

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5235673号
(P5235673)

(45) 発行日 平成25年7月10日(2013.7.10)

(24) 登録日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 297/08 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)C08F 297/08
C08F 4/654

請求項の数 5 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2008-541045 (P2008-541045)
 (86) (22) 出願日 平成19年10月23日 (2007.10.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/070974
 (87) 国際公開番号 WO2008/050883
 (87) 国際公開日 平成20年5月2日 (2008.5.2)
 審査請求日 平成21年3月25日 (2009.3.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-291994 (P2006-291994)
 (32) 優先日 平成18年10月27日 (2006.10.27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 390007227
 東邦チタニウム株式会社
 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号
 (74) 代理人 100098682
 弁理士 赤塚 賢次
 (74) 代理人 100071663
 弁理士 福田 保夫
 (74) 代理人 100131255
 弁理士 阪田 泰之
 (72) 発明者 矢野 武文
 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦
 キャタリスト株式会社内
 (72) 発明者 保坂 元基
 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦
 キャタリスト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分 (A)、(B) 及び (C)；

(A)；マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与性化合物を含有する固体触媒成分

(B)；下記一般式 (1)； $R^1_p A_1 Q_{3-p}$ (1)(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、Q は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、p は $0 < p \leq 3$ の実数である。) で表される有機アルミニウム化合物(C)；下記一般式 (2)； $R^2_n Si(NR^3 R^4)_{4-n}$ (2)(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基を示し、同一または異なってもよく、 R^3 は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基であり、同一または異なってもよく、 R^4 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基であり、同一または異なってもよく、 R^3 と R^4 は結合して環状を形成してもよく、n は 0 または 1 から 3 の整数であり、 $NR^3 R^4$ 基の少なくとも 1 つは 2 級アミノ基である。) で表されるアミノシラン化合物から形成される触媒の存在下、5 重量 % 以下のエチレンを含んでいてもよいプロピレン主体のモノマーを重合させて全重合体の 20 ~ 95 重量 % に相当する量の中間体を得る第 1 工程と、該中間体の存在下、プロピレンとエチレンを重合させて全エチレン含有量が 3 ~ 60 重量 % であるプロピレン共重合体を得る第 2 工程を有することを特徴とするエチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法。

10

20

【請求項 2】

前記第2工程で使用するエチレン量が、第2工程で使用するプロピレン100モル%に対して3~300モル%であることを特徴とする請求項1記載のエチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記固体触媒成分(A)が、マグネシウム化合物(a)、4価のチタンハロゲン化合物(b)および電子供与性化合物(c)を接触させることにより調製されることを特徴とする請求項1又は2に記載のエチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記アミノシラン化合物が、ビス(エチルアミノ)ジシクロペンチルシラン、ビス(エチルアミノ)ジイソプロピルシラン、ビス(エチルアミノ)シクロヘキシルメチルシラン又はビス(エチルアミノ)t-ブチルメチルシラン、ビス(エチルアミノ)(t-ブチルアミノ)エチルシランであることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のエチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法。10

【請求項 5】

前記全エチレン含有量が最終生成物の5~50重量%であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のエチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、エチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法に関する発明であり、詳しくは、特定の触媒の存在下にプロピレンまたはプロピレン/エチレン混合物を少なくとも二つの工程で重合を行い、エチレン・プロピレンブロック共重合体を製造する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

結晶性ポリプロピレンの優れた剛性、耐熱性を保持しながら、耐衝撃強度、特に低温耐衝撃強度を改良する方法として、プロピレンと他のオレフィン類、中でもエチレンを段階的にブロック共重合させる技術は既に公知である。

これらの従来技術では耐衝撃強度は改善されるが、エチレン・プロピレンブロック共重合体の製造において、多段階で製造しても、共重合体(以後ゴム成分と同意)が増すと粘着性重合体による重合器のファウリングが発生しやすく、連続運転上多くのトラブルの原因となり、改良が求められている。このため、共重合体の生産量には制限があり、最終製品を得るために、外部から別途ゴム成分を混練することによって、最終製品の物性バランスを作り込むことが必要であった。これにより、生産コストは高くなっていた。30

これに対し、特許文献1(特開昭63-101405号公報)では、共重合反応時に各種の金属アルコキシドを添加することが提案されており、溶融流動性が小さい領域における生成エチレン・プロピレンブロック共重合体の粘着性の解決においては、それなりの効果は認められる。しかしながら、最近の市場で求められる、高溶融流動性、高剛性、高耐衝撃性の特性を持ち、かつ安価なエチレン・プロピレンブロック共重合体を生産するためには更なる改良が求められていた。40

【0003】

また、特許文献2(特開2005-120388号公報)では、製造したエチレン・プロピレンブロック共重合体を液化プロピレンで洗浄して、生成重合体中のケイ素原子濃度と塩素原子濃度を低減することによって、従来よりも剛性、耐熱性、耐衝撃性を向上させる方法が提案されている。しかしこの方法では新たな重合装置の追加が必要であり、コストの低減が求められる現在の市場の要求に応じることは難しかった。

現在、市場が求めるような安価で物性バランスの優れたエチレン・プロピレンブロック共重合体を得る方法としては直接エチレン・プロピレンブロック共重合反応器で物性のバランスのとれた最終製品を作り上げる方法(以下「直重法」という。)が注目されている50

。しかしながら、従来の技術で、直重合法で、エチレン・プロピレンブロック共重合体を生産しようとすると最終製品のエチレン・プロピレン共重合体の溶融流動性（以下MFR）を保持するために、第一工程（一段目）のプロピレンの重合で、充分に分子量が低く（MFR値 > 200 g / 10 min）、かつ立体規則性の高いポリプロピレンを得る必要がある。従来の技術では、分子量の低い、即ち、MFRの大きなポリプロピレンを得るには大量の水素を必要とするため、多くのバルク重合装置では、一段目の反応器の耐圧設計の限界を超えるため、実質的に製造不可能であった。特に、ループリアクターなどにおいては水素の液化プロピレンへの溶解度の限界があり、大量の水素の使用は、反応器中に気相部を生成させ、装置の運転が不可能になる。また、従来の技術では、第二工程以降のエチレン・プロピレンブロック共重合反応装置にも大量の水素を供給する必要があり、このため、第二工程以降の共重合体のゴム成分の分子量を制御することが困難である。この問題を解決するため特許文献3（特開2006-22208公報）では、特定の有機アルミニウム化合物の使用が開示されている。しかしながら、この方法は特殊な有機アルミニウムの使用により、製造コストの増大は避けられず、最近の市場での要求を満足することは難しかった。10

【0004】

この問題を解決するために特許文献4（WO 2004-16662号公報）では、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_3(\text{NR}^2\text{R}^3)$ で表わされる化合物をオレフィン類の重合の触媒成分として用いることによって少量の水素添加で、高MFRで、且つ、高い立体規則性のホモポリプロピレンが製造されることが開示されており、それなりの効果を挙げている。しかしながら、この技術も、触媒活性の経時失活が大きく、第二工程及びそれ以降の工程での重合活性が充分に維持されず、エチレン・プロピレンブロック共重合体の生産性は必ずしも十分ではなく、更なる改良が求められている。20

【0005】

エチレン・プロピレンブロック共重合体の製造コストを大幅に低減するために、上記の直重法において、最終製品の溶融流動性を適切に保持するために、第一工程（ホモ部）のポリプロピレン部の溶融流動性を少なくともMFR値にして > 200 にすることが求められ、更にゴム成分は少なくとも耐衝撃強度を改善するため 15 ~ 50 重量% 必要であり、最終製品のMFRは少なくとも 30 以上が求められる。同時に製品の表面特性を良好に保持するために、適切なゴム成分の分子量制御が必要である。しかしながら、上述したようなエチレン・プロピレンブロック共重合体の直重法を実現するためには、従来の製造方法における製造の問題を根本的に解決し、特に、既存の重合プロセスで高性能なブロック共重合体の直重合法による製造を可能にすること、すなわち触媒の性能を損なうことなく、高い触媒活性を長時間維持でき、第一工程（ホモ重合段）以後の第二工程（共重合段）においても触媒活性が充分に高く優れた特性を有するエチレン・プロピレンブロック共重合体が製造できる方法への改良が強く望まれていた。30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭63-101405号公報

40

【特許文献2】特開2005-120388号公報

【特許文献3】特開2006-22208公報

【特許文献4】WO 2004-16662号公報

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、優れた特性を有するエチレン・プロピレンブロック共重合体を低コストで製造することを可能とするエチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法を提供するものである。

【発明の概要】

【0008】

50

かかる実情において、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、ならびに特定の構造を有するアミノシラン化合物から形成される触媒を用いてエチレン・プロピレンブロック共重合を行なったところ上記従来技術の問題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、下記成分(A)、(B)及び(C)；
(A)；マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与性化合物を含有する固体触媒成分

(B)；下記一般式(1)； $R^1_p A_1 Q_{3-p}$ (1)
(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、Q は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、p は $0 < p \leq 3$ の実数である。) で表される有機アルミニウム化合物

(C)；下記一般式(2)； $R^2_n Si(NR^3R^4)_{4-n}$ (2)
(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基を示し、同一または異なってもよく、 R^3 は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基であり、同一または異なってもよく、 R^4 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基であり、同一または異なってもよく、 R^3 と R^4 は結合して環状を形成してもよく、n は 0 または 1 から 3 の整数であり、 NR^3R^4 基の少なくとも 1 つは 2 級アミノ基である。) で表されるアミノシラン化合物から形成される触媒の存在下、5 重量 % 以下のエチレンを含んでいてもよいプロピレン主体のモノマーを重合させて全重合体の 20 ~ 95 重量 % に相当する量の中間体を得る第 1 工程と、該中間体の存在下、プロピレンとエチレンを重合させて全エチレン含有量が 3 ~ 60 重量 % であるプロピレン共重合体を得る第 2 工程を有することを特徴とするエチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明のエチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法で用いる触媒は、高立体規則性、高水素レスポンス、高触媒活性、および触媒活性の維持などの高多機能性を同時に備えており、高性能で安価なエチレン・プロピレンブロック共重合体を直重法により製造可能にする。

【図面の簡単な説明】

【0011】

図 1 は、本発明の重合触媒を調製する工程を示すフローチャート図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の触媒成分(A) (以下、「成分(A)」といふことがある。) は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与性化合物を含むが、(a) マグネシウム化合物、(b) 4 倍のチタンハロゲン化合物および(c) 電子供与性化合物を接触して得ることができる。

【0013】

マグネシウム化合物 (以下単に「成分(a)」といふことがある) としては、ジハロゲン化マグネシウム、ジアルキルマグネシウム、ハロゲン化アルキルマグネシウム、ジアルコキシマグネシウム、ジアリールオキシマグネシウム、ハロゲン化アルコキシマグネシウムあるいは脂肪酸マグネシウム等が挙げられる。これらのマグネシウム化合物の中、ジハロゲン化マグネシウム、ジハロゲン化マグネシウムとジアルコキシマグネシウムの混合物、ジアルコキシマグネシウムが好ましく、特にジアルコキシマグネシウムが好ましく、ジアルコキシマグネシウムとしては、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、エトキシメトキシマグネシウム、エトキシプロポキシマグネシウム、ブトキシエトキシマグネシウム等が挙げられ、ジエトキシマグネシウムが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0014】

また、これらのジアルコキシマグネシウムは、金属マグネシウムを、ハロゲン含有有機金属等の存在下にアルコールと反応させて得たものでもよい。上記のジアルコキシマグネシウムは、単独あるいは2種以上併用することもできる。

【0015】

更に、好適に用いられるジアルコキシマグネシウムは、顆粒状または粉末状であり、その形状は不定形あるいは球状のものを使用し得る。例えば球状のジアルコキシマグネシウムを使用した場合、より良好な粒子形状と狭い粒度分布を有する重合体粉末が得られ、重合操作時の生成重合体粉末の取り扱い操作性が向上し、生成重合体粉末に含まれる微粉に起因する重合体の分離装置におけるフィルターの閉塞等の問題が解決される。

上記の球状ジアルコキシマグネシウムは、必ずしも真球状である必要はなく、橢円形状あるいは馬鈴薯形状のものを用いることもできる。具体的にその粒子の形状は、長軸径Lと短軸径Wとの比(L/W)が3以下であり、好ましくは1~2であり、より好ましくは1~1.5である。

【0016】

また、上記ジアルコキシマグネシウムの平均粒径は1~200μmのものが使用し得る。好ましくは5~150μmである。球状のジアルコキシマグネシウムの場合、平均粒径は1~100μm、好ましくは5~50μmであり、さらに好ましくは10~40μmである。また、その粒度については、微粉及び粗粉が少なく、かつ粒度分布の狭いものを使用することが好ましい。具体的には、5μm以下の粒子が20%以下であり、好ましくは10%以下である。一方、100μm以上の粒子が10%以下であり、好ましくは5%以下である。更にその粒度分布をD90/D10(ここで、D90は積算粒度で90%における粒径、D10は積算粒度で10%における粒度である。)で表すと3以下であり、好ましくは2以下である。

【0017】

上記の如き球状のジアルコキシマグネシウムの製造方法は、例えば特開昭58-4132号公報、特開昭62-51633号公報、特開平3-74341号公報、特開平4-368391号公報、特開平8-73388号公報などに例示されている。

本発明における成分(A)の調製に用いられる4価のチタンハロゲン化合物(b)(以下「成分(b)」)ということがある。)は、一般式 $Ti(OR^5)_nX_{4-n}$ (式中、R⁵は炭素数1~4のアルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは0~4の整数である。)で表されるチタンハライドもしくはアルコキシチタンハライド群から選択される化合物の1種或いは2種以上である。

【0018】

具体的には、チタンハライドとしてチタンテトラクロライド、チタンテトラプロマイド、チタンテトラアイオダイド等のチタンテトラハライド、アルコキシチタンハライドとしてメトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、プロポキシチタントリクロライド、n-ブトキシチタントリクロライド、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジプロポキシチタンジクロライド、ジ-n-ブトキシチタンジクロライド、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリプロポキシチタンクロライド、トリ-n-ブトキシチタンクロライド等が例示される。これらのうち、チタンテトラハライドが好ましく、特にチタンテトラクロライドである。これらチタン化合物は単独あるいは2種以上併用することもできる。

本発明における固体触媒成分(A)の調製に用いられる電子供与性化合物(以下、単に「成分(c)」)ということがある。)は、酸素原子あるいは窒素原子を含有する有機化合物であり、例えばアルコール類、フェノール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、酸ハライド類、アルデヒト類、アミド類、ニトリル類、イソシアネート類、Si-O-C結合またはSi-N-C結合を含む有機ケイ素化合物などが挙げられる。

【0019】

具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-エチルヘキサノール等

10

20

30

40

50

のアルコール類、フェノール、クレゾール等のフェノール類、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、アミールエーテル、ジフェニールエーテル、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン、2-iso-プロピル-2-iso-ペンチル-1、3-ジメトキシプロパン等のエーテル類、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル安息香酸フェニル、p-トルイル酸メチル、p-トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル等のモノカルボン酸エステル類、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、マロン酸ジブチル、マロン酸ジ-isoo-ブチル、マロン酸ジペンチル、マロン酸ジネオペンチル、iso-プロピルプロモマロン酸ジエチル、ブチルプロモマロン酸ジエチル、ジ-isoo-ブチルプロモマロン酸ジエチル、ジ-isoo-プロマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、ジ-isoo-ブチルマロン酸ジエチル、ジ-isoo-ペンチルマロン酸ジエチル、iso-プロピルブチルマロン酸ジエチル、iso-プロピル-isoo-ペンチルマロン酸ジメチル、ビス(3-クロロ-n-プロピル)マロン酸ジエチル、ビス(3-ブロモ-n-プロピル)マロン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジプロピル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-isoo-デシル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジエステル、フタル酸ジエステル誘導体等のジカルボン酸ジエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等のケトン類、フタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド等の酸クロライド類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類、メチルアミン、エチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、アニリン、ピリジン等のアミン類、オレフィン酸アミド、ステアリリン酸アミド等のアミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリルニトリル等のニトリル類、イソシアノ酸メチル、イソシアノ酸エチル等のイソシアネート類、フェニルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン、フェニルアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルキルアルコキシシラン等のSi-O-C結合を含む有機ケイ素化合物、ビス(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、ビス(シクロアルキルアミノ)ジアルコキシシラン、アルキル(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、ジアルキルアミノトリアルコキシシラン、シクロアルキルアミノトリアルコキシシラン、等のSi-N-C結合を含む有機ケイ素化合物を挙げることができる。

【0020】

上記の電子供与性化合物のうち、エステル類、とりわけ芳香族ジカルボン酸ジエステルが好ましく用いられ、特にフタル酸ジエステルおよびフタル酸ジエステル誘導体が好適である。これらのフタル酸ジエステルの具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジ-isoo-プロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-isoo-ブチル、フタル酸エチルメチル、フタル酸メチルiso-ブロピル、フタル酸エチル(n-プロピル)、フタル酸エフタル酸チル(n-ブチル)、フタル酸エチルiso-ブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-isoo-ペンチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ-n-ヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ビス(2,2-ジメチルヘキシル)、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジ-n-ノニル、フタル酸ジ-isoo-デシル、フタル酸ビス(2,2-ジメチルヘプチル)、フタル酸n-ブチル(-isoo-ヘキシル)、フタル酸n-ブチル(2-エチルヘキシル)、フタル酸n-ペンチル(ヘキシル)、フタル酸n-ペンチル(isoo-ヘキシル)、フタル酸iso-ペンチル(ヘプチル)、フタル酸n-ペンチル(2-エチルヘシル)、フタル酸n-ペンチル(isoo-ノニル)、フタル酸isoo-ペンチル(n-デシル)、フタル酸n-ペンチル(ウンデシル)、フタル酸isoo-ペンチル(-isoo-ヘキシル)、フタル酸n-ヘキシル(2,2-ジメチルヘキシル)、フタル酸n-ヘキシル(isoo-ノニル)、フタル酸n-ヘキシル(n-デシル) 40

10

20

30

40

50

、フタル酸n-ヘプチル(2-エチルヘキシル)、フタル酸n-ヘプチル(-isoo-ノニル)、フタル酸n-ヘプチル(neo-デシル)、フタル酸2-エチルヘキシル(iso-ノニル)が例示され、これらのフタル酸ジエステルは1種あるいは2種以上が使用される。

【0021】

またフタル酸ジエステル誘導体としては、上記のフタル酸ジエステルの2つのエステル基が結合するベンゼン環の1または2個の水素原子が、炭素数1~5のアルキル基、または塩素原子、臭素原子およびフッ素原子などのハロゲン原子に置換されたものが挙げられる。該フタル酸ジエステル誘導体を電子供与性化合物として用いて調製した固体触媒成分により、より一層水素量のメルトフローレートへの大きな効果、即ち水素レスポンスを向上させることができ、重合時に添加する水素が同量あるいは少量でもポリマーのメルトフローレートを向上することができる。具体的には、4-メチルフタル酸ジネオペンチル、4-エチルフタル酸ジネオペンチル、4、5-ジメチルフタル酸ジネオペンチル、4,5-ジエチルフタル酸ジネオペンチル、4-クロロフタル酸ジエチル、4-クロロフタル酸ジ-isoo-ブチル、4-クロロフタル酸ジ-isoo-ヘキシル、4-クロロフタル酸ジ-isoo-クチル、4-ブロモフタル酸ジエチル、4-ブロモフタル酸ジ-isoo-ブチル、4-ブロモフタル酸ジ-isoo-ヘキシル、4-ブロモフタル酸ジ-isoo-クチル、4,5-ジクロロフタル酸ジエチル、4,5-ジクロロフタル酸ジ-isoo-ブチル、4,5-ジクロロフタル酸ジ-isoo-ヘキシル、4,5-ジクロロフタル酸ジ-isoo-クチル、が挙げられ、このうち、4-ブロモフタル酸ジネオペンチル、4-ブロモフタル酸ジ-isoo-ブチル、および4-ブロモフタル酸ジ-isoo-ブチルが好ましい。

なお、上記のエステル類は、2種以上組み合わせて用いることも好ましく、その際用いるエステルのアルキル基の炭素数合計が他のエステルのそれと比べ、その差が4以上になると該エステル類を組み合わせることが望ましい。

【0022】

本発明においては、上記(a)、(b)、及び(c)を、炭化水素化合物(d)(以下単に「成分(d)」)ということがある。)の存在下で接触させることによって成分(A)を調製する方法が好ましい態様であるが、この成分(d)としては具体的にはトルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの沸点が50~150の炭化水素化合物が好ましく用いられる。また、これらは単独で用いても、2種以上混合して使用してもよい。

【0023】

本発明における成分(A)特に好ましい調製方法としては、成分(a)と成分(c)と沸点50~150の炭化水素化合物(d)とから懸濁液を形成し、成分(b)と成分(d)とから形成した混合溶液を該懸濁液に接触させ、その後反応させることによる調製方法を挙げることができる。

【0024】

本発明の固体触媒成分(A)の調製においては、上記成分の他、更に、ポリシロキサン(以下単に「成分(e)」)ということがある。)を使用することが好ましく、ポリシロキサンを用いることにより生成ポリマーの立体規則性あるいは結晶性を向上させることができ、さらには生成ポリマーの微粉を低減することが可能となる。ポリシロキサンは、主鎖にシロキサン結合(-Si-O結合)を有する重合体であるが、シリコーンオイルとも総称され、25における粘度が0.02~100cm²/s(2~10000センチストークス)を有する、常温で液状あるいは粘ちよう状の鎖状、部分水素化、環状あるいは変性ポリシロキサンである。

【0025】

鎖状ポリシロキサンとしては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンが、部分水素化ポリシロキサンとしては、水素化率10~80%のメチルハイドロジェ

10

20

30

40

50

ンポリシロキサンが、環状ポリシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロトリシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、2,4,6-トリメチルシクロトリシロキサン、2,4,6,8-テトラメチルシクロトリシロキサンが、また変性ポリシロキサンとしては、高級脂肪酸基置換ジメチルシロキサン、エポキシ基置換ジメチルシロキサン、ポリオキシアルキレン基置換ジメチルシロキサンが例示される。これらの中で、デカメチルシクロペンタシロキサン、及びジメチルポリシロキサンが好ましく、デカメチルシクロペンタシロキサンが特に好ましい。

【0026】

本発明では上記成分(a)、(b)、及び(c)、また必要に応じて成分(d)または成分(e)を接触させ成分(A)を形成させるが、以下に、本発明の成分(A)の調製方法について述べる。具体的には、マグネシウム化合物(a)を、アルコール、ハロゲン炭化水素化合物溶媒、4価のチタンハロゲン化合物(b)または炭化水素化合物(d)に懸濁させ、フタル酸ジエステルなどの電子供与性化合物(c)及び/または4価のチタンハロゲン化合物(b)を接触して成分(A)を得る方法が挙げられる。該方法において、球状のマグネシウム化合物を用いることにより、球状でかつ粒度分布のシャープな成分(A)を得ることができ、また球状のマグネシウム化合物を用いなくとも、例えば噴霧装置を用いて溶液あるいは懸濁液を噴霧・乾燥させる、いわゆるスプレードライ法により粒子を形成させることにより、同様に球状でかつ粒度分布のシャープな成分(A)を得ることができる。

【0027】

各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下、水分等を除去した状況下で、攪拌機を具備した容器中で、攪拌しながら行われる。接触温度は、各成分の接触時は、各成分の接触時の温度であり、反応させる温度と同じ温度でも異なる温度でもよい。接触温度は、単に接触させて攪拌混合する場合や、分散あるいは懸濁させて変性処理する場合には、室温付近の比較的低温域であっても差し支えないが、接触後に反応させて生成物を得る場合には、40～130の温度域が好ましい。反応時の温度が40未満の場合は十分に反応が進行せず、結果として調製された固体触媒成分の性能が不十分となり、130を超えると使用した溶媒の蒸発が顕著になるなどして、反応の制御が困難になる。反応時間は1分以上、好ましくは10分以上、より好ましくは30分以上である。

【0028】

本発明の好ましい成分(A)の調製方法としては、成分(a)を成分(d)に懸濁させ、次いで成分(b)を接触させた後に成分(c)及び成分(d)を接触させ、反応させることにより成分(A)を調製する方法、あるいは、成分(a)を成分(d)に懸濁させ、次いで成分(c)を接触させた後に成分(b)を接触させ、反応させることにより成分(A)を調製する方法を挙げることができる。またこのように調製した成分(A)に再度または複数回、成分(b)、または成分(b)および成分(c)を接触させることによって、最終的な固体触媒成分の性能を向上させることができる。この際、炭化水素化合物(d)の存在下に行なうことが望ましい。

【0029】

本発明における成分(A)の好ましい調製方法としては、成分(a)と成分(c)と沸点50～150の炭化水素化合物(d)とから懸濁液を形成し、成分(b)と成分(d)とから形成した混合溶液を該懸濁液に接触させ、その後反応させることによる調製方法を挙げることができる。

【0030】

本発明における成分(A)の好ましい調製方法としては、以下に示す方法を挙げることができる。上記成分(a)と成分(c)と沸点50～150の炭化水素化合物(d)とから懸濁液を形成する。成分(c)及び沸点50～150の炭化水素化合物(d)から混合溶液を形成しておき、この混合溶液中に上記懸濁液を添加する。その後、得られた混合溶液を昇温して反応処理(第一次反応処理)する。反応終了後、得られた固体物質を常温で液体の炭化水素化合物で洗浄し、洗浄後の固体物質を固体生成物とする。なお、

10

20

30

40

50

その後、該洗浄後の固体物質に、更に、新たに成分(b)および沸点 50 ~ 150 の炭化水素化合物(d)を -20 ~ 100 で接触させ、昇温して、反応処理(第二次反応処理)して、反応終了後、常温で液体の炭化水素化合物で洗浄する操作を 1 ~ 10 回繰り返した、成分(A)を得ることもできる。

【 0031 】

以上を踏まえ、本発明における固体触媒成分(A)の特に好ましい調製方法としては、ジアルコキシマグネシウム(a)を沸点 50 ~ 150 の炭化水素化合物(d)に懸濁させ、次いでこの懸濁液に 4 倍のチタンハロゲン化合物(b)を接触させた後、反応処理を行う。この際、該懸濁液に 4 倍のチタンハロゲン化合物(b)を接触させる前又は接触した後に、フタル酸ジエステルなどの電子供与性化合物(c)の 1 種あるいは 2 種以上を、 -20 ~ 130 で接触させ、必要に応じて成分(e)を接触させて、反応処理を行い、固体生成物(1)を得る。この際、電子供与性化合物の 1 種あるいは 2 種以上を接触させる前又は後に、低温で熟成反応を行うことが望ましい。この固体生成物(1)を常温の液体の炭化水素化合物で洗浄(中間洗浄)した後、再度 4 倍チタンハロゲン化合物(b)を、炭化水素化合物の存在下に、 -20 ~ 100 で接触させ、反応処理を行い、固体生成物(2)を得る。なお必要に応じ、中間洗浄及び反応処理を更に複数回繰り返してもよい。次いで固体生成物(2)をデカンテーションにより常温で液体の炭化水素化合物で洗浄して固体触媒成分(A)を得る。

【 0032 】

固体触媒成分(A)を調製する際の各成分の使用量比は、調製法により異なるため一概には既定できないが、例えばマグネシウム化合物(a) 1 モルあたり、 4 倍のチタンハロゲン化合物(b)が 0.5 ~ 100 モル、好ましくは 0.5 ~ 50 モル、より好ましくは 1 ~ 10 モルであり、電子供与性化合物(c)が 0.01 ~ 10 モル、好ましくは 0.01 ~ 1 モル、より好ましくは 0.02 ~ 0.6 モルであり、炭化水素化合物(d)が 0.001 ~ 500 モル、好ましくは 0.001 ~ 100 モル、より好ましくは 0.005 ~ 10 モルであり、ポリシロキサン(e)が 0.01 ~ 100 g、好ましくは 0.05 ~ 80 g、より好ましくは 1 ~ 50 g である。

【 0033 】

また本発明における固体触媒成分(A)中のチタン、マグネシウム、ハロゲン原子、電子供与性化合物の含有量は特に既定されないが、好ましくは、チタンが 0.5 ~ 8.0 重量%、好ましくは 1.0 ~ 8.0 重量%、より好ましくは 2.0 ~ 8.0 重量%、マグネシウムが 1.0 ~ 7.0 重量%、より好ましくは 1.0 ~ 5.0 重量%、特に好ましくは 1.5 ~ 4.0 重量%、さらに好ましくは 1.5 ~ 2.5 重量%、ハロゲン原子が 2.0 ~ 9.0 重量%、より好ましくは 3.0 ~ 8.5 重量%、特に好ましくは 4.0 ~ 8.0 重量%、さらに好ましくは 4.5 ~ 7.5 重量%、また電子供与性化合物が合計 0.5 ~ 3.0 重量%、より好ましくは合計 1 ~ 2.5 重量%、特に好ましくは合計 2 ~ 2.0 重量% である。

【 0034 】

本発明のオレフィン重合用触媒を形成する際に用いられる有機アルミニウム化合物(B)(以下単に「成分(B)」といふことがある。)としては、上記一般式(2)で表される化合物であれば、特に制限されないが、R¹としては、エチル基、イソブチル基が好ましく、Qとしては、水素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、p は 2 又は 3 が好ましく、3 が特に好ましい。このような有機アルミニウム化合物(B)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、ジエチルアルミニウムクロライド、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムハイドライドが挙げられ、1 種あるいは 2 種以上が使用できる。好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

【 0035 】

本発明のオレフィン類重合触媒を形成する際に用いられる上記一般式(2)で表される化合物(C)(以下「成分(C)」といふことがある。)は、従来技術で使用されている電子供与化合物であるアルコキシシラン化合物ではなく、アミノシラン化合物である。-

10

20

30

40

50

般式(2)中、シクロアルキル基の誘導体としては、アルキル置換のシクロペンチル基が挙げられる。このようなアミノシラン化合物としては、(アルキルアミノ)トリアルキルシラン、(アルキルアミノ)ジアルキルシクロアルキルシラン、(アルキルアミノ)アルキルジシクロアルキルシラン、(アルキルアミノ)トリシクロアルキルシラン、(アルキルアミノ)(ジアルキルアミノ)ジアルキルシランおよび(アルキルアミノ)(ジアルキルアミノ)ジシクロアルキルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジアルキルシラン、ビス(アルキルアミノ)アルキルシクロアルキルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジシクロアルキルシラン、ビス(アルキルアミノ)(ジアルキルアミノ)シクロアルキルシラン、ビス(シクロアルキルアミノ)ジアルキルシラン、ビス(シクロアルキルアミノ)(ジアルキルアミノ)アルキルシランまたはビス(アルキルアミノ)(ジアルキルアミノ)シクロアルキルシラン、トリス(アルキルアミノ)アルキルシラン、トリス(アルキルアミノ)シクロアルキルシラン、トリス(アルキルアミノ)アルキルシラン、トリス(アルキルアミノ)シクロアルキルシラン、トリス(シクロアルキルアミノ)アルキルシラン、トリス(シクロアルキルアミノ)シクロアルキルシラン、テトラキス(アルキルアミノ)シラン、トリス(アルキルアミノ)ジアルキルアミノシラン、ビス(ジアルキルアミノ)ビス(アルキルアミノ)シラン、ジアルキルアミノトリス(アルキルアミノ)シラン、ビス(パ-ヒドロイソキノリノ)ビス(アルキルアミノ)シラン、ビス(パ-ヒドロキノリノ)ビス(アルキルアミノ)シラン、ビス(シクロアルキルアミノ)ビス(アルキルアミノ)シラン、1,1-ジ(アルキルアミノ)ジアルキル置換シラシクロアルカンが挙げられる。

【0036】

これらの中でもビス(アルキルアミノ)ジシクロペンチルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジイソプロピルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジ-t-ブチルシラン、ビス(アルキルアミノ)t-ブチルエチルシラン、ビス(アルキルアミノ)t-ブチルメチルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ビス(アルキルアミノ)シクロヘキシルメチルシラン、ビス(アルキルアミノ)ビス(デカヒドロナフチル)シラン、ビス(アルキルアミノ)シクロペンチルシクロヘキシルシラン、ビス(パ-ヒドロイソキノリノ)(アルキルアミノ)アルキルシラン、ビス(パ-ヒドロキノリノ)(アルキルアミノ)アルキルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジシクロペンチルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジイソプロピルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジ-t-ブチルシラン、ビス(アルキルアミノ)t-ブチルエチルシラン、ビス(アルキルアミノ)t-ブチルメチルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ビス(アルキルアミノ)シクロヘキシルメチルシラン、ビス(アルキルアミノ)ビス(デカヒドロナフチル)シラン、ビス(アルキルアミノ)シクロペンチルシクロヘキシルシラン、ビス(アルキルアミノ)シクロヘキシルテキシルシラン、テトラキス(メチルアミノ)シラン、トリス(アルキルアミノ)アルキルシラン、トリス(アルキルアミノ)シクロアルキルシラン、ビス(ジアルキルアミノ)ビス(アルキルアミノ)シラン、ジアルキルアミノトリス(アルキルアミノ)シラン、ビス(パ-ヒドロイソキノリノ)ビス(アルキルアミノ)シランが好ましく、さらに好ましくは、ビス(アルキルアミノ)ジシクロペンチルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジiso-プロピルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジ-t-ブチルシラン、ビス(アルキルアミノ)t-ブチルエチルシラン、ビス(アルキルアミノ)t-ブチルメチルシラン、ビス(アルキルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ビス(アルキルアミノ)シクロヘキシルメチルシラン、ビス(アルキルアミノ)ビス(デカヒドロナフテル)シラン、ビス(アルキルアミノ)シクロペンチルシクロヘキシルシラン、ビス(パ-ヒドロイソキノリノ)(アルキルアミノ)アルキルシラン、ビス(パ-ヒドロキノリノ)(アルキルアミノ)アルキルシランが挙げられる。

10

20

30

40

50

上記アミノシラン化合物の具体例を下記に例示する。トリス(メチルアミノ)メチルシラン、トリス(メチルアミノ)エチルシラン、トリス(メチルアミノ)n-プロピルシラン、トリス(メチルアミノ)iso-プロピルシラン、トリス(メチルアミノ)n-ブチルシラン、トリス(メチルアミノ)iso-ブチルシラン、トリス(メチルアミノ)t-ブチルシラン、トリス(メチルアミノ)シクロペンチルシラン、トリス(メチルアミノ)シクロヘキシルシラン、トリス(メチルアミノ)ビニルシラン、

【0037】

トリス(エチルアミノ)メチルシラン、トリス(エチルアミノ)エチルシラン、トリス(エチルアミノ)n-プロピルシラン、トリス(エチルアミノ)iso-プロピルシラン、トリス(エチルアミノ)n-ブチルシラン、トリス(エチルアミノ)iso-ブチルシラン、トリス(エチルアミノ)シクロペンチルシラン、トリス(エチルアミノ)シクロヘキシルシラン、トリス(エチルアミノ)ビニルシラン、トリス(エチルアミノ)フェニルシラン、

【0038】

トリス(n-プロピルアミノ)メチルシラン、トリス(n-プロピルアミノ)エチルシラン、トリス(n-プロピルアミノ)n-プロピルシラン、トリス(n-プロピルアミノ)iso-プロピルシラン、トリス(n-プロピルアミノ)n-ブチルシラン、トリス(n-プロピルアミノ)iso-ブチルシラン、トリス(n-プロピルアミノ)シクロペンチルシラン、トリス(n-プロピルアミノ)シクロヘキシルシラン、トリス(n-プロピルアミノ)ビニルシラン、

【0039】

トリス(iso-プロピルアミノ)メチルシラン、トリス(iso-プロピルアミノ)エチルシラン、トリス(iso-プロピルアミノ)n-プロピルシラン、トリス(iso-プロピルアミノ)iso-プロピルシラン、トリス(iso-プロピルアミノ)n-ブチルシラン、トリス(iso-プロピルアミノ)iso-ブチルシラン、トリス(iso-プロピルアミノ)シクロペンチルシラン、トリス(iso-プロピルアミノ)シクロヘキシルシラン、トリス(iso-プロピルアミノ)ビニルシラン、

【0040】

トリス(n-ブチルアミノ)イソプロピルシラン、トリス(sec-ブチルアミノ)エチルシラン、トリス(t-ブチルアミノ)メチルシラン、トリス(シクロペンチルアミノ)エチルシラン、トリス(シクロペンチルアミノ)イソプロピルシラン、トリス(シクロヘキシルアミノ)エチルシラン、トリス(シクロヘキシルアミノ)イソプロピルシラン、トリス(シクロヘキシルアミノ)ベンジルシラン、トリス(シクロヘキシルアミノ)フェニルシラン、トリス(シクロヘキシルアミノ)ビニルシラン、

【0041】

ビス(メチルアミノ)(ジメチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(ジエチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(メチルエチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(ジ-n-プロピルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(メチルn-プロピルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(メチルiso-プロピルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(メチルn-ブチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルn-ブチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルiso-ブチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルsec-ブチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルt-ブチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(メチルシクロペンチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルシクロペンチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(メチルシクロヘキシルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルシクロヘキシルアミノ)メチルシラン、

【0042】

ビス(メチルアミノ)(ジメチルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(ジエチルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(メチルエチルアミノ)エチルシラン

10

20

30

40

50

、ビス(メチルアミノ)(ジ-n-プロピルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(メチルn-プロピルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(メチルiso-プロピルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルn-ブチルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルiso-ブチルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルsec-ブチルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルt-ブチルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルiso-ブチルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルシクロペンチルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(メチルシクロヘキシルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(エチルシクロヘキシルアミノ)エチルシラン、10

【0043】

ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)n-プロピルシラン、ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)iso-プロピルシラン、ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)sec-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)iso-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)t-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)テキシルシラン、ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)シクロペンチルシラン、ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)シクロヘキシルシラン、ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)パーヒドロナフチルシラン、ビス(メチルアミノ)(iso-ブチルアミノ)アダマンチルシラン、20

【0044】

ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)メチルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)エチルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)n-プロピルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)iso-プロピルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)n-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)sec-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)iso-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)t-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)テキシルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)シクロペンチルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)シクロヘキシルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)パーヒドロナフチルシラン、ビス(メチルアミノ)(t-ブチルアミノ)アダマンチルシラン、30

【0045】

ビス(メチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(メチルアミノ)ジエチルシラン、ビス(メチルアミノ)ジビニルシラン、ビス(メチルアミノ)ジ-n-プロピルシラン、ビス(メチルアミノ)ジ-iso-プロピルシラン、ビス(メチルアミノ)ジ-n-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)ジ-isoso-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)ジ-sec-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)ジ-t-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)ジ-n-ネオペンチルシラン、ビス(メチルアミノ)ジシクロペンチルシラン、ビス(メチルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ビス(メチルアミノ)ジ4-メトキシフェニルシラン、40

【0046】

ビス(メチルアミノ)メチルエチルシラン、ビス(メチルアミノ)メチルt-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)メチルフェニルシラン、ビス(メチルアミノ)エチルt-ブチルシラン、ビス(メチルアミノ)sec-ブチルメチルシラン、ビス(メチルアミノ)sec-ブチルエチルシラン、ビス(メチルアミノ)メチルシクロペンチルシラン、ビス(メチルアミノ)エチルシクロペンチルシラン、ビス(メチルアミノ)シクロペンチルシクロヘキシルシラン、ビス(メチルアミノ)メチルシクロヘキシルシラン、ビス(メチルアミノ)ジデカヒドロナフチルシラン、ビス(メチルアミノ)テキシルメチルシラン、50

【0047】

ビス(エチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(エチルアミノ)ジエチルシラン、ビス(エチルアミノ)ジビニルシラン、ビス(エチルアミノ)ジ-n-プロピルシラン、ビス(エチルアミノ)ジ-i s o - プロピルシラン、ビス(エチルアミノ)ジ-n-ブチルシラン、ビス(エチルアミノ)ジ-i s o - ブチルシラン、ビス(エチルアミノ)ジ-s e c - ブチルシラン、ビス(エチルアミノ)ジ-t - ブチルシラン、ビス(エチルアミノ)ジシクロペンチルシラン、ビス(エチルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ビス(エチルアミノ)ジデカヒドロナフチルシラン、

【0048】

ビス(エチルアミノ)メチルエチルシラン、ビス(エチルアミノ)メチルt - ブチルシラン、ビス(エチルアミノ)メチルフェニルシラン、ビス(エチルアミノ)エチルt - ブチルシラン、ビス(エチルアミノ)s e c - ブチルメチルシラン、ビス(エチルアミノ)s e c - ブチルエチルシラン、ビス(エチルアミノ)メチルシクロペンチルシラン、ビス(エチルアミノ)シクロペンチルシクロヘキシルシラン、ビス(エチルアミノ)メチルシクロヘキシルシラン、ビス(エチルアミノ)t - ブチルイソブチルシラン、ビス(エチルアミノ)シクロヘキシルテキシルシラン、

【0049】

ビス(n - プロピルアミノ)ジメチルシラン、ビス(n - プロピルアミノ)ジエチルシラン、ビス(n - プロピルアミノ)ジビニルシラン、ビス(n - プロピルアミノ)ジ-n - プロピルシラン、ビス(n - プロピルアミノ)ジ-i s o - プロピルシラン、ビス(n - プロピルアミノ)ジ-n - ブチルシラン、ビス(n - プロピルアミノ)ジ-i s o - ブチルシラン、ビス(n - プロピルアミノ)ジ-s e c - ブチルシラン、ビス(n - プロピルアミノ)ジ-t - ブチルシラン、ビス(n - プロピルアミノ)ジ-n - ネオペンチルシラン、ビス(n - プロピルアミノ)ジシクロペンチルシラン、ビス(n - プロピルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、

10

20

【0050】

ビス(i s o - プロピルアミノ)ジメチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジエチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジビニルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジ-n - プロピルシラン、

ビス(i s o - プロピルアミノ)ジ-i s o - プロピルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジ-n - ブチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジ-i s o - ブチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジ-s e c - ブチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジ-t - ブチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジネオペンチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジデカヒドロナフチルルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジベンジルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)ジフェニルシラン、

30

【0051】

ビス(i s o - プロピルアミノ)メチルエチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)メチルt - ブチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)エチルt - ブチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)s e c - ブチルメチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)s e c - ブチルエチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)メチルシクロペンチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)メチルネオペンチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)メチルシクロペンチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)i s o - プロピルシクロペンチルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)シクロペンチルシクロヘキシルシラン、ビス(i s o - プロピルアミノ)メチルシクロヘキシルシラン、

40

テトラキス(メチルアミノ)シラン、テトラキス(エチルアミノ)シラン、テトラキス(n - プロピルアミノ)シラン、テトラキス(i s o - プロピルアミノ)シラン、テトラ

50

キス (n - プチルアミノ) シラン、テトラキス (i s o - プチルアミノ) シラン、テトラキス (s e c - プチルアミノ) シラン、テトラキス (n - ヘキシルアミノ) シラン、

【 0 0 5 2 】

ノ) ビス(ジ-iso-プロピルアミノ)シラン、ビス(メチルアミノ)ビス(ジ-n-ブチルアミノ)シラン、ビス(メチルアミノ)ビス(ジ-isobutylアミノ)シラン、ビス(メチルアミノ)ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)シラン、ビス(メチルアミノ)ビス(ジ-t-ブチルアミノ)シラン、ビス(メチルアミノ)ビス(ジシクロペンチルアミノ)シラン、ビス(メチルアミノ)ビス(ジシクロヘキシルアミノ)シラン、

【 0 0 5 3 】

トリス(ジメチルアミノ)(メチルアミノ)シラン、トリス(ジエチルアミノ)(メチルアミノ)シラン、トリス(ジ-n-プロピルアミノ)(メチルアミノ)シラン、トリス(ジ-i s o -プロピルアミノ)(メチルアミノ)シラン、トリス(ジ-n-ブチルアミノ)(メチルアミノ)シラン、トリス(ジ-i s o -ブチルアミノ)(メチルアミノ)シラン、トリス(t-ブチルアミノ)(メチルアミノ)シラン、トリス(シクロペンチルアミノ)(メチルアミノ)シラン、トリス(シクロヘキシルアミノ)(メチルアミノ)シラン、

トリス(ジメチルアミノ)(エチルアミノ)シラン、トリス(ジエチルアミノ)(エチルアミノ)シラン、トリス(ジ-n-プロピルアミノ)(エチルアミノ)シラン、トリス(ジ-isoo-プロピルアミノ)(エチルアミノ)シラン、トリス(ジ-n-ブチルアミノ)(エチルアミノ)シラン、トリス(ジ-isoo-ブチルアミノ)(エチルアミノ)シラン、トリス(t-ブチルアミノ)(エチルアミノ)シラン、トリス(シクロペンチルアミノ)(エチルアミノ)シラン、トリス(シクロヘキシルアミノ)(エチルアミノ)シラン、トリス(ジメチルアミノ)(n-プロピルアミノ)シラン、トリス(ジエチルアミノ)(n-プロピルアミノ)シラン、トリス(ジ-n-プロピルアミノ)(n-プロピルアミノ)シラン、トリス(ジ-isoo-プロピルアミノ)(n-プロピルアミノ)シラン、

トリス(ジ-n-ブチルアミノ)(n-プロピルアミノ)シラン、トリス(ジ-isob-ブチルアミノ)(n-プロピルアミノ)シラン、トリス(t-ブチルアミノ)(n-プロピルアミノ)シラン、トリス(シクロペンチルアミノ)(n-プロピルアミノ)シラン、トリス(シクロヘキシルアミノ)(n-プロピルアミノ)シラン

1,1-ビスマチルアミノシラシクロブタン、1,1-ビスマチルアミノシラシクロペンタン、1,1-ビスマチルアミノシラシクロヘキサン、1,1-ビスマチルアミノシラシクロペンタン、1,1-ビスマチルアミノシラシクロヘキサン、1-メチルアミノ-1-エチルアミノシラシクロペンタン、1-メチルアミノ-1-エチルアミノシラシクロヘキサン、1,1-ビス(エチルアミノ)-2,5-ジメチルシラシクロペンタン、1,1-ビス(エチルアミノ)-2,6-ジメチルシラシクロヘキサン、1,1-ビス(エチルアミノ)-2,6-ジエチルシラシクロペンタン、1,1-ビス(エチルアミノ)-2,6-ジエチルシラシクロヘキサン等が挙げられる。
10

【0054】

本発明においては上記の成分(A)、成分(B)および成分(C)から成る触媒に更に触媒性能を高めるために、必要に応じて、成分(C)以外の有機ケイ素化合物(以下、「成分(D)」)ということがある。)を併用することができる。上記の成分(D)の有機ケイ素化合物を具体的に例示すると、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、t-ブチル(メチル)ジメトキシシラン、t-ブチル(エチル)ジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシル(メチル)ジメエトキシシラン、シクロペンチル(エチル)ジメトキシシラン、シクロペンチル(シクロヘキシル)ジメトキシシラン、3-メチルシクロヘキシル(シクロペンチル)ジメトキシシラン、4-メチルシクロヘキシル(シクロペンチル)ジメトキシシラン、3,5-ジメチルシクロヘキシル(シクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジ-t-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジシクロヘキシルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジシクロヘキシルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(エチル-n-プロピルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(エチル-n-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(エチル-t-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(イソキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(エチル-t-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(エチルイソブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(エチル-n-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(エチルイソブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(イソブチル-n-プロピルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(イソブチル-t-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(イソブチル-エチル)ジメトキシシラン、ビス(エチル-n-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(エチル-t-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン、n-プロピル(ジイソプロピルアミノ)ジメトキシシラン、イソプロピル(ジ-t-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、シクロヘキシル(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(ジ-t-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(パ-ヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン、n-プロピル(パ-ヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン、イソブチル(パ-ヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン、n-ブチル(パ-ヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-t-ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-t-ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジシクロヘキシルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-2-メチルシクロヘキシルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-t-ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジイソキノリノ)ジエトキシシラン、ビス(ジキノリノ)ジエトキシシラン、ビス(エチル-n-ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(エチル-n-ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(エチルイソブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(エチル-t-ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(エチル-イソブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(エチル-t-ブチルアミ
20
30
40
50

ノ) ジエトキシシラン、ビス(イソブチル-*n*-プロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(エチルシクロペンチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(エチルシクロヘキシルアミノ)ジエトキシシラン、*n*-プロピル(ジイソプロピルアミノ)ジエトキシシラン、エチル(パー-ヒドロイソキノリノ)ジエトキシシラン、*n*-プロピル(パー-ヒドロイソキノリノ)ジエトキシシラン、イソプロピル(パー-ヒドロイソキノリノ)ジエトキシシラン、*n*-ブチル(パー-ヒドロイソキノリノ)ジエトキシシラン、エチル(パー-ヒドロキノリノ)ジエトキシシラン、*n*-プロピル(パー-ヒドロキノリノ)ジエトキシシラン、*n*-ブチル(パー-ヒドロキノリノ)ジエトキシシラン、イソプロピル(パー-ヒドロキノリノ)ジエトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシラン、ジ-*n*-ブロピルアミノトリメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルアミノトリメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルアミノトリメトキシシラン、ジシクロペンチルアミノトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルアミノトリメトキシシラン、ジ-2-メチルシクロヘキシルアミノトリメトキシシラン、イソキノリノトリメトキシシラン、キノリノトリメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ジ-*n*-ブロピルアミノトリエトキシシラン、エチル-*t*-ブチルアミノトリエトキシシラン、エチル-sec-ブチルアミノトリエトキシシラン、ジシクロペンチルアミノトリエトキシシラン、ジシクロヘキシルアミノトリエトキシシラン、ジ-2-メチルシクロヘキシルアミノトリエトキシシラン、パー-ヒドロイソキノリノトリエトキシシラン、パー-ヒドロキノリノトリエトキシシラン、ビス(*t*-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(シクロヘキシルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(*t*-ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(シクロヘキシルアミノ)ジエトキシシラン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、アミールエーテル、ジフェニールエーテル、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン等のエーテル類、が好ましく用いられ、該有機ケイ素化合物(D)は1種あるいは2種以上を組合わせて用いることができる。
10
20

【0055】

本発明におけるエチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法は、上記成分(A)、(B)および(C)、また必要に応じて成分(D)からなる触媒の存在下に、5重量%以下の含有量のエチレンを含んでいてもよいプロピレン主体のモノマーを重合させて全重合体の20~95重量%に相当する量の中間体を得る第1工程と、該中間体の存在下、プロピレンとエチレンを重合させて全エチレン含有量が3~60重量%であるプロピレン共重合体を得る方法である。
30

【0056】

第1工程において、触媒を構成する各成分の使用量比は、本発明の効果に影響を及ぼすことのない限り任意であり、特に限定されるものではないが、通常成分(B)は成分(A)中のチタン原子1モル当たり、1~2000モル、好ましくは50~1000モルの範囲で使用される。成分(C)は成分(B)1モル当たり、0.002~10モル、好ましくは0.01~2モル、特に好ましくは0.05~0.5モルの範囲で用いられる。成分(D)を併用する場合、成分(B)1モル当たり、0.0001~10モル、好ましくは0.001~1モル、特に好ましくは0.001~0.5モルの範囲で用いられ、また成分(C)1モル当たり、0.001~10モル、好ましくは0.005~1モル特に好ましくは0.01~0.5モルの範囲で用いられる。
40

【0057】

各成分の接触順序は任意であるが、重合系内にまず有機アルミニウム化合物(B)を装入し、次いで、成分(C)を接触させるか、予め混合した成分(C)及び成分(D)を接触させるか、あるいは、成分(C)及び成分(D)を任意の順序に接触させて、固体触媒成分(A)を接触させることが望ましい。あるいは重合系内にまず有機アルミニウム化合物(B)を装入し、一方で成分(A)と、成分(C)、又は成分(C)及び成分(D)とを予め接触させ、接触させた成分(A)と成分(C)または成分(C)及び成分(D)と
50

を重合系内に装入して接触させ触媒を形成することも好ましい態様である。このように予め成分(A)と、成分(B)又は成分(C)及び成分(D)とを接触処理することによって、触媒の水素レスポンスおよび生成ポリマーの結晶性をより向上させることが可能となる。

【 0 0 5 8 】

第1工程における重合条件は、共重合温度は200以下、好ましくは150以下、より好ましくは50~100、重合圧力は10MPa以下、好ましくは6MPa以下、より好ましくは0.1~5MPaである。また、連続重合法、バッチ式重合法のいずれも可能である。重合反応はプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンのごとき不活性炭化水素溶媒によるスラリー重合もしくは溶液重合、重合温度において、液状のオレフィンを媒体とするバルク重合または気相重合も可能である。また、第1工程における重合は1段であっても多段であってもよい。第1工程は、プロピレン単独重合が好ましく、重合はバルク重合または気相重合が好ましい。

第1工程において、プロピレンの単独重合が好ましいが、エチレンは微量、すなわち5重量%以下で含まれていてもよい。すなわち、プロピレンとエチレンを重合する場合、プロピレンとエチレンの混合物を反応容器に供給して用いてもよく、またプロピレンとエチレンを反応容器に独立して連続で供給してもよい。バルク重合の場合、プロピレンとエチレン混合物中、エチレン含有量は5重量%以下、好ましくは3重量%以下であり、気相重合の場合、反応容器へのガス供給量基準でプロピレン1NL/分当たり、0~0.08NL/分、好ましくは0~0.05NL/分である。また、第1工程において得られる中間重合体中のエチレン含有量は5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。第1工程において、上記中間体を得た後は、通常、バグフィルター装置などで、連続的に固体重合体から未反応モノマーを分離する。

【 0 0 5 9 】

第2工程は、第1工程で得られた中間体の存在下、好ましくはプロピレン100モル%に対してエチレンが3~300モル%、特に好ましくは5~200モル%に相当するプロピレンとエチレンを重合させて全エチレン含有量が3~60重量%、好ましくは3~40重量%、特に好ましくは10~40重量%のエチレン・プロピレンブロック共重合体を得る工程である。第2工程で使用するエチレン量が、第2工程で使用するプロピレン100モル%に対して3モル%未満であると、得られる重合体の耐衝撃性が低下等する点で好ましくなく、300モル%を越えると、得られる重合体の剛性が低下等する点で好ましくない。

【 0 0 6 0 】

第2工程における共重合温度、圧力及び重合法は、前記第1工程と同様であるが、第2工程は、中間体の存在下、プロピレンとエチレンを共重合させるが、重合は気相重合が好ましい。第2工程において、プロピレンとエチレンの重合は、プロピレンとエチレンの混合物を反応容器に供給して用いてもよく、またプロピレンとエチレンを反応容器に独立して連続で供給してもよい。また、重合時には分子量を調節するために水素などの連鎖移動剤を添加することも可能である。また、ブロック共重合において、多段重合槽を用いる場合、上記触媒成分(A)~(C)は、第1工程で用いた重合槽で用いればよく、多段重合槽を構成する第2工程を行なう場合、特に制限はないが、各段の重合槽に、必要に応じて、成分(B)、(C)及び(D)、成分(C)及び(D)、または成分(C)を追加供給してもよい。

上記のように、第1工程においては、全重合体の20~95重量%、好ましくは30~85重量%に相当する量の中間体を形成させ、特定量の中間体を得、次いで第2工程において、特定量の全エチレン含有量を含む共重合体を得、種々の組成の共重合体を製造することにより、弾性、剛性、表面特性や低温衝撃性などの特性の異なる重合体を得ることができる。第1工程および第2工程におけるプロピレンとエチレンの組成、また第1工程と第2工程で生成される重合体の比率については、目的とする重合体のグレードにより適宜制御すればよいが、特に、第2工程において、プロピレンとエチレンの共重合体(ゴム成

10

20

30

40

50

分)が十分に生成することができるため、最終的にゴム成分の比率の高い弾性と剛性のバランスの良好な優れたエチレン・プロピレンブロック共重合体を得ることができる。

【0061】

また、第1工程、全重合体中、中間重合体の量を上記数値範囲に制御し、さらに第2工程において、共重合体中、全エチレン含有量を上記数値範囲に制御する方法としては、触媒の第1工程及び第2工程における重合活性に応じて第1工程の反応時間と第2工程の反応時間を制御する方法、連続重合装置においては、装置内での平均重合速度と平均滞留時間の積で重合体の生産量を推算する方法、また第1工程におけるプロピレンの供給量及び第2工程におけるプロピレンとエチレンの供給量を制御する方法、反応器の原料フィードガス組成と出口組成を連続的に定量分析し、自動的にその組成を制御する方法が挙げられる。10

プロピレンの単独重合からエチレン・プロピレンブロック共重合に移行する場合は、最終製品中のジェル生成を防止するために、アルコール類、酸素ガスあるいはケトンなど既知の電子供与性化合物を重合系に添加することができる。アルコール類の具体例としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられ、使用量は成分(B)1モルに対し0.01~10モル好ましくは0.1~2モルである。

更に、エチレン・プロピレン共重合体の製造における上記第1工程および第2工程(第1工程および第2工程を合わせて「本重合」ともいう。)に先立ち、触媒活性、立体規則性及び生成する粒子性状度等を一層改善させるために、予備重合を行うことが望ましい。予備重合の際には、本重合と同様のオレフィン類あるいはスチレン等のモノマーを用いることができる。具体的には、オレフィン類の存在下に成分(A)、成分(B)及び/又は成分(C)を接触させ、成分(A)1g当たり0.01~100gのポリオレフィンを予備的に重合させ、更に成分(B)及び/又は成分(C)を接触させ触媒を形成する。また成分(D)を併用する場合、上記予備重合時にオレフィン類の存在下に成分(A)、成分(B)及び成分(D)を接触させ、本重合の際に成分(C)を用いることもできる。20

【0062】

予備重合を行うに際して、各成分及びモノマーの接触順序は任意であるが、好ましくは、不活性ガス雰囲気あるいはプロピレンなどの重合を行うガス雰囲気に設定した予備重合系内にまず成分(B)を装入し、次いで成分(C)及び/または成分(D)を接触させ、次いで成分(A)を接触させた後、プロピレン等のオレフィン及び/又は1種あるいは2種以上の他のオレフィン類を接触させる。予備重合温度は任意であり、特に制限はないが、好ましくは-10~70の範囲、更に好ましくは0~50の範囲である。30

【0063】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。なお、重合体の各特性は以下の方法により評価した。

【0064】

(ホモポリプロピレン(ホモPP)部の立体規則性の評価(XS(重量%))

第1工程で重合したホモPPの一部を、重合器から抜き出したホモPP部重合体試料(C)gを加熱キシレンに溶解し、冷却後(23)の不溶解部の重量(D)gを測定し、次式; $XS(\text{重量\%}) = (C - D)g / (C)g \times 100$ により、キシレン溶解部の重量%(XS)をもとめた。40

【0065】

(ホモPP部の触媒の重合活性)

触媒活性は下式; 触媒活性 = 生成重合体(E)g / 固体触媒成分g / 1時間により算出した。ホモPP部の触媒の重合活性は、表1中、第一工程(ホモ段)重合活性で示した。また、得られたホモPP部及び得られたエチレン・プロピレンブロック共重合体の溶融流動性(MFR)の測定はASTM D1238の方法に準じて測定した。得られたエチレン・プロピレンブロック共重合体(ICP)の溶融流動性は、表1中、ICP(MFR)で表示した。

【0066】

10

20

30

40

50

(エチレン・プロピレンブロック共重合反応でのエチレン・プロピレンブロック共重合ポリマーの生成量の評価)

エチレン・プロピレンブロック重合時間毎のポリマー生成量の評価を下記の式で計算されるブロック率で示した。ブロック率(%)はオートクレーブ重量(F)g、ホモPP重合段終了後、未反応モノマー除去後のオートクレーブ重量(G)g、共重合60分後のオートクレーブ重量(I)g、共重合120分後のオートクレーブ重量(K)gを測定し、次式により算出した。

$$\text{ホモ重合体 g} = (G - F) g$$

$$\text{共重合 60 分後のブロック率(%)} = (I - G) g / (I - F) g \times 100$$

$$\text{共重合 120 分後のブロック率(%)} = (K - G) g / (K - F) g \times 100$$

10

【0067】

(EPR含有量、エチレン含有量の評価)

ブロック共重合体中のエチレン・プロピレンゴム成分(以下EPR)の含有量を以下の方法により測定した。攪拌機および冷却管を具備した1リットルの容積のフラスコに、エチレン・プロピレンブロック共重合体約2.5g、2,6-ジ-t-ブチルp-クレゾール8mg、p-キシレン250mlを投入し、溶媒の沸点下で、ブロック共重合体が完全に溶解するまで攪拌した。次に、フラスコを室温まで放冷却し、15時間放置し、固体物を析出させた。これを遠心分離機により固体部分と液相部分とに分離した。その固体部分をビーカーに取り、これにアセトン500mlを加えて、室温で15分間攪拌した後、固体物を濾過乾燥させ、この重量を測定した(この重量をBとする)。また、分離した液相部分は溶媒を留去し、固体物を乾燥させて重量を測定した(この重量をCとする)。ブロック共重合体中のEPRの含有量(重量%)は、 $C(g) \times 100 / \{B(g) + C(g)\}$ の式により算出した。EPR中のエチレン含有量およびp-キシレン不溶部の固体B中のエチレン含有量は、 $^{13}\text{C-NMR}$ で測定した。それぞれ、実施例の表、においてエチレン含有量(in EPR)および(in XI)で示した。

20

(EPRの極限粘度() (dl/g)の測定)

EPRの極限粘度()は、ウベローデ型粘度計を用いて、135のデカリン中で、濃度0.1、0.2、および0.5g/dlの3点について還元粘度を測定し、次に、還元粘度を濃度に対しプロットし、濃度をゼロに外挿する外挿法によって極限粘度を求めた。

30

【0068】

参考例1

<成分(C)のアミノシラン化合物の合成>

ジシクロペンチルジメトキシシランと2倍モルのエチルアミンのLi塩との反応で、定法により合成した。得られたビス(エチルアミノ)ジシクロペンチルシランは収率84.6%、沸点は118/2.4mmHgであった。C、H、Nの元素分析値()内は理論値であった。C; 66.05% (66.07%)、H; 11.86% (11.88%)、N; 11.02% (11.01%)

【0069】

参考例2

40

<成分(C)のアミノシラン化合物の合成>

定法により、ジイソプロピルジメトキシシランと2倍モルのエチルアミンのLi塩との反応で、ビス(エチルアミノ)ジイソプロピルシランを合成し、減圧蒸留により精製分離し、ガスクロマトグラフィーでの純度で96%の目的化合物を得た。C、H、Nの元素分析値()内は理論値であった。C; 59.31% (59.34%)、H; 12.96% (12.95%)、N; 13.82% (13.84%)

【0070】

参考例3

<成分(C)のアミノシラン化合物の合成>

定法により、シクロヘキシルメチルジメトキシシランと2倍モルのメチルアミンのLi

50

塩との反応で、ビス(メチルアミノ)シクロヘキシリメチルシランを合成し、減圧蒸留により精製分離し、ガスクロマトグラフィーでの純度で95%の目的化合物を得た。C、H、Nの元素分析値()内は理論値であった。C；57.97% (58.00%)、H；11.97% (11.70%)、N；15.02% (15.03%)

【0071】

参考例4

<成分(C)のアミノシラン化合物の合成>

定法により、t-ブチルメチルジメトキシシランと2倍モルのエチルアミンのLi塩との反応で、ビス(エチルアミノ)t-ブチルメチルシランを合成し、減圧蒸留により生成分離し、ガスクロマトグラフィーでの純度で97%の目的化合物を得た。C、H、Nの元素分析値()内は理論値であった。C；57.36% (57.38%)、H；12.82% (12.84%)、N；14.85% (14.87%)

10

【0072】

参考例5

<成分(A)の固体触媒の合成>

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量200mlの丸底フラスコにジエトキシマグネシウム10gおよびトルエン80mlを装入して、懸濁状態とした。次いで該懸濁溶液に四塩化チタン20mlを加えて、昇温し、62に達した時点でフタル酸ジエチル1.0mlを加え、さらに昇温して110に達した時点でフタル酸ジオクチル3.5mlを加え、さらに昇温して112とした。その後112の温度を保持した状態で、1.5時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、90のトルエン100mlで2回洗浄し、新たに四塩化チタン20mlおよびトルエン80mlを加え、100に昇温し、2時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、40のn-ヘプタン100mlで10回洗浄して、固体触媒成分を得た。なお、この固体触媒成分中の固液を分離して、固体分中のチタン含有率を測定したところ、2.46重量%であった。

20

【0073】

(実施例1)

<エチレン-プロピレンブロック共重合体の合成>

(予備重合及び第1工程)

高純度窒素ガス(99.9999%)30kg/cm²の加圧と放圧を10回繰り返して、完全に置換された内容積2.0Lの攪拌機および加圧ポリマーサンプル抜き出し装置を装備したオートクレーブ(反応器)の重量を測定した。次いで、この反応器にトリエチルアルミニウム(以下TEA)、参考例1で得られたビス(エチルアミノ)ジシクロペンチルシラン(以下BEADC)および参考例5で得られた固体触媒成分をチタン原子として0.0026mmol装入し、重合用触媒を形成した。このとき固体触媒固体成分中のTi、TEA、およびBEADCのモル比(Ti/TEA/BEADC)は1/600/120とした。その後、水素ガス4L、液化プロピレン1.4Lを装入し、20で5分間予備重合した後、70で、1時間プロピレンの重合を行い、未反応のモノマーを放出した。

30

次いで、高純度チッソガスを0.5MPa加圧し、次いで放圧する操作を5回繰り返して、反応器を窒素ガス雰囲気とした。ここでオートクレーブの重量を測定して、ホモPPの生産量(重量)を算出した。共重合時の攪拌効率を考慮して、反応器内のホモPPが約200gになるように窒素ガス下に、ポリマー抜き出し装置からホモPPを抜き出し、ホモPPの評価用試料とした。

40

(第2工程)

次に、約200gのホモPP及び触媒系の共存下、プロピレン、エチレン、水素をこの順にガス供給速度比が、プロピレン/エチレン/水素=2.0/1.4/0.06(NL/分)となるように且つ、全圧が1.2MPaになるように連続的に反応器に供給し、70で最長2時間の共重合を行なった。共重合は反応時間30分、60分、90分、120分のそれぞれのバッチ重合とした。バッチ重合終了後、ガスの供給を停止して、反応器

50

の重量を測定し、共重合体の生成重量から、各時間での共重合体生成量の評価としてブロック率を算出した。同時に、分析に必要な量の重合体を抜き出し、共重合体の組成分析を実施し、その経時変化を観測した。その結果を表1に示した。なお、実施例1の第1工程において、中間重合体の量は、 $215\text{ g} \times 100 / 443.3\text{ g} = 48.5\text{ 重量\%}$ であった。

【0074】

参考例6

<固体触媒成分の調製>

攪拌機を具備し、窒素ガスで充分に置換された、容量500m1の丸底フラスコに、無水塩化マグネシウム4.76g、デカン25m1及び2-エチルヘキシリアルコール23.4m1を装入し、130で2時間反応させ、均一溶液とした。次いで、該均一溶液に無水フタル酸1.11gを添加し、130で1時間反応させた。次いで該溶液を、攪拌機を具備し、窒素ガスで充分に置換された、容量500m1の丸底フラスコに装入され、-20に保持されたチタンテトラクロライド200m1中へ、1時間かけて全量滴下した。次いで、該混合溶液を4時間かけて110まで昇温した後、フタル酸ジイソブチル2.68m1を添加し、2時間反応させた。反応終了後、濾過により液体部分を除去し、残った固体成分を110でデカン及びヘキサンで遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄し、濾過、乾燥して、粉末状の固体触媒成分を得た。この固体触媒成分中のチタン含有量を測定したところ、3.1重量%であった。

【0075】

(実施例2)

<重合用触媒の形成及び重合>

参考例6で得られた固体触媒成分を用いたこと以外は、実施例1と同様に重合用触媒の形成及びブロック共重合を2時間行った。得られた結果を表1に示す。

【0076】

参考例7

<固体触媒成分の調製>

攪拌機を具備し、窒素ガスで充分に置換された、容量1000m1の丸底フラスコに、グリニヤール用削状マグネシウム32gを投入した。次いで、該マグネシウムに、ブチルクロライド120g及びジブチルエーテル500m1の混合液を、50で4時間かけて滴下し、その後60で1時間反応させた。反応終了後、反応溶液を室温に冷却し、濾過により固形分を除去し、マグネシウム化合物溶液を得た。次いで、攪拌機を具備し、窒素ガスで充分に置換された、容量500m1の丸底フラスコに、ヘキサン240m1、テトラブロキシチタン5.4g及びテトラエトキシシラン61.4gを装入し均一溶液としたところへ、該マグネシウム化合物溶液150m1を、5で4時間かけて滴下し反応させ、その後室温で1時間攪拌した。次いで、該反応溶液を室温で濾過し、液状部分を除去した後、残った固体分をヘキサン240m1で8回洗浄し、減圧乾燥させて、固体生成物を得た。次いで、該固体生成物8.6gを、攪拌機を具備し、窒素ガスで充分に置換された、容量100m1の丸底フラスコに装入し、更にトルエン48m1及びフタル酸ジイソブチル5.8m1を加え、95で1時間反応させた。その後、濾過により液状部分を除去した後、残った固体分をトルエン85m1で8回洗浄した。洗浄終了後、フラスコにトルエン21m1、フタル酸ジイソブチル0.48m1及びチタンテトラクロライド12.8m1を加え、95で8時間反応させた。反応終了後、95で固液分離し、固形分をトルエン48m1で2回洗浄し、次いで上記フタル酸ジイソブチル及びチタンテトラクロライドの混合物による処理を同一条件で再度行い、ヘキサン48m1で8回洗浄し、濾過、乾燥して、粉末状の固体触媒成分を得た。この固体触媒成分中のチタン含有量を測定したところ、2.1重量%であった。

【0077】

(実施例3)

<重合用触媒の形成及び重合>

10

20

30

40

50

参考例 7 で得られた固体触媒成分を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に重合用触媒の形成及びプロック共重合を 2 時間行った。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

(実施例 4)

< エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成 >

プロック共重合段におけるガス供給速度比プロピレン / エチレン / 水素 = 2 . 0 / 1 . 4 / 0 . 0 6 (N L / 分) に代えて、プロピレン / エチレン / 水素 = 2 . 0 / 1 . 4 / 0 . 1 2 (N L / 分) とした以外は実施例 1 と同様にして、エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成を実施した。その結果を表 1 に示した。但し、第 2 工程の共重合はバッチ重合とし、60 分重合と 120 分重合をそれぞれ実施した。以下、実施例 5 及び 6 並びに比較例 2 及び 3 も同様である。

10

【 0 0 7 9 】

(実施例 5)

< エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成 >

エチレン・プロピレンプロック共重合段におけるガス供給速度比プロピレン / エチレン / 水素 = 2 . 0 / 1 . 4 / 0 . 0 6 (N L / 分) に代えて、プロピレン / エチレン / 水素 = 2 . 0 / 1 . 4 / 0 . 1 8 (N L / 分) とした以外は実施例 1 と同様にして、エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成を実施した。その結果を表 1 に示した。

【 0 0 8 0 】

(実施例 6)

20

< エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成 >

ビス (エチルアミノ) ジシクロペンチルシランに代えて参考例 2 で得たビス (エチルアミノ) ジイソプロピルシランを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成を実施した。その結果を表 2 に示した。

【 0 0 8 1 】

(実施例 7)

< エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成 >

ビス (エチルアミノ) ジシクロペンチルシランの代わりに参考例 3 で得たビス (メチルアミノ) シクロヘキシルメチルシランを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成を 2 時間実施した。その結果を表 2 に示した。

30

【 0 0 8 2 】

(実施例 8)

< エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成 >

ビス (エチルアミノ) ジシクロペンチルシランの代わりに参考例 4 で得たビス (エチルアミノ) t - ブチルメチルシランを使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成を 2 時間実施した。その結果を表 2 に示した。

【 0 0 8 3 】

比較例 1

< エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成 >

ビス (エチルアミノ) ジシクロペンチルシランの代わりにシクロヘキシルメチルジメトキシシランを用いた以外、実施例 1 と同様にして、エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成を実施した。その結果を表 2 に示した。

40

【 0 0 8 4 】

比較例 2

< エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成 >

ビス (エチルアミノ) ジシクロペンチルシランの代わりにジシクロペンチルジメトキシシランを用いた以外、実施例 1 と同様にして、エチレン - プロピレンプロック共重合体の合成を実施した。その結果を表 2 に示した。

【 0 0 8 5 】

比較例 3

50

<エチレン - プロピレンブロック共重合体の合成>

ビス(エチルアミノ)ジシクロペンチルシランの代わりにジエチルアミノトリエトキシシランを用いた以外、実施例1と同様にして、エチレン - プロピレンブロック共重合体の合成を実施した。その結果を表2に示した。

【0086】

【表1】

実施例	ホモ段重合活性 (g-PP/g-Cat・h)	XS (Wt%)	ホモPP (MFR)	共重合時間 (min.)	ブロッカ率 (Wt%)	(MFR)	I C P	エチレン含量 (Wt%)	E P R
1	42,000	1.4	155	30	22.5	24	38.2	3.3	5.0
	39,200	1.3	145	60	35.2	11	38.1	4.8	4.9
	41,600	1.3	145	90	43.1	6.1	37.8	6.3	4.7
	43,100	1.3	140	120	51.5	4.5	36.0	6.5	4.5
2	22,000	1.5	165	120	51.3	7.8	37.0	6.9	5.0
3	42,000	1.3	140	120	50.9	4.3	36.4	6.7	4.6
4	39,100	1.2	150	60	36.8	14	38.7	4.6	4.5
5	39,600	1.3	150	120	50.4	6.1	36.2	6.9	3.9
6	42,500	1.2	140	60	32.1	27	35.6	3.6	3.2
7	44,000	1.2	130	120	41.3	18	35.1	4.4	3.0
8	41,000	1.2	230	60	36.2	39.8	36.1	3.4	2.9
6	40,300	1.2	240	120	47.5	30.2	35.8	4.2	2.6
7	41,200	0.9	80	120	49.8	2.1	36.3	6.2	4.9
8	47,300	1.2	180	120	50.3	8.1	35.8	6.5	3.9

【0087】

【表2】

比較例	ホモ段重合活性 (g-PP/g-Cat · h)	XS (Wt%)	ホモPP (MFR)	共重合時間 (min.)	ブロック率 (Wt%)	ICP (MFR)	エチレン/含量 (Wt%)	EPR
1	46,900	1.7	25	30	15.2	15	32.8	2.1
	48,200	1.8	23	60	24.3	11	32.3	3.2
	47,600	1.8	20	90	31.6	7.8	31.0	4.0
	46,700	1.7	21	120	37.1	6.2	30.8	4.6
2	53,000	0.9	9.6	60	27.7	2.6	39.1	3.2
	50,400	0.9	9.0	120	42.1	1.1	31.6	3.5
3	42,800	1.5	80	60	18.1	37	38.1	2.6
	40,700	1.5	70	120	28.4	17	37.6	3.1

【0088】

上記の結果から、本発明の方法で得られたエチレン・プロピレンブロック共重合体は、従来技術である比較例に比べ、エチレン・プロピレンブロック共重合時間と共にブロック率が上昇し、重合活性が長時間維持される。また同じ水素量下でのホモポリプロピレンのMFRは比較例の7倍以上の大きさであり、水素による連鎖移動性（水素レスポンス）が極めて優れていることが明白である。ホモポリプロピレンは比較例に比較してMFRが大きくても立体規則性の評価であるXS（p-キシレン可溶部）の値が1.5重量%以下であって、極めて立体規則性が高い。また、エチレン・プロピレンブロック共重合で生成す

10

20

30

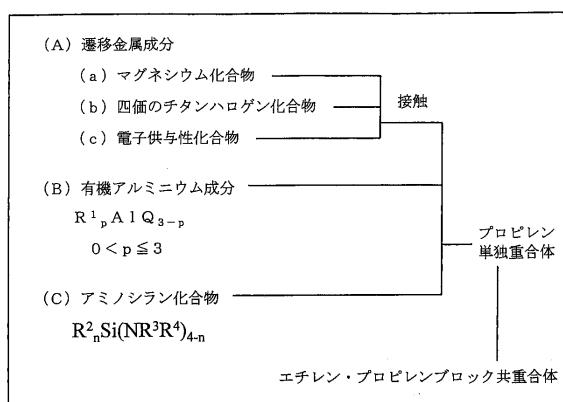
40

50

るEPRも水素量により容易に制御出来、高EPR含有量のエチレン・プロピレンブロック共重合体のMFRを大きくすることが出来た。結果として、これらの結果から本発明の方法により、直重合において、高性能で、安価なエチレン・プロピレンブロック共重合体の製造が可能となった。

【図1】

第1図



フロントページの続き

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 国際公開第2006/129773 (WO, A1)

特開2007-224097 (JP, A)

特開2006-063281 (JP, A)

特開2005-120332 (JP, A)

国際公開第2004/016662 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F297/08

C08F4/654