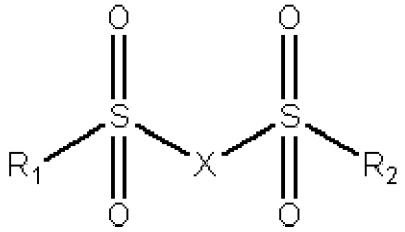
したがって、ポリオレフィン触媒の開発とは、既存の電子供与体を最適化すること、および、新規な電子供与体を開発することにある。

【００１０】

現在報告されている多くの電子供与体は、カルボキシルエーテル、エーテル、有機リン、アミン、シリコン化合物等の、リン原子（Ｐ）、窒素原子（Ｎ）および酸素原子（Ｏ）を含有する化合物である。これらは、モノエステル、ジエステル（コハク酸塩、アルコールエステルを含む）およびジエーテル等のいくつかの主要なカテゴリーに属する。

【００１１】
研究を通して、電子供与体として用いられるスルホニル基含有化合物が、チタン化合物およびマグネシウム化合物に対して、特定の高い反応性を有し、結果として得られる触媒がオレフィン重合を触媒する際に、より高い活性と立体選択性とを示すことを見い出した。

【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明の目的は、（１）活性マグネシウムハロゲン化物と、（２）これに担持された少なくとも１つのチタン（Ｔｉ）－ハロゲン化物結合を含むチタン化合物と、（３）次の式を有する１以上のスルホニル基含有化合物からなる群より選択される電子供与体とを含む、オレフィン重合において使用するための固体触媒を提供することにある。
【００１３】
【化１】



式（Ｉ）

【００１４】
ただし、Ｘは、有機鎖状基、単環状基、多環状基またはヘテロ原子含有環状基である置換基で置換された（２置換の）１４族に属する元素、（１置換の）１５族に属する元素もしくは１６族に属する元素、または、脂肪族直鎖状基からなる群より選択され、R_1およびR_2は、同一であっても異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、（置換された）アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基もしくはアルキルアリール基、または、ヘテロ原子含有環状基からなる群より選択される。
【００１５】
かかる触媒の調製方法は、マグネシウムハロゲン化物（１）またはその前駆体の１種と、チタン化合物（２）および電子供与体化合物（３）とを反応させる工程を含む。ここで、電子供与体化合物（３）は、マグネシウムハロゲン化物と、チタン化合物またはハロゲン化された化合物との反応前または反応中に添加され、かつ、何回か添加され得る。
【００１６】
特に、前記触媒は、式（Ｉ）のスルホニル基含有化合物を含む。ここで、Ｘは、Ｃ（R_3）（R_4）、Ｓｉ（R_3）（R_4）、Ｓｎ（R_3）（R_4）、Ｐｂ（R_3）（R_4）、Ｎ（R_5）、Ｐ（R_6）、Ａｓ（R_6）、酸素原子（Ｏ）、硫黄原子（Ｓ）、セレン原子（Ｓｅ）、テルル原子（Ｔｅ）からなる群より選択され得る。R_3およびR_4は、同一であっても異なっていてもよく、R_3、R_4、R_5およびR_6は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、（置換された）アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルキルアリール基、アルキルアルケニル基、アルケニルアルキル基、アルキルアルキニル基、ヘテロ原子含有環状基あるいはアシル基からなる群より選択され得る。また、R_3およびR_4は、炭素原子（Ｃ）とともにシクロアルキル基またはシクロアルケニル基を構成し得る。
【００１７】
スルホニル基含有化合物は、好ましくは、ジスルホニルアルカン、ジスルホニルアルケン、ジスルホニル環状炭化水素、ジスルホニルシラン、ジスルホニル環状シラン、ジスルホニルジヒドロキシ錫、ジスルホニルジヒドロキシ鉛およびそれらのヘテロ原子含有誘導体、ジスルホニルアミン、ジスルホニルホスフィニデン、ジスルホニル砒素およびそれらのヘテロ原子含有誘導体、（置換された）スルホン酸無水物およびその硫黄またはセレン

誘導体である。スルホニル基含有化合物としては、次のようなものが挙げられる。

【００１８】

スルホニル基含有化合物の式（Ｉ）において、ＸがＣＲ$_3$Ｒ$_4$であり、Ｒ$_1$およびＲ$_2$の双方がＣＦ$_3$である場合、本発明のスルホニル基含有化合物は、好ましくは、ジ（トリフルオロメチルスルホニル）メタン、［ジ（トリフルオロメチルスルホニル）メチル］ベンゼン、１，１－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）－エタン、［クロロ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチルスルホニル］－トリフルオロ－メタン、［ブロモ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチルスルホニル］－トリフルオロ－メタン、ジクロロ－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メタン、ジブロモ－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メタン、クロロ－ブロモ－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メタン、２－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－１Ｈ－アゾール、４－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－モルホリン、２－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－１Ｈ－インドール、トリフルオロ－［メトキシル－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチルスルホニル］－メタン、１－クロロ－１，１－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）－エタン、１－ブロモ－１，１－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）－エタン、４，４－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－１－ブテン、２，３－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－１－プロパノール、１，１－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ペンタン、４－ブロモ－４，４－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－１－ブテン、３－ブロモ－５－クロロ－１，１－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ペンタン、３－ブロモ－１，１－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ノナン、［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）］－エチル－ベンゼン、３－ブロモ－５，５－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ペンタン酸、１，１－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－プロピレン、２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニルアミン、［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－ジメチル－アミン、［３，３－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－アリル］－ベンゼン、１－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－ナフタレン、４－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－２－エトキシ－フェノール、１－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－４－ニトロ－ベンゼン、（２，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－ビニル）－ベンゼン、７，７－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－バイサイクリック［４，１，０］－ヘプタン、１－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチル］－４－メチル－ベンゼン、ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ケテン、１－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチレン］－ピリミジン、［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチレン］－トリフェニル－λ^5－リン、１－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチル］－４－フルオロ－ベンゼン、ジフルオロ－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メタン、３，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－シクロプロパンカルボン酸エチルエステル、トリフルオロ－（フルオロ－トリフルオロメチルスルホニル－スルホニルメチル）－メタン、１－（ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メチル）－２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニル、｛４－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル］－フェニル｝－ジエチル－アミン、｛４－［４，４－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ブチル－１，３－ジエチル］－フェニル｝－ジメチル－アミン、２－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－エチル］－マロン酸、２－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－エチル］－３－オキソ－酪酸エチル、２－［２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－エチル］－２－ブロモ－マロン酸ジエチル、１，１，３，３－テトラ－（トリフルオロメチルスルホニル）－プロパン、１，１，２，２－テトラ－（トリフルオロメチルスルホニル）－エタン、トリフルオロ－［メトキシル－（トリフルオロメチルスルホニル）－メシル］－メタン、［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メシル］－トリフルオロ－メタン、ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－ビニル－ケトン、２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－マロン酸エチル、［（ジメチル－λ^4－サルファ－アルケニル）－（

トリフルオロメチルスルホニル）－メシル］－トリフルオロ－メタン、１，１－ジ－エチルサルファ－２，２－ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－エチレン、１－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチル］－４－ヨード－ベンゼン、１－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチル］－４－フルオロ－ベンゼン、Ｎ－［ジ－（トリフルオロメチルスルホニル）－メチレン］－Ｎ’－（４－ニトロ－ベンゼン）－ヒドラジン、２，２－ジ－（イソプロピルアミン）－１，１－（トリフルオロメチルスルホニル）－エチレン、１－（２，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－シクロプロピル）－ケトン、１－（２，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－ビニル）－４－メチル－ベンゼン、３，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－シクロプロピルカルボン酸エチルエステル、（１－ｐ－トリル－２，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－エチル）－リン酸ジメチル、１－（ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メシル）－４－クロロ－ベンゼン、（１－メチル－２，２－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－ビニル）－フェニル－アミン、１－（ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メチル）－４－テトラ－ブチル－２，３，５，６－テトラフルオロ－ベンゼン、１－（ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メチル）－４－テトラ－ブチル－２，３，５，６－テトラフルオロ－ビフェニル、トリメチル－（ペンタフルオロ－ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メチル）－シラン、フルオロ－トリ－トリフルオロメチルスルホニル－メタン、１－（ジ－トリフルオロメチルスルホニル－メチル）－２，３，５，６－テトラフルオロ－４－ヘキシロキシ－ベンゼンである。

【００１９】

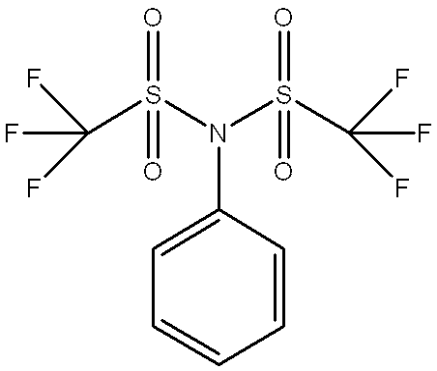
スルホニル基含有化合物の式（Ｉ）において、ＸがＮＲ$_5$であり、Ｒ$_1$およびＲ$_2$の双方がＣＦ$_3$である場合、本発明のスルホニル基含有化合物は、好ましくは、Ｎ－フェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン（Ａ）、Ｎ－２，６－ジイソプロピルフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン（Ｂ）、Ｎ－（４－メトキシフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン（Ｃ）、Ｎ－（３－クロロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン（Ｄ）、Ｎ－（２－フルオロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン（Ｅ）、Ｎ－イソブチル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（２－メトキシエチル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－エチル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－ベンジル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－シクロヘキシル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（２－フェニルエチル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－チエニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－シクロヘキシル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（２－ｍ－フェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（３－フルオロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（４－フルオロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（３－メチルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（４－メチルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（４－カルボキシルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（３－カルボキシルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－フルオロ－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（２－ピリジン）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（５－クロロ－２－ピリジル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－トリメチルシリル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－イソプロピル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミンである。

【００２０】

本発明のスルホニルアミン化合物のいくつかの構造式を示す。

【００２１】

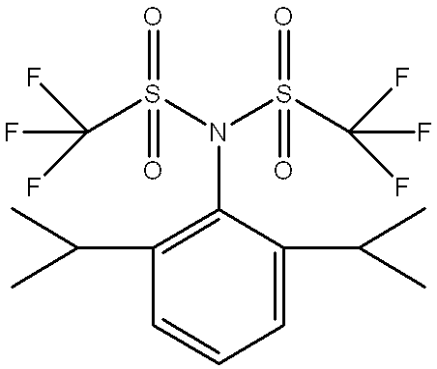
【化２】



Ｎ－フェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン（Ａ）

【００２２】

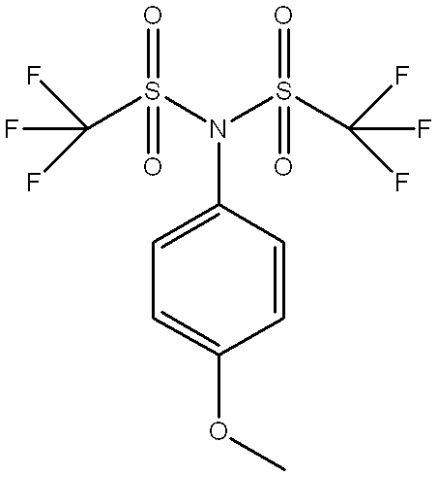
【化３】



Ｎ－（２，６－ジイソプロピルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン（Ｂ）

【００２３】

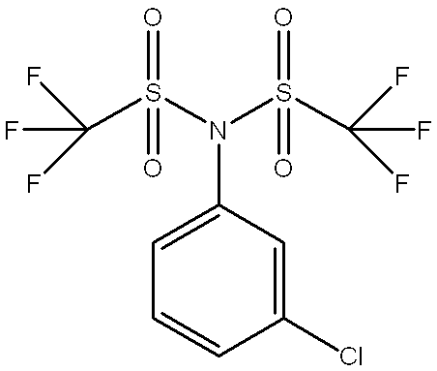
【化４】



Ｎ－（４－メトキシフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン（Ｃ）

【００２４】

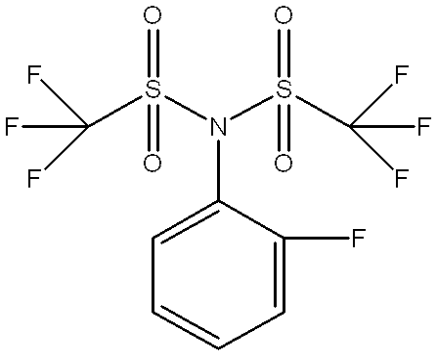
【化５】



Ｎ－（３－クロロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン（Ｄ）

【００２５】

【化６】



Ｎ－（２－フルオロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン（Ｅ）

【００２６】

スルホニルアミン化合物を生成するための一般的な合成方法は、次の工程を含む。すなわち、有機アミンおよび他のアルカリ物質を有機溶媒に溶解し、低温に冷却して第１の混合物を得、電磁石での攪拌下に、スルホン酸無水物を第１の混合物に滴下し、１～３時間反応させ、自然に室温にまで昇温させる工程と、室温で１～２４時間攪拌して第２の混合物を得た後、希釈し、第２の混合物の有機層を単離、乾燥し、前記有機層をろ過および単離した後、減圧下に乾燥して白色結晶を得る工程とを含む。収率は、約５０％である。

【００２７】

以下、ＣＤＣｌ$_3$溶媒を用いたＨ^1－ＮＭＲスペクトログラムを測定して得られた次の代表的な化合物のデータを示す。

【００２８】

（Ａ）Ｎ－フェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン：

７．４２ｐｐｍ　マルチプレット　２Ｈ　アリール基

７．５７ｐｐｍ　マルチプレット　３Ｈ　アリール基

【００２９】

（Ｂ）Ｎ－（２，６－ジイソプロピルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン：

１．２６ｐｐｍ　ダブレット　１２Ｈ　メチル基（ＣＨ$_3$）

７．２９ｐｐｍ　トリプレット　２Ｈ　アリール基

７．５０ｐｐｍ　マルチプレット　１Ｈ　アリール基

【００３０】

（Ｃ）Ｎ－（４－メトキシフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン：

３．８６ｐｐｍ　トリプレット　３Ｈ　メチル基（ＣＨ$_3$）

６．９８ｐｐｍ　マルチプレット　２Ｈ　アリール基

７．３０ｐｐｍ　マルチプレット　２Ｈ　アリール基

【００３１】
（Ｄ）Ｎ－（３－クロロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン：
７．３１ｐｐｍ　ダブレット　１Ｈ　アリール基
７．４１ｐｐｍ　ダブレット　１Ｈ　アリール基
７．４７ｐｐｍ　ダブレット　１Ｈ　アリール基
７．５７ｐｐｍ　ダブレット　１Ｈ　アリール基
【００３２】
（Ｅ）Ｎ－（２－フルオロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン：
スペクトラグラムにおいて、４８６．８　４８５．８　３７８．４　３５５．５　３１４．２　２４３．６　１６１．３　１３０．４　１０２．３に、主要データを有する。
【００３３】
本発明のスルホニル基含有化合物は、スルホニル基含有化合物の式（Ｉ）において、ＸがPR_6であり、R_1およびR_2の双方がCF_3である場合、好ましくは、ホスフィン－フェニル－トリフルオロメチルスルホニルホスフィンであり、スルホニル基含有化合物の式（Ｉ）において、Ｘが酸素原子（Ｏ）であり、R_1およびR_2の双方がCF_3である場合、トリフルオロメチルスルホン酸無水物である。
【００３４】
本発明の触媒中のチタン化合物（２）は、チタンハロゲン化物およびチタンアルコールハロゲン化物からなる群より選択され、好ましくは、四塩化チタンである。活性マグネシウムハロゲン化物（１）の前駆体は、ＲＭｇＸ、MgR_2、$MgCl_2$・ｍＲＯＨ、Ｍｇ（ＯＲ）$_2$、$X_nMg(OR)_{2-n}$、または、マグネシウムハロゲン化物とチタンアルコールとの混合物からなる群より選択される。ここで、ｍは、１～３であり、０＜ｎ＜２、Ｘは、ハロゲン原子であり、Ｒは、C_1～C_{20}の炭化水素基である。
【００３５】
本発明の他の目的は、オレフィン重合固体触媒を調製するための２つの方法を提供することにある。
【００３６】
触媒を調製する第１の方法は、（ｉ）塩化マグネシウム前駆体によって生成された活性マグネシウムハロゲン化物（１）を分散剤に溶解または溶融する工程と、（ｉｉ）非イオン性界面活性剤を添加して、上記活性マグネシウムハロゲン化物を有機乳化媒質液に乳化させた後、１０００～３５００ｒｐｍの機械的な攪拌を０．５～３時間行って、活性マグネシウムハロゲン化物を分散させる工程と、（ｉｉｉ）活性マグネシウムハロゲン化物を、沈澱剤を添加することによって沈殿させ、ろ過および乾燥して、活性マグネシウムハロゲン化物の固体粒子を得る工程と、（ｉｖ）まず、アルキルアルミニウムで活性マグネシウムハロゲン化物の固体粒子を、４０～８０℃で０．５～３時間処理し、電子供与体（３）添加して、第１の混合物を得た後、第１の混合物をチタン化合物（２）の有機溶液で何回か処理して、第２の混合物を得、第２の混合物をろ過、洗浄および乾燥して、固体触媒を得る工程とを含む。
【００３７】
第１の方法において、工程（ｉ）における活性マグネシウムハロゲン化物（１）は、ＣＮ９０１０９１８３．９に開示された$MgCl_2$・Ｘ（ｎ－ＢｕＯＨ）（ただし、０．１≦Ｘ≦２）のようなマグネシウムハロゲン化物のアルコラートの固体粒子担持体を含む。この担持体の比表面積は、１～２０m^2／ｇ、空孔率は、１～２m^2／ｇである。また、担持体は、μｍの平均粒径を有する固体粒子からなり、粒径分布（Ｄ９０／Ｄ１０）は、７以下である（Ｄ９０およびＤ１０は、それぞれ、大小さまざまである質量基準での粒度累積分布の９０％および１０％に相当する粒子の径である。）。工程（ｉ）における分散剤は、ヘキサンやヘプタンのような１５０℃未満の沸点を有するアルカンである。
【００３８】
工程（ｉｉ）における非イオン性界面活性剤は、トリオレイン酸ソルビタンのような０～９、好ましくは１～４の親水－親油バランス値（ＨＬＢ）を有する界面活性剤よりなる

群から選択される。工程（ｉｉ）における有機乳化媒質液は、好ましくは２０℃で０．１～１Ｐａ・ｓの粘度を有するパラフィンオイルのような重炭化水素からなる群より選択される。

【００３９】

工程（ｉｉｉ）における沈殿剤は、四塩化珪素のようなＳｉＣｌ$_{X}$Ｒ$_{4-X}$（ただし、１≦Ｘ≦４、Ｒは、１～４個の炭素原子を含有する飽和炭化水素である。）の式を有する塩化ケイ素誘導体である。

【００４０】

工程（ｉｖ）におけるチタン化合物（２）に用いられる有機溶媒は、１，２－ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素である。チタン化合物（２）の有機溶液は、０．１～１０ｍｏｌ／Ｌ、好ましくは１Ｍの濃度を有し、前記固体担持体と何回か処理するのに用いることができる。ここで、少なくとも１回の処理温度は、－４０～０℃、好ましくは－３０～０℃の範囲であり、他の回では、７０～１００℃、好ましくは８０～９０℃の範囲である。また、チタン化合物は、Ｔｉ／Ｍｇモル比で１～１００、好ましくは１～１０の総量を有する。

【００４１】

工程（ｉｖ）における電子供与体は、トリフルオロメチルスルホン酸無水物、Ｎ－フェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（２，６－ジイソプロピルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（４－メトキシフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（３－クロロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン、Ｎ－（２－フルオロフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミンのようなスルホニル基含有化合物（３）である。

【００４２】

Ｍｇに対する内部電子供与体のモル比は、０．１～２、好ましくは０．５～１である。スルホニル基含有化合物（３）は、直接または溶液状態で、１回以上、添加され得る。

【００４３】

本発明の触媒を調製する第２の方法は、（ｉ）球状の塩化マグネシウムアルコラートの粒子を四塩化チタンの溶液に添加し、－４０～０℃の温度で０．１～３時間反応させて、第１の混合物を得る工程と、（ｉｉ）温度を４０～１００℃まで徐々に上昇させ、内部電子供与体を第１の混合物に添加し、０．５～３時間反応させて、第２の混合物を得る工程と、（ｉｉｉ）チタン化合物（２）を８０～１４０℃の温度で第２の混合物に添加し、０．５～３時間反応させ、反応混合物を得、反応混合物をろ過し、必要に応じて、当該工程を１～３回繰り返す工程と、（ｉｖ）反応混合物を洗浄および乾燥して、球状の固体触媒を得る工程とを含む。

【００４４】

第２の方法において、工程（ｉ）における球状の塩化マグネシウムアルコラートは、ＣＮ１０３４７３６Ｃに開示された、Ｍｇ（ＯＲ^{1}）$_{m}$Ｘ$_{2-m}$・ｎ（Ｒ^{2}ＯＨ）（ただし、ｎは、０＜ｎ＜４の整数または分数である。）の式を有する。球状の塩化マグネシウムアルコラートは、チタン化合物（２）で何回か処理され得る。ここで、少なくとも１回の処理温度は、－４０～０℃、好ましくは－３０～０℃の範囲であり、他の回では、８０～１４０℃、好ましくは９０～１３０℃の範囲である。また、チタン化合物は、Ｔｉ／Ｍｇモル比で１～２００、好ましくは１～１００の総量を有する。

【００４５】

工程（ｉｉ）における電子供与体は、第１の方法と同様である。

【００４６】

本発明のさらなる他の目的は、上記の２つの方法によって合成された固体触媒（オレフィン重合触媒）と、助触媒と、外部電子供与体とを含む、オレフィン重合において使用するための固体触媒系を提供することにある。ここで、助触媒は、ＡｌＲ$_{n}$Ｘ$_{（3-n）}$の式を有するアルキルアルミニウム化合物である。ただし、式中、Ｒは、１～２０個の炭素原子を含有するアルキル基、アラルキル基またはアリール基であり、Ｘは、ハロゲン原子

であり、ｎは、０≦ｎ≦３の整数である。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、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、一水素ジエチルアルミニウム、一水素ジイソブチルアルミニウム、アルミニウムジエチル一塩化物（ＤＥＡＣ）、ジイソブチルアルミニウム一塩化物およびエチルアルミニウム二塩化物等である。

【００４７】

外部電子供与体は、$R_nSi(OR_1)_{4-n}$の式を有するシラン化合物からなる群より選択される。ここで、Ｒは、C_1～C_{10}のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基であり、R_1は、１～４個の炭素原子を有するアルキル基であり、ｎは、０≦ｎ≦３の整数である。具体的には、フェニルトリメトキシシラン（ＰＴＭＳ）、フェニルトリエトキシシラン（ＰＴＥＳ）およびジフェニルジメトキシシラン（ＤＰＤＭＳ）であり、好ましくはフェニルトリエトキシシランおよびジフェニルジメトキシシランである。

【００４８】

本発明によって提供される固体触媒系が、オレフィン重合において用いられる場合、助触媒中のアルミニウムに対する固体触媒中のチタンのモル比は、１：１～１：２０００、好ましくは１：１０～１：５００であり、固体触媒に対する外部電子供与体のモル比は、Ｓｉ／Ｔｉモル比で、１～１００、好ましくは１～５０である。

【００４９】

重合プロセスは、２０～１００℃、好ましくは４０～９０℃の重合温度での、スラリー法、バルク法または気相法であり得る。

【発明を実施するための形態】

【００５０】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、これらに限定されない。

【００５１】

実施例における触媒は、高純度窒素の保護下にシュレンク（Ｓｃｈｌｅｎｋ）器具を用いて取り扱われる。以下に、実施例を記載する。

【００５２】

実施例１

無水ヘキサン４５ｍＬ、無水塩化マグネシウム１５ｇおよび無水ｎ－ブタノール１４４ｍＬを、順に、２５０ｍＬの三つ口フラスコに添加して、ヘキサンを蒸発させた後、温度を周囲温度（約１０℃）に低下させて、均一かつ無色で透明な溶液を得た。

【００５３】

得られたｎ－ブタノール溶液中の塩化マグネシウム（$MgCl_2$）を、パラフィンオイル１００ｍＬおよびトリオレイン酸ソルビタン０．３２ｇを収容した５００ｍＬの三つ口フラスコに添加し、１０００ｒｐｍで３０分間攪拌して、安定な白色乳化液を得た。

【００５４】

温度を約３５℃に保持し、５Ｍの四塩化珪素（$SiCl_4$）のヘキサン溶液２６ｍＬを４０分かけてゆっくり滴下した後、５０℃で１時間加熱して、第１の混合物を得た。第１の混合物を冷却し、放置した。第１の混合物の上層のパラフィンオイルをろ過して、第２の混合物を得た。第２の混合物を無水ヘキサン約１００ｍＬで３回洗浄し、乾燥して、塩化マグネシウムアルコラート担持体６．３ｇを得た。

【００５５】

固体塩化マグネシウムアルコラート担持体１．３ｇおよび無水ヘプタン３０ｍＬ、その後、トリエチルアルミニウム０．６５ｍＬを、２５０ｍＬの三つ口フラスコに添加して、第１の混合物を得た。第１の混合物を５０℃で１時間加熱した。第１の混合物をろ過し、ヘプタンで洗浄して、白色固体を得た。

【００５６】

得られた白色固体を、０．３Ｍの内部電子供与体であるトリフルオロメチルスルホン酸無水物のヘプタン溶液３．８ｍｍｏｌを用いて、９０℃で２時間処理して、第２の混合物を得た。第２の混合物をろ過し、ヘプタンで洗浄した。－３０℃で１Ｍの四塩化チタン（

$TiCl_4$）の１，２－ジクロロエタン溶液２０ｍＬを滴下した後、第２の混合物を２０分間保持した後、８０℃で１時間保持した。第２の混合物の上層の透明溶液をろ過した。

【００５７】

１Ｍの四塩化チタン（$TiCl_4$）の１，２－ジクロロエタン溶液２０ｍＬを滴下した後、第２の混合物を８０℃で１時間保持した。その後、第２の混合物を洗浄し、乾燥して、固体触媒０．４３ｇを得た。チタン含有量は、２．２８％である。

【００５８】

２５０ｍＬの乾燥三つ口フラスコを十分に窒素で置換した後、1.1013×10^5 Ｐａより若干高い系の圧力下に、十分にプロピレンで置換した。ヘプタン１００ｍＬをフラスコに添加し、約５０℃に加熱した。

【００５９】

一定量のトリエチルアルミニウム（$AlEt_3$）および固体触媒を、一定温度で添加し、その温度に１時間保持した。塩酸のエタノール溶液（５％塩酸）１００ｍＬを用いて、反応を停止させ、ポリマーを得た。ポリマーを無水エタノールで洗浄し、減圧下に乾燥させて、ポリプロピレン６．２７ｇを得た。触媒の活性は、１４９２９ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）h^{-1}であり、沸騰ヘプタンで６時間、ポリマーを抽出して測定されるアイソタクチック性は、９２％である。

【００６０】

実施例２

実施例１と同様であるが、電子供与体として、Ｎ－メトキシフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミンを用いて、チタン含有量３．８６％の固体触媒０．６５ｇを得た点において異なる。触媒の活性は、５５１８ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）h^{-1}であり、アイソタクチック性は、９３％である。

【００６１】

実施例３

実施例１と同様であるが、電子供与体として、Ｎ－フェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミンを用いて、チタン含有量３．９５％の固体結晶０．４９ｇを得た点において異なる。触媒の活性は、１１７９７ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）h^{-1}であり、アイソタクチック性は、９０％である。

【００６２】

実施例４

実施例１と同様であるが、電子供与体として、Ｎ－（２，６－ジイソプロピルフェニル）－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミンを用いて、チタン含有量３．９４％の固体触媒０．４３ｇを得た点において異なる。触媒の活性は、１４６４５ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）h^{-1}であり、アイソタクチック性は、９１％である。

【００６３】

実施例５

実施例１と同様であるが、電子供与体として、Ｎ－ｍ－クロロフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミンを用いて、チタン含有量３．７２％の固体触媒０．５１ｇを得た点において異なる。触媒の活性は、３１３７１ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）h^{-1}であり、アイソタクチック性は、９０％である。

【００６４】

実施例６

実施例２と同様であるが、プロピレン重合の際に、外部電子供与体として、フェニルトリメトキシシランを用いた点において異なる。触媒の活性は、２４６２ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）h^{-1}であり、アイソタクチック性は、９８％である。

【００６５】

実施例７

実施例３と同様であるが、プロピレン重合の際に、外部電子供与体として、フェニルトリメトキシシランを用いた点において異なる。触媒の活性は、１１４９４ｇポリマー／ｇ

（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、９２％である。

【００６６】

実施例８

実施例４と同様であるが、プロピレン重合の際に、外部電子供与体として、フェニルトリメトキシシランを用いた点において異なる。触媒の活性は、３８５８ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、９７％である。

【００６７】

実施例９

球状の$MgCl_2$・２．８５C_2H_5OH担持体２．０ｇを、四塩化チタン（$TiCl_4$）５６ｍＬを充填した反応フラスコに、－２５℃でゆっくり添加し、８０℃まで徐々に加熱した。その後、内部電子供与体であるＮ－ｍ－クロロフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン２ｍｍｏｌをフラスコに添加した。温度を３０分間保持した後、１３０℃まで加熱し、２時間反応させて、第１の反応物を得た。

【００６８】

四塩化チタン（$TiCl_4$）３０ｍＬを添加し、１３０℃で２時間反応させた第１の混合物をろ過して、第２の混合物を得た。第２の混合物をｎ－ヘキサンで６回洗浄し、減圧下に乾燥して、チタン含有量２．９３％の球状触媒１．１ｇを得た。

【００６９】

２５０ｍＬの乾燥三つ口フラスコを十分に窒素で置換した後、１．１０１３×10^5Ｐａより若干高い系の圧力下に、十分にプロピレンで置換した。ヘプタン１００ｍＬをフラスコに添加し、約５０℃に加熱した。

【００７０】

一定量のトリエチルアルミニウム（$AlEt_3$）および球状触媒を、一定温度で添加し、その温度に１時間保持した。塩酸のエタノール溶液（５％塩酸）１００ｍＬを用いて、反応を停止させ、ポリマーを得た。ポリマーを無水エタノールで洗浄し、減圧下に乾燥して、ポリプロピレン６．２７ｇを得た。触媒の活性は、６１４３ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、９７％である。

【００７１】

実施例１０

実施例９と同様であるが、電子供与体として、Ｎ－ｍ－クロロフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン１ｍｍｏｌを用いて、チタン含有量３．２９％の球状触媒１．０ｇを得た点において異なる。触媒の活性は、１００００ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、９４％である。

【００７２】

実施例１１

実施例９と同様であるが、内部電子供与体として、Ｎ－ｍ－クロロフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン０．５ｍｍｏｌを用いて、チタン含有量２．９８％の球状触媒１．１ｇを得た点において異なる。触媒の活性は、７１１４ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、９３％である。

【００７３】

実施例１２

実施例９と同様であるが、内部電子供与体として、Ｎ－ｍ－クロロフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン１．５ｍｍｏｌを用いて、チタン含有量２．５７％の球状触媒１．２ｇを得た点において異なる。触媒の活性は、５０１９ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、９６％である。

【００７４】

実施例１３

内部電子供与体として、Ｎ－ｍ－クロロフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミン１．５ｍｍｏｌを添加することにより、チタン含有量２．８１％の球状触媒１．２ｇを得た。バルク重合は、３Ｌステンレス鋼製の反応釜内に、固体（球状）触媒１０．

８ｍｇと、１．０Ｍのトリエチルアルミニウム２．５ｍＬと、０．１Ｍのジフェニルジメトキシシラン２．５ｍＬを添加し、０．２ＭＰａの水素分圧下に、７０℃の反応温度で１時間行われた。触媒の活性は、１．１３８×１０^{6}ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、９９％であり、メルトインデックスは、３．１１ｇ／１０ｍｉｎである。

【００７５】

実施例１４

実施例１３と同様であるが、水素分圧が１．０Ｍｐａである点において異なる。触媒の活性は、１．２３６×１０^{6}ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、９８％であり、メルトインデックスは、１８．４１ｇ／１０ｍｉｎである。

【００７６】

実施例１５

実施例１３と同様であるが、電子供与体として、Ｎ－メトキシフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミンを用いる点において異なる。触媒の活性は、１．０１３×１０^{6}ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、９８％である。

【００７７】

比較例１

実施例１と同様であるが、ジオクチルフタレート（ＤＯＰ）２．４ｍＬおよび塩化マグネシウムアルコラート担持体２ｇを添加することにより、固体触媒１．４ｇを得る点において異なる。触媒の活性は、３０１ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、７２％である。

【００７８】

比較例２

実施例９と同様であるが、ジオクチルフタレート（ＤＯＰ）０．５４ｍＬを添加する点において異なる。触媒の活性は、５８ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、９８％である。

【００７９】

比較例３

比較例２と同様であるが、重合法がバルク重合（実施例１３と同様）である点において異なる。触媒の活性は、１９ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$であり、アイソタクチック性は、９７．６％である。

【００８０】

産業上の利用性

本発明の固体触媒（オレフィン重合触媒）は、プロピレン重合において、極めて高い活性を有する。例えば、内部電子供与体としてＮ－ｍ－クロロフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミンが用いられ、かつ、外部電子供与体が用いられない触媒は、３１３７１ｇポリマー／ｇ（Ｔｉ）ｈ$^{-1}$（５０℃、１時間、常圧スラリー重合）の活性を有する。かかる触媒は極めて高い活性を有するので、調製されたポリマー中の触媒および助触媒の残存量が大きく低減され、ポリマー生成物の各種の性能は、極めて良好である。

【００８１】

本発明のオレフィン重合触媒がプロピレンの立体選択的な重合に適用される場合、ポリマーは、より高いアイソタクチック性を有する。例えば、常圧重合の際に、内部電子供与体としてＮ－メトキシフェニル－ジ（トリフルオロメチルスルホニル）アミンを用い、外部電子供与体としてフェニルトリメトキシシランを用いる触媒を使用する場合、ポリプロピレンのアイソタクチック性は、９８％である。ジフェニルジメトキシシランのような、工業的に、一般に使用される外部電子供与体化合物を用いると、バルク重合は、５０ｋｇポリマー／ｇ（ｃａｔａｌｙｓｔ）ｈ$^{-1}$程度の高い活性と、良好な水素反応、および、９９％までのアイソタクチック性を有し、結果として、優れた産業上の利用性が達成され得る。

【００８２】

本発明の触媒系の他の特徴は、本発明の触媒が、従来の電子供与体触媒よりも、プロピレンとエチレンとを良好に共重合できる点にある。本発明の触媒は、ランダム体、ブロック体等の共重合生成物を生産するのにより適している。

フロントページの続き

(72)発明者　クイ，　チュンミン
中華人民共和国　３００３８４　天津市南開区華苑新城竹華里２９－１００４
(72)発明者　リ，　ファーシュウ
中華人民共和国　３００００７１　天津市南開大学２０号楼３０１
(72)発明者　イン，　バオツォ
中華人民共和国　３００００７１　天津市南開大学儒院東２－１０３号
(72)発明者　ジャン，　ジャンイン
中華人民共和国　３００００７１　天津市南開大学２１号楼２－６０３
(72)発明者　ラン，　シャオメイ
中華人民共和国　１６３７１４　黒竜江省大慶市竜鳳区乙▲稀▼２１４－４－２０２
(72)発明者　ウー，　リンメイ
中華人民共和国　１６３７１４　黒竜江省大慶市竜鳳区臥里屯

審査官　藤本　保

(56)参考文献　特開２００１－１１４８１０（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１１４８１６（ＪＰ，Ａ）
特表２００３－５１９７００（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２１３２０９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ４／６０－４／７０
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）