

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-207085

(P2012-207085A)

(43) 公開日 平成24年10月25日(2012.10.25)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 8 F 10/00 (2006.01)	C O 8 F 10/00	4 J O 1 1
C O 8 F 4/6592 (2006.01)	C O 8 F 4/6592	4 J 1 0 0
C O 8 F 2/34 (2006.01)	C O 8 F 2/34	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2011-72533 (P2011-72533)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成23年3月29日 (2011. 3. 29)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目27番1号
		(74) 代理人	100088155
			弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100124062
			弁理士 三上 敬史
		(72) 発明者	今井 努
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株
			式会社内
		(72) 発明者	両角 文明
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株
			式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法

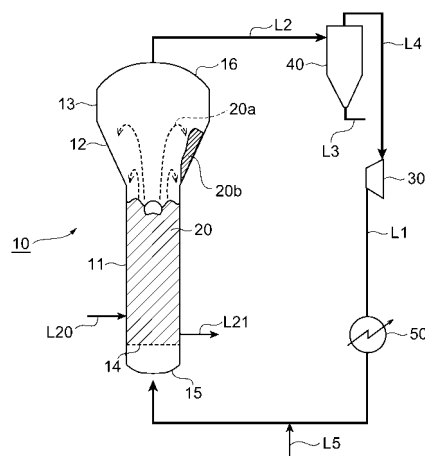
(57) 【要約】

【課題】オレフィンを気相重合するに際し、塊化物の生成を抑制し、安定した連続運転を行うことを可能とする。

【解決手段】オレフィン重合用触媒の存在下、得られるオレフィン重合体のピカット軟化点 T_v []と重合反応温度 T_r []とが下記式(Ⅰ)を満たすようにオレフィンを気相重合反応させるオレフィン重合体の製造方法。

$$-5 \leq T_v - T_r \leq 9 \quad (Ⅰ)$$

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン重合用触媒の存在下、得られるオレフィン重合体のピカット軟化点 T_v [] と重合反応温度 T_r [] とが下記式 (I) を満たすようにオレフィンを気相重合反応させるオレフィン重合体の製造方法。

$$-5 \leq T_v - T_r \leq 9 \quad (I)$$

【請求項 2】

前記気相重合反応を、鉛直方向に延びる円筒部、及び、前記円筒部の上に設けられ上に行くほど内径が大きくなる拡径部を有する反応器内で行う請求項 1 記載のオレフィン重合体の製造方法。

10

【請求項 3】

前記気相重合反応を、流動層型の反応器内で行う請求項 1 又は 2 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記気相重合反応がなされる反応器内のガス空塔速度が 30 cm/s 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 5】

オレフィン重合体が、エチレン単独重合体またはエチレンと、炭素数 4 ~ 20 の α - オレフィンとの共重合体である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

20

【請求項 6】

オレフィン重合用触媒が、シクロペンタジエン型アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ有する第 4 族遷移金属化合物を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 7】

オレフィン重合用触媒が、シクロペンタジエン型アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ有する第 4 族遷移金属化合物 (成分 (A)) と、粒子状固体触媒成分 (成分 (B)) とを接触させて形成されるものである請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

30

【請求項 8】

オレフィン重合用触媒が、シクロペンタジエン型アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ有する第 4 族遷移金属化合物 (成分 (A)) と、粒子状固体触媒成分 (成分 (B)) と、有機アルミニウム化合物 (成分 (C)) とを接触させて形成されるものである請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 9】

粒子状固体触媒成分 (成分 (B)) が、下記一般式 [1] で表される亜鉛化合物 (成分 (b1)) と、下記一般式 [2] で表される化合物 (成分 (b2)) と、下記一般式 [3] で表される化合物 (成分 (b3)) と、粒子状担体 (成分 (b4)) とを接触させて形成されるものである請求項 7 または 8 に記載のオレフィン重合体の製造方法。



40

(式中、 L^1 は水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、2つの L^1 は、互いに同じであっても異なってもよい。)



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基を表し、 R^1 が複数存在する場合は、それらは互いに同じであっても異なってもよい。 T^1 は酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはリン原子を表し、 t は T^1 の原子価に相当する数を表す。)



(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基または炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基を表す。 T^2 は酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはリン原子を表し、 s は T^2 の原子価に相当する数を表す。)

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン重合体の製造方法に関するものであり、さらに詳細には、オレフィンを気相重合させるに際し、塊化物の生成を抑制することにより安定的な連続運転が可能なオレフィン重合体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、流動層型気相重合反応器を用いて、粒子状のオレフィン重合体を製造する方法が知られている。オレフィンの気相重合においては、粒子状のオレフィン重合体の塊化物が発生することがあり、流動層の混合状態が不均一になったり、塊化物が粒子状重合体の抜出口を閉塞したりすることがあり、安定した連続運転が困難になることがあった。

10

【0003】

上記のような塊化物の発生を抑制する方法として、例えば、特許文献1には、重合体の融点と重合反応温度との温度差を、ある一定の範囲内に保つことにより塊化物の発生を抑制して安定的に気相重合反応を行うことが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-82007号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1に記載のように、重合体の融点と重合反応温度との温度差をある一定の範囲内に保つ方法では、必ずしも塊化物の生成量を低減できず、安定した連続運転を達成するためには、さらなる改良が求められていた。

本発明の目的は、オレフィンを気相重合するに際し、塊化物の生成量を低減し、安定した連続運転が可能なオレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、かかる目的を達成するために、鋭意検討した結果なされたものである。本発明は、オレフィン重合用触媒の存在下、得られるオレフィン重合体のピカット軟化点(T_v [])と重合反応温度(T_r [])とが下記式(I)を満たすようにオレフィンを気相重合反応させるオレフィン重合体の製造方法に係るものである。

$$-5 \leq T_v - T_r \leq 9 \quad (I)$$

30

【発明の効果】

【0007】

本発明により、オレフィンを気相重合するに際し、塊化物の生成を抑制し、安定した連続運転を行うことが可能である。

【図面の簡単な説明】

40

【0008】

【図1】図1は、本発明の実施形態にかかる気相重合プロセスの一例を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明に用いるオレフィン重合用触媒としては、例えば、チタンとマグネシウムとハロゲンとを含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物とを接触させてなるチーグラ系触媒、シクロペンタジエン型アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ有する第4族遷移金属化合物を含むメタロセン系触媒等が挙げられる。

【0010】

50

【 0 0 1 1 】

$$L^2_a M^1 X^1_b \quad [4]$$

【 0 0 1 2 】

【 0 0 1 3 】

【 0 0 1 4 】

上記一般式〔４〕において、 L^2 はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を表し、 L^2 が複数ある場合、複数の L^2 は互いに同じであっても異なってもよい。 L^2 におけるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては、例えば、 η^5- （置換）シクロペンタジエニル基、 η^5- （置換）インデニル基、 η^5- （置換）フルオレニル基等が挙げられる。具体的に例示すれば、 η^5- シクロペンタジエニル基、 η^5- メチルシクロペンタジエニル基、 η^5- エチルシクロペンタジエニル基、 η^5-n -ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5-tert -ブチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5-1,2$ -ジメチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5-1,3$ -ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5-1 -メチル- 2 -エチルシクロペンタジエニル基、 η^5-1 -メチル- 3 -エチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5-1-tert$ -ブチル- 2 -メチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5-1-tert$ -ブチル- 3 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5-1 -メチル- 2 -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5-1 -メチル- 3 -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5-1 -メチル- $2-n$ -ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5-1 -メチル- $3-n$ -ブチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5-1,2,3$ -トリメチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5-1,2,4$ -トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 $\eta^5-4,5,6,7$ -テトラヒドロインデニル基、 η^5-2 -メチルインデニル基、 η^5-3 -メチルインデニル基、 η^5-4 -メチルインデニル基、 η^5-5 -メチルインデニル基、 η^5-6 -メチルインデニル基、 η^5-7 -メチルインデニル基、 $\eta^5-2-tert$ -ブチルインデニル基、 $\eta^5-3-tert$ -ブチルインデニル基、 $\eta^5-4-tert$ -ブチルインデニル基、 $\eta^5-5-tert$ -ブチルインデニル基、 $\eta^5-6-tert$ -

t - ブチルインデニル基、 η^5 - 5 - tert - ブチルインデニル基、 η^5 - 6 - tert

- ブチルインデニル基、 η^5 -7-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -2,3-ジメチルインデニル基、 η^5 -4,7-ジメチルインデニル基、 η^5 -2,4,7-トリメチルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-イソプロピルインデニル基、 η^5 -4,5-ベンズインデニル基、 η^5 -2-メチル-4,5-ベンズインデニル基、 η^5 -4-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-5-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-ナフチルインデニル基、 η^5 -フルオレニル基、 η^5 -2,7-ジメチルフルオレニル基、 η^5 -2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、およびこれらの置換体等が挙げられる。なお、本明細書においては、遷移金属化合物の名称については「 η^5 -」を省略することがある。

【0015】

また、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基同士、あるいは、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基と X^1 とは、それぞれ、直接連結されていてもよく、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する架橋基を介して連結されていてもよい。かかる架橋基としては、例えば、置換または無置換アルキレン基、置換または無置換シリレン基、ヘテロ原子等が挙げられる。置換または無置換アルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基等が挙げられる。置換または無置換シリレン基としては、例えば、シリレン基、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基等が挙げられる。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子等が挙げられる。

【0016】

上記一般式[4]において、 X^1 は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基(但し、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を除く)、または置換基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素オキシ基である。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ここでいう炭化水素基としてはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を含まない。炭素数1~20の炭化水素基としては、例えば、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数2~20のアルケニル基等が挙げられる。炭素数1~20の炭化水素オキシ基としては、例えば、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数7~20のアラルキルオキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基等が挙げられる。 X^1 における炭化水素基及び炭化水素オキシ基は、それぞれ、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭化水素オキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭化水素オキシ基としては、例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基等が挙げられる。アラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

【0017】

X^1 における炭素数1~20のアルキル基としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-エイコシル基等が挙げられる。 X^1 におけるハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パープロモプロピル基等が挙げられる。

【0018】

X^1 における炭素数7~20のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メ

10

20

30

40

50

チル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(3,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基等が挙げられる。

10

【0019】

X¹における炭素数6~20のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

20

【0020】

X¹における炭素数2~20のアルケニル基としては、例えば、アリル基、メタリル基、クロチル基、1,3-ジフェニル-2-プロペニル基等が挙げられる。

30

【0021】

X¹における炭素数1~20のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、ネオペントキシ基、n-ヘキソキシ基、n-オクトキシ基、n-ドデソキシ基、n-ペンタデソキシ基、n-イコソキシ基等が挙げられる。

【0022】

X¹における炭素数7~20のアラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2,3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(n-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(n-ブチルフェニル)メトキシ基、(sec-

40

50

ブチルフェニル)メトキシ基、(tert-ブチルフェニル)メトキシ基、(n-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(n-オクチルフェニル)メトキシ基、(n-デシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基等が挙げられる。

【0023】

X¹における炭素数6~20のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2、3-ジメチルフェノキシ基、2、4-ジメチルフェノキシ基、2、5-ジメチルフェノキシ基、2、6-ジメチルフェノキシ基、3、4-ジメチルフェノキシ基、3、5-ジメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-5-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-メチルフェノキシ基、2、3、4-トリメチルフェノキシ基、2、3、5-トリメチルフェノキシ基、2、3、6-トリメチルフェノキシ基、2、4、5-トリメチルフェノキシ基、2、4、6-トリメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3、4-ジメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3、5-ジメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3、6-ジメチルフェノキシ基、2、6-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-4、5-ジメチルフェノキシ基、2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ基、3、4、5-トリメチルフェノキシ基、2、3、4、5-テトラメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3、4、5-トリメチルフェノキシ基、2、3、4、6-テトラメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3、4、6-トリメチルフェノキシ基、2、6-ジ-tert-ブチル-3、4-ジメチルフェノキシ基、2、3、5、6-テトラメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3、5、6-トリメチルフェノキシ基、2、6-ジ-tert-ブチル-3、5-ジメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n-ブチルフェノキシ基、sec-ブチルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、n-ヘキシルフェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-デシルフェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基等が挙げられる。

10

20

【0024】

成分(A)のシクロペンタジエン型アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ有する第4族遷移金属化合物としては、例えば、ビス(シクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(tert-ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1、2-ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1、3-ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1-メチル-2-エチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1-メチル-2-n-ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1-メチル-2-イソプロピルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1-メチル-3-イソプロピルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1-tert-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1、2、3-トリメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1、2、4-トリメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(インデニル)チタンジクロライド、ビス(4、5、6、7-テトラヒドロインデニル)チタンジクロライド、ビス(フルオレニル)チタンジクロライド、ビス(2-フェニルインデニル)チタンジクロライド、

30

40

【0025】

ビス[2-(ビス-3、5-トリフルオロメチルフェニル)インデニル]チタンジクロラ

50

イド、ビス〔 2 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) インデニル 〕チタンジクロライド、
 ビス〔 2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) インデニル 〕チタンジクロライド、ビス
 〔 2 - (4 - メチルフェニル) インデニル 〕チタンジクロライド、ビス〔 2 - (3、5 -
 ジメチルフェニル) インデニル 〕チタンジクロライド、ビス〔 2 - (ペンタフルオロフェ
 ニル) インデニル 〕チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (ペンタメチルシクロペ
 ンタジエニル) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (インデニル) チタンジクロ
 ライド、シクロペンタジエニル (フルオレニル) チタンジクロライド、インデニル (フル
 オレニル) チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (インデニル) チタ
 ンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (フルオレニル) チタンジクロライ
 ド、シクロペンタジエニル (2 - フェニルインデニル) チタンジクロライド、ペンタメチ
 ルシクロペンタジエニル (2 - フェニルインデニル) チタンジクロライド、

10

【 0 0 2 6 】

ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン
 ビス (2 - メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (3 -
 メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2 - n -
 ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (3 - n -
 ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2、3 - ジ
 メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2、4 - ジ
 メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2、5 - ジ
 メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (3、4 - ジ
 メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2、3 - エ
 チルメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2、4
 - エチルメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2
 、5 - エチルメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス
 (3、5 - エチルメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン
 ビス (2、3、4 - トリメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシ
 リレンビス (2、3、5 - トリメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメ
 チルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、

20

【 0 0 2 7 】

ジメチルシリレンビス (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2 -
 メチルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2 - t e r t - ブチル
 インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2、3 - ジメチルインデニル)
 チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2、4、7 - トリメチルインデニル) チ
 タンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2 - メチル - 4 - イソプロピルインデニル)
 チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (4、5 - ベンズインデニル) チタンジクロ
 ライド、ジメチルシリレンビス (2 - メチル - 4、5 - ベンズインデニル) チタンジクロ
 ライド、ジメチルシリレンビス (2 - フェニルインデニル) チタンジクロライド、ジメチ
 ルシリレンビス (4 - フェニルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス
 (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2
 - メチル - 5 - フェニルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2
 - メチル - 4 - ナフチルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (4、
 5、6、7 - テトラヒドロインデニル) チタンジクロライド、

30

40

【 0 0 2 8 】

ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチ
 ルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチ
 ルシリレン (n - ブチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジ
 メチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライ
 ド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、
 ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド
 、ジメチルシリレン (n - ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロ

50

【 0 0 2 9 】

【 0 0 3 0 】

【 0 0 3 1 】

ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3 - メチル - 2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3、5 - ジメチル - 2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3 - tert - ブチル - 2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3、5 - ジ - tert - ブチル - 2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（5 - メチル - 3 - フェニル - 2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3 - tert - ブチルジメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（5 - メチル - 3 - トリメチルシリル - 2 - フェノキシ）

【 0 0 3 2 】

【 0 0 3 3 】

ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - メチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (3、5 - ジメチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (3、5 - ジ - tert - ブチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (5 - メチル - 3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチルジメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (5 - メチル - 3 - トリメチルシリル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチル - 5 - メトキシ - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチル - 5 - クロロ - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (3、5 - ジアミル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert - ブチルシクロペンタジエニル) (1 - ナフトキシ - 2 - イル) チタンジクロライド、

50

10

20

30

40

50

ジメチルシリレン（インデニル）（2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3 - メチル - 2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3、5 - ジメチル - 2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3 - tert - ブチル - 2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3、5 - ジ - tert -

ブチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (5 - メチル - 3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3 - tert - ブチルジメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (5 - メチル - 3 - トリメチルシリル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3 - tert - ブチル - 5 - メトキシ - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3 - tert - ブチル - 5 - クロロ - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3、5 - ジアミル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (1 - ナフトキシ - 2 - イル) チタンジクロライド、

10

【0037】

ジメチルシリレン (フルオレニル) (2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3 - メチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3、5 - ジメチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3 - tert - ブチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3、5 - tert - ブチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (5 - メチル - 3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3 - tert - ブチルジメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (5 - メチル - 3 - トリメチルシリル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3 - tert - ブチル - 5 - メトキシ - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3 - tert - ブチル - 5 - クロロ - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3、5 - ジアミル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (1 - ナフトキシ - 2 - イル) チタンジクロライド、

20

【0038】

(tert - ブチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニル - 1、2 - エタンジイルチタンジクロライド、(メチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニル - 1、2 - エタンジイルチタンジクロライド、(エチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニル - 1、2 - エタンジイルチタンジクロライド、(tert - ブチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(ベンジルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(フェニルフォスファイド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(tert - ブチルアミド) インデニル - 1、2 - エタンジイルチタンジクロライド、(tert - ブチルアミド) テトラヒドロインデニル - 1、2 - エタンジイルチタンジクロライド、(tert - ブチルアミド) フルオレニル - 1、2 - エタンジイルチタンジクロライド、(tert - ブチルアミド) インデニルジメチルシランチタンジクロライド、(tert - ブチルアミド) テトラヒドロインデニルジメチルシランチタンジクロライド、(tert - ブチルアミド) フルオレニルジメチルシランチタンジクロライド、

30

40

【0039】

(ジメチルアミノメチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(ジメチルアミノエチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(ジメチルアミノプロピル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(N - ピロリジニルエチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロライド、(B - ジメチルアミノボラベンゼン) シクロペンタジエニルチタンジクロライド、シクロペンタジエニル (9 - メシチルボラアントラセニル) チタンジクロライドな

50

どや、これらの化合物のチタンをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合物、(2-フェノキシ)を(3-フェニル-2-フェノキシ)、(3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)、または(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ)に変更した化合物、ジメチルシリレンをメチレン、エチレン、ジメチルメチレン(イソプロピリデン)、ジフェニルメチレン、ジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、またはジメトキシシリレンに変更した化合物、ジクロライドをジフルオライド、ジブロマイド、ジアイオダイド、ジメチル、ジエチル、ジイソプロピル、ジフェニル、ジベンジル、ジメトキシド、ジエトキシド、ジ(n-プロポキシド)、ジ(イソプロポキシド)、ジフェノキシド、またはジ(ペンタフルオロフェノキシド)に変更した化合物、トリクロライドをトリフルオライド、トリブロマイド、トリアイオダイド、トリメチル、トリエチル、トリアイソプロピル、トリフェニル、トリベンジル、トリメトキシド、トリエトキシド、トリ(n-プロポキシド)、トリ(イソプロポキシド)、トリフェノキシド、またはトリ(ペンタフルオロフェノキシド)に変更した化合物等が挙げられる。

10

【0040】

また、上記一般式[4]で表される第4族遷移金属化合物の μ -オキソタイプの遷移金属化合物の具体例としては、例えば、 μ -オキソビス[イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 μ -オキソビス[イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、 μ -オキソビス[イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 μ -オキソビス[イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、 μ -オキソビス[イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 μ -オキソビス[イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、 μ -オキソビス[ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 μ -オキソビス[ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、 μ -オキソビス[ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 μ -オキソビス[ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、 μ -オキソビス[ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 μ -オキソビス[ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]等が挙げられる。また、これらの化合物のクロライドをフルオライド、ブロマイド、アイオダイド、メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、ベンジル、メトキシド、エトキシド、n-プロポキシド、イソプロポキシド、フェノキシド、またはペンタフルオロフェノキシドに変更した化合物等が挙げられる。

20

30

【0041】

成分(B)の粒子状固体触媒成分としては、例えば、粒子状担体に担持された亜鉛含有化合物(以下、「成分(B-1)」と記載することがある。)、粒子状担体に担持された有機アルミニウム化合物(以下、「成分(B-2)」と記載することがある。)、粒子状担体に担持された有機アルミニウムオキシ化合物(以下、「成分(B-3)」と記載することがある。)、粒子状担体に担持されたホウ素化合物(以下、「成分(B-4)」と記載することがある。)、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物(以下、「成分(B-5)」と記載することがある。)等が挙げられる。

40

【0042】

成分(B-1)の粒子状担体に担持された亜鉛含有化合物としては、例えば、下記一般式[1]で表される亜鉛化合物(以下、「成分(b1)」と記載することがある。)と、下記一般式[2]で表される化合物(以下、「成分(b2)」と記載することがある。)と、下記一般式[3]で表される化合物(以下、「成分(b3)」と記載することがある

50

。) と、粒子状担体 (以下、「成分 (b 4) 」と記載することがある。) とを接触させて形成されるものが挙げられる。



(式中、 L^1 は水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、2 つの L^1 は、互いに同じであっても異なってもよい。)



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基を表し、 R^1 が複数存在する場合は、それらは互いに同じであっても異なってもよい。 T^1 は酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはリン原子を表し、 t は T^1 の原子価に相当する数を表す。)



(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基または炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基を表す。 T^2 は酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはリン原子を表し、 s は T^2 の原子価に相当する数を表す。)

10

【0043】

成分 (b 1) としては、例えば、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ - n - プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ - n - ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジ - n - ヘキシル亜鉛等が挙げられ、好ましくは、ジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛である。

【0044】

成分 (b 2) としては、例えば、フッ素化フェノール、フッ素化アルコール等が挙げられる。フッ素化フェノールとしては、例えば、ペンタフルオロフェノール、3、5 - ジフルオロフェノール、3、4、5 - トリフルオロフェノール、2、4、6 - トリフルオロフェノール等が挙げられる。フッ素化アルコールとしては、例えば、1、1 - ビス (トリフルオロメチル) - 2、2、2 - トリフルオロエタノール等が挙げられる。

20

【0045】

成分 (b 3) としては、例えば、水、トリフルオロメチルアミン、パーフルオロブチルアミン、パーフルオロオクチルアミン、パーフルオロペンタデシルアミン、2 - フルオロアニリン、3 - フルオロアニリン、4 - フルオロアニリン、2、6 - ジフルオロアニリン、3、5 - ジフルオロアニリン、2、4、6 - トリフルオロアニリン、ペンタフルオロアニリン、2 - (トリフルオロメチル) アニリン、3 - (トリフルオロメチル) アニリン、4 - (トリフルオロメチル) アニリン、2、6 - ビス (トリフルオロメチル) アニリン、3、5 - ビス (トリフルオロメチル) アニリン、2、4、6 - トリス (トリフルオロメチル) アニリン等が挙げられ、好ましくは、水またはペンタフルオロアニリンであり、より好ましくは水である。

30

【0046】

成分 (b 4) の粒子状担体として、好ましくは、多孔性の物質であり、より好ましくは、無機酸化物、粘土、粘土鉱物または有機ポリマーである。無機酸化物としては、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等が挙げられ、粘土および粘土鉱物としては、例えば、スメクタイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ラボナイト、サポナイト等が挙げられ、有機ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン - ジビニルベンゼン共重合体等が挙げられる。

40

【0047】

成分 (B - 2) の粒子状担体に担持された有機アルミニウム化合物の有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライド、ジアルキルアルミニウムハライド等が挙げられ、トリアルキルアルミニウムとしては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ - n - ヘキシルアルミニウム、トリ - n - オクチルアルミニウム等が挙げられ、ジアルキルアルミニウムハイドライドとしては、例えば、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等が挙げられ、ジアルキルアルミニウムハイドライドとしては、例えば、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド等が挙げられる。好ましくは、トリイソ

50

ブチルアルミニウムまたはトリノルマルオクチルアルミニウムである。粒子状担体としては、前記成分（b 4）のところで例示したものと同一ものを挙げることができる。

【0048】

また、成分（B - 2）は、前記成分（b 2）として例示した化合物で接触処理されたものであっても良い。

【0049】

成分（B - 3）の粒子状担体に担持された有機アルミニウムオキシ化合物の有機アルミニウムオキシ化合物としては、例えば、テトラメチルジアルミノキサン、テトラエチルジアルミノキサン、テトラブチルジアルミノキサン、テトラヘキシルジアルミノキサン、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、ヘキシルアルミノキサンなどがあげられ、それらの混合物を用いてもよい。

10

【0050】

また、成分（B - 3）は、前記成分（b 2）として例示した化合物で接触処理されたものであっても良い。

【0051】

成分（B - 4）の粒子状担体に担持されたホウ素化合物のホウ素化合物としては、例えば、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（n - ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N、N - ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、あるいはこれらを微粒子状担体に化学結合で固定化するために修飾した誘導体などをあげることができる。

20

【0052】

成分（B - 5）の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物としては、特開2000 - 95809号公報に記載されているものを用いることができる。

【0053】

成分（B）として、好ましくは、成分（B - 1）の粒子状担体に担持された亜鉛含有化合物である。

【0054】

成分（C）の有機アルミニウム化合物としては、前記成分（B - 2）の有機アルミニウム化合物のところで例示したものと同一ものを挙げることができる。

30

【0055】

本発明に用いるオレフィン重合用触媒は、オレフィンが予備的に重合された予備重合済みオレフィン重合用触媒であってもよい。オレフィンとしては、例えば、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン等が挙げられ、炭素数3～20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、4 - メチル - 1 - ペンテン等が挙げられる。予備重合に用いるオレフィンは、1種単独で用いても2種以上を併用して用いてもよい。予備重合における重合量は、予備重合前のオレフィン重合用触媒1gあたり0.01～1000gであり、好ましくは、0.1～500g、より好ましくは、1～100gである。

【0056】

40

本発明に用いるオレフィンとしては、例えば、鎖状オレフィン、環状オレフィン、ジオレフィン等が挙げられ、鎖状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、1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、5 - メチル - 1 - ヘキセン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン、1 - デセン等が挙げられ、環状オレフィンとしては、例えば、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 - ブチルノルボルネン、5 - フェニルノルボルネン、5 - ベンジルノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロドデセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、8 - メチルテトラシクロドデセン、8 - エチルテトラシクロドデセン、5 - アセチルノルボルネン、5 - アセチルオキシノルボルネン、5 - メトキシカルボニルノルボルネン、5 - エトキシカルボニルノルボルネン、5 - メチル

50

- 5 - メトキシカルボニルノルボルネン、5 - シアノノルボルネン、8 - メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8 - メチル - 8 - テトラシクロドデセン、8 - シアノテトラシクロドデセン等が挙げられ、ジオレフィンとしては、例えば、1、5 - ヘキサジエン、1、4 - ヘキサジエン、1、4 - ペンタジエン、1、7 - オクタジエン、1、8 - ノナジエン、1、9 - デカジエン、4 - メチル - 1、4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1、4 - ヘキサジエン、7 - メチル - 1、6 - オクタジエン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、5 - メチル - 2 - ノルボルネン、ノルボルナジエン、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン、1、5 - シクロオクタジエン、5、8 - エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン、1、3 - ブタジエン、イソプレン、1、3 - ヘキサジエン、1、3 - オクタジエン、1、3 - シクロオクタジエン、1、3 - シクロヘキサジエン等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても2種以上を併用して用いてもよい。好ましくは、エチレン単独、またはエチレン以外のオレフィンとエチレンとを併用して、より好ましくは、エチレン単独、またはエチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとを併用して、更に好ましくは、エチレン単独、または1 - ブテン、1 - ヘキセンおよび1 - オクテンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンとエチレンとを併用して用いられる。

【0057】

本発明のオレフィンの気相重合反応に用いる気相重合反応器としては、好ましくは、流動層型気相重合反応器である。流動層型気相重合反応器としては、例えば、特開平2 - 233708公報に記載の反応器を挙げることができる。また、流動層型気相重合反応器を複数用いてもよく、流動層型気相重合反応器以外の反応器と流動層型気相重合反応器とを組み合わせ用いてもよい。

【0058】

流動層型気相重合反応器及びこれを用いた重合方法のフローの一例を図1に示す。流動層型気相重合反応器10は、鉛直方向に延びる円筒部11を有する。円筒部の下部には分散板14が設けられ、この分散板14上に、重合触媒を含有する重合体粒子による流動層20が形成される。円筒部11の下端は、蓋部15により閉じられている。

円筒部11の上には、上に行くほど内径が大きくなる拡張部12が設けられている。拡張部12は、ガス空塔速度を円筒部11よりも下げてモノマーガスに同伴して反応器外に排出される重合体粒子量を減ずる目的で設置される。拡張部12の上には、必要に応じて、円筒部11よりも径の大きな円筒状の拡大筒部13が設けられる。拡大筒部13の上端には、蓋部16が設けられている。蓋部16の上から排出されるガスは、ラインL2を介してサイクロン40に供給される。サイクロン40で分離された重合体の微粉はラインL3を介して循環ラインから除去される。一方、微粉を除去後のガスは、ラインL4を通り、コンプレッサ30により圧縮され、熱交換器50で冷却された後、ラインL5を通じて供給される新モノマーガスと共に、ラインL1を介して、蓋部15から反応器内に供給される。これにより、分散板14上の触媒を含む重合体粒子が流動化する。また、円筒部11内には、ラインL20を介して重合触媒が供給される一方、ラインL21を介して重合体粒子が抜き出される。このような拡張部を有する流動層型気相重合反応器としては、例えば、特開平2 - 233708公報に記載の反応器を挙げることでもある。

【0059】

オレフィンの気相重合において、重合反応温度(T_r)は、通常、30～110であり、好ましくは、60～100である。重合反応温度(T_r)は、反応器内、例えば、流動層内に挿入された温度計により測定されるのが一般的である。流動層内の粒子はほぼ均一の温度であると見なすことができる。重合反応温度は、ラインL1に設けられた熱交換器50によるガスの冷却等の手段により調整することができる。重合圧力は、気相重合反応器内でオレフィンが気相として存在し得る範囲内であればよく、通常、0.1～5.0 MPaであり、好ましくは、1.5～3.0 MPaである。また、反応器内の、好ましくは、円筒部11内のガス空塔速度は、通常、10～100 cm/sであり、好ましくは、20～80 cm/sであり、より好ましくは30～70 cm/sである。

【 0 0 6 0 】

オレフィンの気相重合は、オレフィン重合用触媒に加え、適宜、有機アルミニウム化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、ホウ素化合物などの他の触媒成分を用いて行うことができる。他の触媒成分として、好ましくは、有機アルミニウム化合物である。有機アルミニウム化合物としては、前記成分（B - 2）の有機アルミニウム化合物として例示したものと同一ものを挙げることができる。オレフィン重合用触媒として、メタロセン系触媒を用いる場合、他の触媒成分の使用量は、触媒成分としてのシクロペンタジエン型アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ有する第4族遷移金属化合物（成分（A））の金属原子に対する他の触媒成分に含まれる金属原子1molに対して、好ましくは、0.01～10,000molであり、より好ましくは、0.1～5,000molであり、更に好ましくは、1～2,000molである。また、オレフィンの気相重合は、流動化助剤、静電気除去添加剤等の添加剤の存在下で行ってもよく、水素等の連鎖移動剤や、電子供与性化合物の存在下で行なってもよい。電子供与性化合物としては、例えば、トリエチルアミン、トリノルマルオクチルアミン等が挙げられる。電子供与性化合物の使用量は、他の触媒成分に含まれる金属原子1molに対して、好ましくは、0.001～1molであり、より好ましくは、0.005～0.8molであり、更に好ましくは、0.01～0.5molである。

10

【 0 0 6 1 】

本発明において、オレフィンを連続的に気相重合反応器内に供給して気相重合反応を行う。生成したオレフィン重合体を、気相重合反応器に設けられている重合体抜き出しラインL21から連続的または間欠的に抜き出すことができ、好ましくは、連続的に抜き出す。オレフィン重合体の反応器内の平均滞留時間は、通常、1～30時間であり、好ましくは、2～10時間であり、より好ましくは、3～8時間である。

20

【 0 0 6 2 】

本発明のオレフィン重合体の製造方法は、得られるオレフィン重合体のピカット軟化点（ T_v ）と重合反応温度（ T_r ）とが、下記式（I）を満たすようにオレフィンを気相重合反応させる。

$$-5 \leq T_v - T_r \leq 9 \quad (I)$$

【 0 0 6 3 】

$T_v - T_r$ が -5 未満であると、重合体粒子の粘着性が強くなりすぎて重合体粒子層の安定的な流動が困難となる。一方、 $T_v - T_r$ が9を超えると、却って重合体粒子が層から飛び出しやすく、反応器内の壁、例えば、図1の反応器10では、矢印20aのように飛散して拡径部12の内壁に重合体粒子が蓄積し、これにより板状の塊20bが生じやすくなる。そして、このような板状の塊が生成すると、流動層内に落下して粒子排出ラインを閉塞させたり、流動層の流動状態を悪化させたりして長時間の運転が困難となる。 $T_v - T_r$ が9を超えることにより層から重合体粒子が飛び出しやすくなる理由は明らかではないが、層内における重合体粒子の粘着性が少なくなること等が考えられる。

30

$T_v - T_r$ の範囲として好ましくは、 $-5 \leq T_v - T_r \leq 8$ であり、より好ましくは、 $-5 \leq T_v - T_r \leq 5$ である。

【 0 0 6 4 】

オレフィン重合体のピカット軟化点は、例えばJIS K7206に示されているような一般的な測定方法を用いて測定することができる。なお、得られるオレフィン重合体のピカット軟化点は、気相重合反応器内から重合体抜き出しラインを介して連続的または間欠的に抜き出されたオレフィン重合体を測定することにより求めることができる。すなわち、気相重合反応器内で滞留しているオレフィン重合体のピカット軟化点と、製品抜き出しラインを介して連続的または間欠的に抜き出されたオレフィン重合体を測定して得られるピカット軟化点とは、実質的に同一である。

40

具体的には、気相重合反応において式（I）を満たすようにオレフィンを気相重合反応させる方法としては、以下の方法が挙げられる。まず、任意の重合反応温度 T_r で気相重合反応を開始する。次に、重合反応が安定したのち、得られるオレフィン重合体のピカッ

50

ト軟化点 T_v を測定する。そして、式 (I) を満たさない場合に、式 (I) の範囲に近づくように重合反応温度 T_r を変更する。そして、安定後に、再び、ピカット軟化点 T_v を測定する。そして、式 (1) を満たさない場合には、同様にして重合反応温度 T_r の変更と、安定後のピカット軟化点 T_v の測定とを繰り返せばよい。

【実施例】

【0065】

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例中の各項目の測定値は、下記の方法で測定した。

【0066】

(1) 密度 (単位: kg/m^3)

JIS K7112-1980のうちA法に規定された方法に従って測定した。なお、試料には、JISK6760-1995に記載のアニーリングを行った。

【0067】

(2) メルトフローレート (MFR、単位: g/10 min)

JIS K7210-1995に規定された方法に従い、荷重2.16 kg、温度190 の条件で測定した。

【0068】

(3) ピカット軟化点 (単位:)

JIS K7206-1991のうちA 50法に規定された方法に従い、荷重10 N、昇温速度50 /hの条件で測定した。

【0069】

(4) 飛散率 (単位: wt ppm)

流動層型気相重合反応器の塔頂からモノマーガスと共に反応器外に持ち去られるオレフィン重合体をサイクロンにより捕集し、流動層型気相重合反応器により製造されるオレフィン重合体の重量に対してサイクロンで捕集された重合体重量の割合を飛散率として [wt ppm] 単位で算出した。

【0070】

[実施例1]

(1) 予備重合

予め窒素置換した内容積210 Lの攪拌機付き反応器に、常温下でブタン70 Lを投入し、次に、ラセミ - エチレンビス (1 - インデニル) ジルコニウムジフェノキシド91.0mmolを投入した。その後、反応器内の温度を50 まで上昇させ、2時間攪拌した。反応器内の温度を30 まで降温し、エチレンを0.1 kg、水素を常温常圧として0.1 L投入した。次に、特開2009-79182号公報の実施例1 (1) および (2) に記載の方法と同様にして調製した粒子状固体触媒成分1820 gを投入した (ラセミ - エチレンビス (1 - インデニル) ジルコニウムジフェノキシドの接触処理量は、粒子状固体触媒成分1kgあたり、50 mmolとなる)。系内が安定した後、トリエチルアルミニウム546 mmolを投入して重合を開始した。

【0071】

重合開始後、反応器内の重合温度を30 とし、0.5時間重合を行い、その後30分かけて50 まで昇温して、その後は50 で重合を行った。最初の0.5時間は、エチレンを粒子状固体触媒成分1kg あたり1.0 kg/h、水素を粒子状固体触媒成分1 kg あたり1.0 L/h (常温常圧換算) の速度で供給し、重合開始後0.5時間からは、エチレンを粒子状固体触媒成分1kg あたり4.5 kg/h、水素を粒子状固体触媒成分1 kg あたり13.7 L/h (常温常圧換算) の速度で供給し、合計6.7時間の予備重合を実施した。重合終了後、温度を50 のまま維持して反応器内圧力が1.0MPaGまで降下するまで待機した。その後反応器内圧力を0.6 MPaGまで脱圧し、スラリー状予備重合触媒成分を乾燥器に移送して窒素流通乾燥を実施し、予備重合触媒成分を得た。該予備重合触媒成分中のエチレン重合体量は、粒子状固体触媒成分1g当り26.9 gであった。

【0072】

(2) 気相重合

連続式流動層型気相重合反応器を用い、エチレンと1 - ヘキセンを共重合させた。重合

10

20

30

40

50

反応温度 (T_r) は88、重合反応圧力は2.0 MPaG、平均滞留時間は6.5 h、ガス空塔速度は42 cm/sであった。気相の水素濃度および1 - ヘキセン濃度を、エチレン1molに対してそれぞれ0.0029 mol、0.0243 molに保持し、トリイソブチルアルミニウムを10 mmol/hで供給した。生成するポリエチレン (LLDPE) の生産速度が12.3kg/hになるような量で、上記 (1) で得られた予備重合触媒成分を反応器に供給した。

【0073】

得られたポリエチレンのMFRは0.32 g/10 min、密度は910.0 kg/m³、ピカット軟化点 (T_v) は84.9 であり、 $T_v - T_r$ は-3.1 であった。

【0074】

該ポリエチレンの気相重合中、飛散率は194 wtppmであり、塊化物の発生は少なく安定した運転が可能であった。

10

【0075】

[実施例 2]

連続式流動層型気相重合反応器を用い、エチレンと1 - ヘキセンを共重合させた。重合反応温度 (T_r) は86、重合反応圧力は2.0 MPaG、平均滞留時間は7.7 h、ガス空塔速度は42 cm/sであった。気相の水素濃度および1 - ヘキセン濃度を、エチレン1molに対してそれぞれ0.0030 mol、0.0212 molに保持し、トリイソブチルアルミニウムを10 mmol/hで供給した。生成するポリエチレン (LLDPE) の生産速度が10.4kg/hになるような量で、上記実施例 1 (1) で得られた予備重合触媒成分を反応器に供給した。

【0076】

20

得られたポリエチレンのMFRは0.28 g/10 min、密度は911.0 kg/m³、ピカット軟化点 (T_v) は87.3 であり、 $T_v - T_r$ は1.3 であった。

【0077】

該ポリエチレンの気相重合中、飛散率は410 wtppmであり、塊化物の発生は少なく安定した運転が可能であった。

【0078】

[実施例 3]

連続式流動層型気相重合反応器を用い、エチレンと1 - ヘキセンを共重合させた。重合反応温度 (T_r) は86、重合反応圧力は2.0 MPaG、平均滞留時間は3.6 h、ガス空塔速度は38 cm/sであった。気相の水素濃度および1 - ヘキセン濃度を、エチレン1molに対してそれぞれ0.0045 mol、0.0150 molに保持し、トリイソブチルアルミニウムを10 mmol/hで供給した。生成するポリエチレン (LLDPE) の生産速度が22.1kg/hになるような量で、上記実施例 1 (1) で得られた予備重合触媒成分を反応器に供給した。

30

【0079】

得られたポリエチレンのMFRは0.21 g/10 min、密度は916.1 kg/m³、ピカット軟化点 (T_v) は92.1 であり、 $T_v - T_r$ は5.9 であった。

【0080】

該ポリエチレンの気相重合中、飛散率は538 wtppmであり、塊化物の発生は少なく安定した運転が可能であった。

【0081】

40

[実施例 4]

(1) 予備重合

予備重合の合計時間を4.9時間とした以外は、上記実施例 1 (1) 予備重合と同様の手順、条件で予備重合触媒成分を得た。該予備重合触媒成分中のエチレン重合体量は、粒子状固体触媒成分1g当り18.8 gであった。

【0082】

(2) 気相重合

連続式流動層型気相重合反応器を用い、エチレンと1 - ヘキセンを共重合させた。重合反応温度 (T_r) は84、重合反応圧力は2.0 MPaG、平均滞留時間は3.9 h、ガス空塔速度は33 cm/sであった。気相の水素濃度および1 - ヘキセン濃度を、エチレン1molに対し

50

でそれぞれ0.0050 mol、0.0141 molに保持し、トリイソブチルアルミニウムを10 mmol/hで供給した。生成するポリエチレン（LLDPE）の生産速度が20.4kg/hになるような量で、上記（１）で得られた予備重合触媒成分を反応器に供給した。

【 0 0 8 3 】

得られたポリエチレンのMFRは0.22 g/10 min、密度は915.6 kg/m³、ピカット軟化点（T_v）は91.9 であり、T_v - T_r は7.9 であった。

【 0 0 8 4 】

該ポリエチレンの気相重合中、飛散率は845 wtppmであり、塊化物の発生は少なく安定した運転が可能であった。

【 0 0 8 5 】

10

[比較例 1]

連続式流動層型気相重合反応器を用い、エチレンと1 - ヘキセンを共重合させた。重合反応温度（T_r）は81 、重合反応圧力は2.0 MPaG、平均滞留時間は3.9 h、ガス空塔速度は32 cm/sであった。気相の水素濃度および1 - ヘキセン濃度を、エチレン1molに対してそれぞれ0.0062 mol、0.0132 molに保持し、トリイソブチルアルミニウムを10 mmol/hで供給した。生成するポリエチレン（LLDPE）の生産速度が20.6kg/hになるような量で、上記実施例4（１）で得られた予備重合触媒成分を反応器に供給した。

【 0 0 8 6 】

得られたポリエチレンのMFRは0.30 g/10 min、密度は915.6 kg/m³、ピカット軟化点（T_v）は91.7 であり、T_v - T_r は10.7 であった。

20

【 0 0 8 7 】

該ポリエチレンの気相重合中、飛散率は1217 wtppmであり、反応器内に板状の塊化物が発生し、安定した運転を行うのが困難であった。条件及び結果を表1に示す。

【表 1】

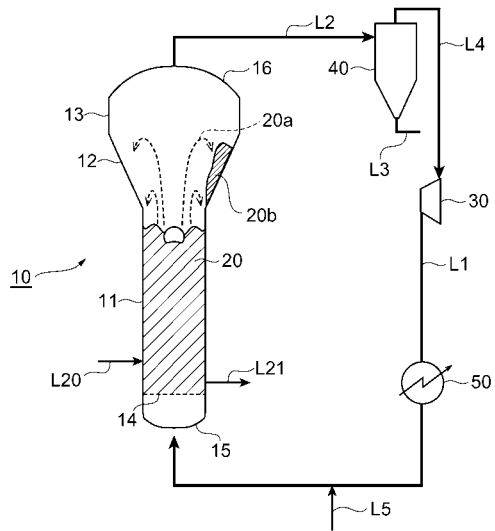
	重合反応温度 Tr[°C]	重合体物性			Tv-Tr [°C]	サイクロ ン飛散率 [wt ppm]	運転状態
		MFR [g/10min]	密度 [kg/m ³]	ビカット 軟化点 Tv[°C]			
実施例 1	88	0.32	910.0	84.9	-3.1	194	安定
実施例 2	86	0.28	911.0	87.3	1.3	410	安定
実施例 3	86	0.21	916.1	92.1	5.9	538	安定
実施例 4	84	0.22	915.6	91.9	7.9	845	安定
比較例 1	81	0.30	915.6	91.7	10.7	1217	抜き出した重合体中に板状塊散見 (長期運転困難)

【符号の説明】

【 0 0 8 8 】

1 0 ... 流動層型気相重合反応器、 1 1 ... 円筒部、 1 2 ... 拡張部。

【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 MA00 MA19 MB01

4J100 AA02P AA16Q CA04 DA14 DA23 DA40 DA42 FA10 FA22 FA43
FA47

4J128 AA01 AB00 AC28 AD06 AD13 BA01B BA02A BB01A BB01B BC09A
BC15A BC15B BC42A CA28A CA32A CB25A DA01 EA01 EB02 EB07
EB09 EC02 FA04 GA05 GA08 GA26