

(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2007-284584

(P2007-284584A)

(43) 公開日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 297/08 (2006.01)	CO8F 297/08	4 J O 2 6
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2006-114311 (P2006-114311)	(71) 出願人	596133485 日本ポリプロ株式会社 東京都港区芝四丁目14番1号
(22) 出願日	平成18年4月18日 (2006.4.18)	(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二
		(72) 発明者	岩間 直 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内
		(72) 発明者	中野 正人 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内
		(72) 発明者	大瀧 央士 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレンブロック共重合体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】担体に担持されたメタロセン触媒を用いて、エチレンまたは炭素数4～20の α -オレフィンとプロピレンとのモノマー間でバランスの取れた反応性を有し、高い分子量の共重合体を与える柔軟性や耐衝撃性に優れたプロピレン系ブロック共重合体を効率的に製造する方法の提供。

【解決手段】担体に担持されたメタロセン触媒の存在下にプロピレン単独重合体成分を製造する前段工程と、引き続き、プロピレンと、エチレンまたは炭素数4～20の α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種のコモノマーとを気相法で共重合させて共重合体成分を製造する後段工程とを含むプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、後段工程は、エチレンまたは炭素数4～20の α -オレフィンの反応性比(r_1)およびプロピレンの反応性比(r_2)が各々0.5～2.8の範囲で行われることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体に担持されたメタロセン触媒の存在下にプロピレンを重合させてプロピレン単独重合体成分（PP）を製造する前段工程（イ）と、引き続き、プロピレンと、エチレンまたは炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種のコモノマーとを気相法で共重合させて共重合体成分（CP）を製造する後段工程（ロ）とを含むプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、

後段工程（ロ）は、エチレンまたは炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンの反応性比（ r_1 ）およびプロピレンの反応性比（ r_2 ）が下記の式（I）、（II）を満たす条件下で行われることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

$$0.5 < r_1 < 2.8 \quad \text{式 (I)}$$

$$0.5 < r_2 < 2.8 \quad \text{式 (II)}$$

10

【請求項 2】

エチレンまたは炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンの反応性比（ r_1 ）およびプロピレンの反応性比（ r_2 ）が下記の式（III）、（IV）を満たす条件下で行われることを特徴とする、請求項 1 のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

$$0.6 < r_1 < 2.7 \quad \text{式 (III)}$$

$$0.6 < r_2 < 2.7 \quad \text{式 (IV)}$$

【請求項 3】

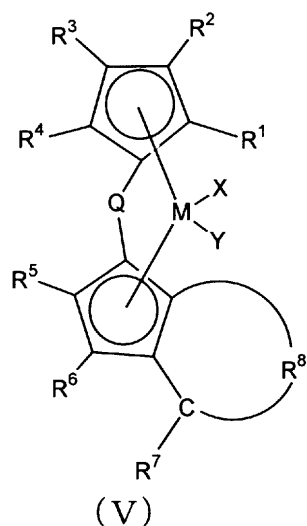
後段工程（ロ）に用いるコモノマーがエチレンであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

20

【請求項 4】

前記メタロセン触媒が、下記の一般式（V）で表される遷移金属化合物からなることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

【化 1】



30

40

（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のいずれか 1 つ以上は水素原子以外の置換基であり、かつ、隣接する R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は互いに環を形成しない構造である。 R^7 は、炭素数 6 以上の炭化水素基、炭素数 6 以上のハロゲン化炭化水素基または炭素数 6 以上のケイ素含有炭化水素基を表す。 R^8 は、炭素数 4 から 9 の二価の炭化水素基を表す。Q は、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基を表す。X 及び Y はそれぞれ独立して、M と σ 結合を形成する配位子を表す。また、M は周期律表第 4 族の遷移金属を表す。）

50

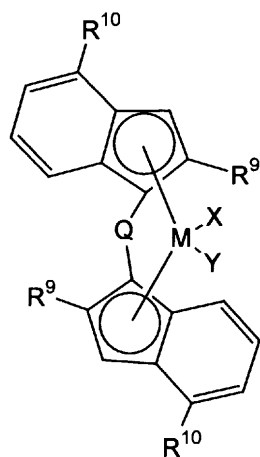
【請求項 5】

前記一般式 (V) 中において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のいずれか 1 つ以上は水素原子であることを特徴とする請求項 4 に記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 6】

前記メタロセン触媒が、下記の一般式 (VI) で表される遷移金属化合物からなることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

【化 2】



(VI)

(式中、 R^9 は 2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、または置換された 2 - フルフリル基を表す。 R^{10} は炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のハロゲン含有アリール基、炭素数 6 ~ 20 のケイ素含有アリール基を表す。Q は、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基を表す。X 及び Y はそれぞれ独立して、M と σ 結合を形成する配位子を表す。また、M は周期律表第 4 族の遷移金属を表す。)

【請求項 7】

前記共重合体成分 (CP) の重量平均分子量が 200,000 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のプロピレン系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】

本発明は、プロピレン系ブロック共重合体の製造方法に関し、更に詳しくは、担体に担持されたメタロセン触媒を用いて、エチレンまたは炭素数 4 ~ 20 の α - オレフィンとプロピレンとのモノマー間でバランスの取れた反応性を有し、高い分子量の共重合体を与える柔軟性や耐衝撃性に優れたプロピレン系ブロック共重合体を効率的に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は、機械的性質、耐薬品性等に優れることから各種成形分野に広く用いられている。しかしながら、結晶性ポリプロピレンとしてプロピレン単独重合体あるいは少量の α - オレフィンとのランダム共重合体を用いると、剛性は高くなるが耐衝撃性が不足する。そのため、プロピレン単独重合体に、エチレン - プロピレンラバー等のエラストマーを添加する方法や、プロピレンの単独重合後に引き続いてプロピレンとエチレンあるいは α - オレフィンを共重合させて、いわゆるブロック共重合体を製造する方法により、耐衝撃性を改良することが行われてきた。さらに、このブロック共重合体のゴム部分の量を増加させることで、柔軟性や耐衝撃性を向上させたプロピレン系ブロック共重合

10

20

30

40

50

体が得られることが知られている。

【 0 0 0 3 】

また、これとは別の問題点として、従来のチーグラ－・ナッタ型触媒の存在下で重合して得られたプロピレン系ブロック共重合体は、触媒の性質上、低分子量成分（オリゴマー成分など）が必ず存在する。特に近年では、流動性を上げ、得られたプロピレン系ブロック共重合体の成形性をより改善する傾向にある。しかしながら、ゴム部分については、あまり流動性を上げると、それに伴って低分子量成分の生成割合も増加し、この低分子量成分は、加工時の発煙、異臭等の発生原因となるばかりか、加工後でも臭気や味に悪影響を与えたり、べたつきによるブロッキング性の悪化など、様々な問題の原因となることが知られており、重合ポリマーの粉体性状の悪化が発生して、安定した生産ができないことが問題となっていた。一方で、結晶性ポリプロピレンとゴム部分の平均分子量の差が大きくなると、成型時にゲルが多く、線膨張率が高くなる、といった問題が発生することも知られている。

10

【 0 0 0 4 】

一方、従来のチーグラ－型触媒系とは異なるメタロセン系の触媒を用いて、プロピレンを重合してアイソタクチックポリプロピレンが得られることは知られている。また、同様な触媒を用いてプロピレンの単独重合後に引き続いてエチレンとプロピレンを共重合させ、いわゆるブロック共重合体を製造することも知られている（例えば、特許文献 1、2 参照）。さらに、剛性と衝撃性の良好なプロピレン - エチレンブロック共重合体についても開示されている（例えば、特許文献 3 参照）。

20

そして、上記のメタロセン系の触媒を構成する遷移金属化合物は、既に多くの例が知られている。特にプロピレン - エチレンブロック共重合体の剛性を向上させるために、高い融点を有するホモポリプロピレンを与える遷移金属化合物も既に知られている（例えば、特許文献 4 参照）。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、こうしたプロピレン系ブロック共重合体を製造する際、品質管理上、プロピレンと他のモノマーとの反応性の相違に伴って次のような技術的な問題が起こっている。すなわち、これらの従来の触媒や製造法を用いて、プロピレンとエチレンあるいは α - オレフィンの共重合を行うと、プロピレンの反応性比（以下、「 r_2 」と呼称する場合もある。）に比較して、エチレンあるいは α - オレフィンの反応性比（以下、「 r_1 」と呼称する場合もある。）が相対的に低いことが問題となっていた。つまり、所望のエチレンあるいは α - オレフィンの含量を有する共重合体を得るためには、共重合体中の含量から大きく異なるモノマー比のガスを供給して重合することが必要となり、製造上問題があった。さらに極端な場合には、所望の含量を有する共重合体が製造できないこともあった。

30

【 0 0 0 6 】

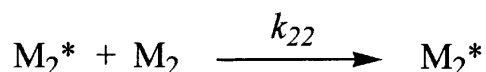
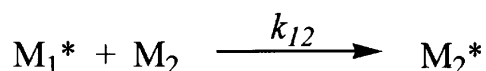
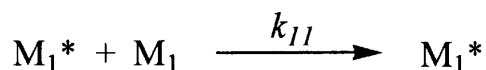
ところで、プロピレンの反応性比（ r_2 ）と、エチレンあるいは α - オレフィンの反応性比（ r_1 ）とは、それぞれのモノマーの反応性比を表すパラメータとして知られている。この値を用いて、任意の触媒や製造条件におけるモノマーの反応性に関する性質を記述することが可能であると考えられる。（例えば、非特許文献 1 ~ 3 参照）。

40

一般的にいえば、 r_1 、 r_2 の科学的意味は、次式で表されるように、生長ポリマー末端のモノマー単位と次に反応するモノマーの種類によって決定される反応速度（ k_{ij} ）で定義されるものとして知られている。

【 0 0 0 7 】

【数 1】



10

【数 2】

$$r_1 = k_{11} / k_{12}$$

$$r_2 = k_{22} / k_{21}$$

20

【0008】

ここで、2種類モノマー（M1とM2）を含む共重合を考えたときに、M1*とM2*は、それぞれ末端モノマー単位としてM1とM2を有する生長ポリマー鎖を表わす。また、反応速度（ k_{ij} ）は、生長ポリマー鎖M_i*とモノマーM_jの生長速度定数であり、用いる触媒や重合条件で決定されるものである。

【0009】

さらに、ある特定の重合条件下における特定の触媒を用いた場合のr1、r2の値は、得られる共重合体のミクロ構造を、¹³C-NMRを用いて解析することにより算出することができる。

30

例えば、プロピレン-エチレンブロック共重合体の場合を例にあげると、測定されたスペクトルの帰属は、非特許文献2に従って行われ、具体的には、下記に示す式（a）～（g）によって算出される。

【0010】

以下において、「S」はメチレン炭素を表わし、Sαβなどは、αβピークなどのピーク面積を示す。Sαα、Sαγ、Sαδ、Sβδ、Sδδ、Sγδはそれぞれ、47.0 - 45.7 ppm、38.5 - 37.8 ppm、37.8 - 37.3 ppm、27.7 - 27.1 ppm、30.0 ppm、30.5 ppm付近で共鳴するピークの面積から算出される。

【0011】

また、「P」を共重合体連鎖中のプロピレン単位、「E」をエチレン単位とすると、共重合体連鎖中にはPP、EP、EEの3種類のダイアッドが存在し得る。これらのダイアッド量と、スペクトルのピーク強度とは、以下の（a）～（e）の関係式で結び付けられる。

40

式中、[]はダイアッドの分率を示し、例えば、[PP]は全ダイアッド中のPPダイアッドの分率、[EP]はEPダイアッドの分率、[EE]は全ダイアッド中のEEダイアッドの分率である。したがって、[PP] + [EP] + [EE] = 1である。

【0012】

以下に示すように、式（a）～（e）から、まず、ダイアッド量PP、EP、EE、PおよびEが算出され、次いで、式（f）、（g）から反応性比r1およびr2が算出され

50

る。

$$P P = S \alpha \alpha \quad (a)$$

$$E P = S \alpha \gamma + S \alpha \delta \quad (b)$$

$$E E = 1 / 2 (S \beta \delta + S \delta \delta) + 1 / 4 S \gamma \delta \quad (c)$$

$$P = P P + 1 / 2 E P \quad (d)$$

$$E = E E + 1 / 2 E P \quad (e)$$

$$r 1 = E E / (E - E E) \times (1 / X) \quad (f)$$

$$r 2 = P P / (P - P P) \times X \quad (g)$$

ここで、Xは、気相重合におけるエチレンあるいは α -オレフィンとプロピレンとのガス組成比率（モル比）を表す。

10

【0013】

既に述べたとおり、パラメータ $r 1$ 、 $r 2$ は反応させる二つのモノマーの反応性比を表すものである。一方で、プロピレンとエチレンあるいは α -オレフィンとの共重合を製造する観点からは、このパラメータによって、反応させるモノマー組成と得られる共重合組成の関係、或いは、得られる共重合中のポリマー構造を区別・特徴づけることができる。（例えば、非特許文献1参照）

【0014】

すなわち、反応させるモノマー組成と得られる共重合組成の関係を表す共重合体組成曲線は、 $r 1$ と $r 2$ を決定することで一義的に描かれることが知られている。この共重合体組成曲線を用いることで、所望の組成の共重合体を得るために、製造上必要とされる反応させるモノマー組成を算出することができる。ここで、 $r 1$ 或いは $r 2$ の一方が極端に大きく、かつもう一方が極端に小さい場合には、片方のモノマーの反応性が大きく低下し、所望の組成の共重合体を得るためには、この組成と大きく異なるモノマー組成で反応させることとなり、製造上問題となる。また、 $r 1$ と $r 2$ のいずれもが小さい場合には、共重合体組成曲線が大きく変化し、モノマー組成と得られる共重合組成の関係が線形関係から大きくずれる。製造上の観点から、理想的には両者の関係が1対1に近いことが好ましく（ $r 1 = r 2 = 1$ の場合、理想共重合と呼ばれる）、反応させるモノマー組成で製造する共重合体の組成を制御することが可能となるが、 $r 1$ と $r 2$ のいずれも小さい場合にはこの制御性が失われる。さらに、 $r 1$ と $r 2$ のいずれも大きい場合には、得られる共重合中モノマー連鎖がブロック的となり、均質な共重合体を得られなくなる問題が生じる。

20

30

【0015】

このようなモノマー間における反応性の相違に伴って生じる重合過程における問題に対して、プロピレンの反応性比（ $r 2$ ）とエチレンあるいは α -オレフィンの反応性比（ $r 1$ ）とを変化させることによって、それを解消する方法が示されている（例えば、特許文献8、非特許文献4、5参照）。しかしながら、プロピレンとエチレンあるいは α -オレフィンの共重合を気相で行う場合には、上記の反応性をバランスよく満たす触媒や重合条件はこれまで知られていなかった。

特に、プロピレン-エチレンブロック共重合体においては、高い耐衝撃性を発現するためには、例えばより低いガラス転移温度を示すことが必要であり、これを満足するには、プロピレンとエチレンあるいは α -オレフィンとの共重合を、それぞれの含量がある範囲を満たすように行うことが好ましいとされている（例えば、非特許文献6参照）。そのため、製造上、触媒の性能としては、プロピレンの反応性比（ $r 2$ ）とエチレンあるいは α -オレフィンの反応性比（ $r 1$ ）はバランスのとれた、それぞれある一定の範囲内にあることが必要となる。

40

【0016】

加えて、これまで知られている担持型メタロセン触媒を用いた場合には、プロピレンとエチレンあるいは α -オレフィンの共重合を気相で行う場合には、得られる共重合体の分子量が低いという問題があった。プロピレン-エチレンブロック共重合体において高い耐衝撃性を発現するためには、共重合体の分子量がある一定以上の値を有することも必要である。

50

【 0 0 1 7 】

ところで、本願の発明に開示されるモノマーの反応性比 r_1 、 r_2 については、用いる触媒や重合条件で変化することは知られており、例えば、この反応性比の積 ($r_1 \times r_2$) を用いて規定した重合体やその製造方法に関する特許が開示されている (例えば、特許文献 9 参照)。

しかしながら、本願の発明のようにモノマー反応性比が、それぞれ特定の範囲にあることで、プロピレン - エチレンブロック共重合体として有用なモノマー組成を有する共重合体成分 (CP) を、効率的に製造することを見出した記載は全く見当たらない。

【 0 0 1 8 】

こうした状況下、担体に担持されたメタロセン触媒を用いて、柔軟性や耐衝撃性に優れた高い分子量のプロピレン系ブロック共重合体を製造するために、モノマーの反応性をバランスよく満たす触媒や重合条件下に効率的に製造できる方法について早急な開発が求められている。

10

【 0 0 1 9 】

【特許文献 1】特開平 4 - 3 3 7 3 0 8 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 2 8 7 2 5 7 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 2 0 6 3 2 5 号公報

【特許文献 4】特開平 1 1 - 2 4 0 9 0 9 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 5 - 1 2 6 6 7 9 号公報

【特許文献 8】W O 2 0 0 4 - 8 7 7 7 5 号公報

20

【特許文献 9】特開平 2 - 2 1 4 7 0 9 号公報

【非特許文献 1】「共重合、1 反応解析」、高分子学会編、培風館、1 9 7 5 年

【非特許文献 2】Macromolecules、1 9 8 2 年、1 5 巻、1 1 5 0 頁

【非特許文献 3】Macromolecules、1 9 7 7 年、1 0 巻、5 3 6 頁

【非特許文献 4】Macromolecules、2 0 0 5 年、3 8 巻、3 0 5 4 頁

【非特許文献 5】Journal of the American Chemical Society、2 0 0 1 年、1 2 3 巻、9 5 5 5 頁

【非特許文献 6】Polymer、2 0 0 1 年、4 2 巻、9 6 1 1 頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【 0 0 2 0 】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、担体に担持されたメタロセン触媒を用いて、エチレンまたは炭素数 4 ~ 2 0 の α - オレフィンとプロピレンとのモノマー間でバランスの取れた反応性を有し、高い分子量の共重合体を与える柔軟性や耐衝撃性に優れたプロピレン系ブロック共重合体を効率的に製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 1 】

本発明者らは、かかる課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、担体に担持されたメタロセン触媒の存在下にプロピレンを重合させる前段工程と、プロピレンとエチレンあるいは α - オレフィンとを気相法で共重合させる後段工程とを含む多段重合法を用いてプロピレン系ブロック共重合体を製造するにあたり、後段工程において、プロピレンの反応性比 (r_2) とエチレンあるいは α - オレフィンの反応性比 (r_1) とを、特定の数値範囲に保持する重合条件下で共重合を行ったところ、所望のプロピレン系ブロック共重合体が効率的に製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【 0 0 2 2 】

すなわち、本発明の第 1 の発明によれば、担体に担持されたメタロセン触媒の存在下にプロピレンを重合させてプロピレン単独重合体成分 (PP) を製造する前段工程 (イ) と、引き続き、プロピレンと、エチレンまたは炭素数 4 ~ 2 0 の α - オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種のコモノマーとを気相法で共重合させて共重合体成分 (CP) を製造する後段工程 (ロ) とを含むプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において

50

、後段工程（ロ）は、エチレンまたは炭素数 4 ～ 20 の α - オレフィンの反応性比（ r_1 ）およびプロピレンの反応性比（ r_2 ）が下記の式（I）、（II）を満たす条件下で行われることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法が提供される。

$$0.5 < r_1 < 2.8 \quad \text{式（I）}$$

$$0.5 < r_2 < 2.8 \quad \text{式（II）}$$

【0023】

また、本発明の第 2 の発明によれば、第 1 の発明において、エチレンまたは炭素数 4 ～ 20 の α - オレフィンの反応性比（ r_1 ）およびプロピレンの反応性比（ r_2 ）が下記の式（III）、（IV）を満たす条件下で行われることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法が提供される。

$$0.6 < r_1 < 2.7 \quad \text{式（III）}$$

$$0.6 < r_2 < 2.7 \quad \text{式（IV）}$$

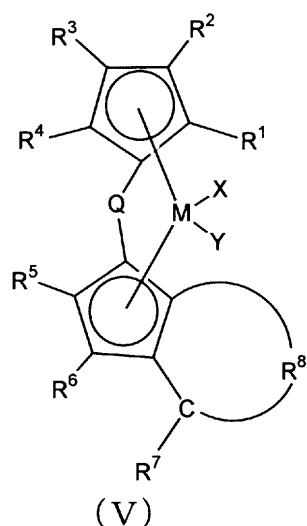
【0024】

また、本発明の第 3 の発明によれば、第 1 又は 2 の発明において、後段工程（ロ）に用いるモノマーがエチレンであることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法が提供される。

【0025】

さらに、本発明の第 4 の発明によれば、第 1 ～ 3 のいずれかの発明において、前記メタロセン触媒が、下記の一般式（V）で表される遷移金属化合物からなることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法が提供される。

【化 1】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のいずれか 1 つ以上は水素原子以外の置換基であり、かつ、隣接する R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は互いに環を形成しない構造である。 R^7 は、炭素数 6 以上の炭化水素基、炭素数 6 以上のハロゲン化炭化水素基または炭素数 6 以上のケイ素含有炭化水素基を表す。 R^8 は、炭素数 4 から 9 の二価の炭化水素基を表す。Q は、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基を表す。X 及び Y はそれぞれ独立して、M と σ 結合を形成する配位子を表す。また、M は周期律表第 4 族の遷移金属を表す。）

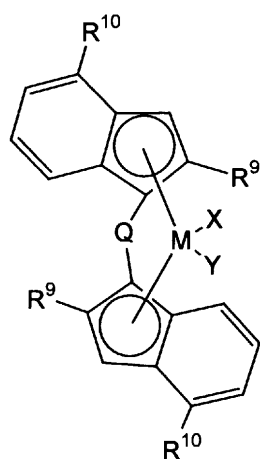
【0026】

また、本発明の第 5 の発明によれば、第 4 の発明において、前記一般式（V）中において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のいずれか 1 つ以上は水素原子であることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法が提供される。

【0027】

さらに、本発明の第 6 の発明によれば、第 1 ～ 3 のいずれかの発明において、前記メタロセン触媒が、下記の一般式 (V I) で表される遷移金属化合物からなることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法が提供される。

【化 2】



(V I)

10

(式中、 R^9 は 2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、または置換された 2 - フルフリル基を表す。 R^{10} は炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 6 ～ 20 のハロゲン含有アリール基、炭素数 6 ～ 20 のケイ素含有アリール基を表す。Q は、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基を表す。X 及び Y はそれぞれ独立して、M と σ 結合を形成する配位子を表す。また、M は周期律表第 4 族の遷移金属を表す。)

20

【0028】

さらにまた、本発明の第 7 の発明によれば、第 1 ～ 6 のいずれかの発明において、前記共重合体成分 (C P) の重量平均分子量が 200,000 以上であることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法が提供される。

【発明の効果】

30

【0029】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法によれば、担体に担持されたメタロセン触媒の存在下にプロピレンを重合させる前段工程と、プロピレンとエチレンあるいは α - オレフィンとを気相法で共重合させる後段工程とを含む多段重合法を用いてプロピレン系ブロック共重合体を製造するにあたり、後段工程において、エチレンまたは炭素数 4 ～ 20 の α - オレフィンとプロピレンとのモノマー間でバランスの取れた反応性を有する重合条件下で共重合を行い、それに伴い、効率的により高いエチレンまたは α - オレフィン含有量を有し、かつ高い分子量の共重合体を与える柔軟性や耐衝撃性に優れたプロピレン系ブロック共重合体が効率的に製造することができるので、工業的な観点から非常に有用である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

本発明の製造方法は、担体に担持されたメタロセン触媒の存在下にプロピレンを重合させる前段工程と、プロピレンとエチレンあるいは炭素数 4 ～ 20 の α - オレフィンとを気相法で共重合させる後段工程とを含む多段重合法を用いてプロピレン系ブロック共重合体を製造するにあたり、後段工程において、プロピレンの反応性比 (r_2) と、エチレンあるいは α - オレフィンの反応性比 (r_1) とを、下記の式 (I) および (II) の範囲に保持する重合条件下で共重合を行うことを特徴とするものである。

$$0.5 < r_1 < 2.8 \quad \text{式 (I)}$$

$$0.5 < r_2 < 2.8 \quad \text{式 (II)}$$

50

【 0 0 3 1 】

既に述べたとおり、 r_1 と r_2 はバランスのとれた、それぞれある一定の範囲内にあることが好ましい。製造上、プロピレン単独重合体成分を製造する前段工程（イ）を行った後に、プロピレンと、エチレンまたは α -オレフィンとを気相法で共重合させる後段工程（ロ）を行う場合には、（ロ）でのエチレンまたは α -オレフィンのガス組成をある値（通常、エチレンまたは α -オレフィンの組成として60mol%又は70mol%）以上にすることは、現状工業的に用いられているプラントのプロセス上の制約から困難である。一方、得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体において高い耐衝撃性を発現するという観点からは、共重合体組成を、それぞれのモノマー組成がある範囲（通常、ゴム（CP）中のエチレン含有量として、40wt%～60wt%）を満たすようにすることが必要である。以上の製造上の必要性を満たすためには、 r_1 と r_2 は式（I）、（II）の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、式（III）、（IV）の範囲である。

10

【 0 0 3 2 】

そして、上記 r_1 と r_2 を式（I）および（II）の範囲とするための重合条件は、通常モノマーの反応性に影響を与える手段ならば、そのいずれでも利用することができるが、特に望ましくは、担持型メタロセン触媒を選定することが好ましい。

したがって、本発明における各形態を、担持型メタロセン触媒の選定を中心に、以下において発明を実施するための最良の形態として具体的に詳細に説明する。

20

【 0 0 3 3 】

1. 担持されたメタロセン触媒

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の製造は、担体に担持されたメタロセン触媒を用いる必要がある。プロピレン系ブロック共重合体を製造するために必要とされる触媒系は、担体に担持されたメタロセン触媒であれば特に限定はされないが、その中でも、好適なメタロセン触媒系としては、後述する一般式（V）或いは一般式（VI）で表される遷移金属化合物から成るものが好ましい。

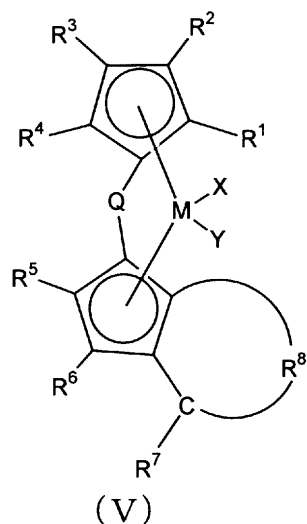
【 0 0 3 4 】

1. - (1) メタロセン触媒に用いる遷移金属化合物の構造

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法で好適用いることができる遷移金属化合物は、下記の一般式（V）或いは一般式（VI）で表される遷移金属化合物を挙げる

30

【 化 3 】



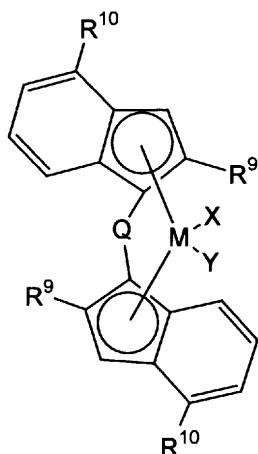
40

（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表す。ただし、 R^1 、 R^2

50

、 R^3 及び R^4 のいずれか 1 つ以上は水素原子以外の置換基であり、かつ、隣接する R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は互いに環を形成しない構造である。 R^7 は、炭素数 6 以上の炭化水素基、炭素数 6 以上のハロゲン化炭化水素基または炭素数 6 以上のケイ素含有炭化水素基を表す。 R^8 は、炭素数 4 から 9 の二価の炭化水素基を表す。 Q は、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基を表す。 X 及び Y はそれぞれ独立して、 M と σ 結合を形成する配位子を表す。また、 M は周期律表第 4 族の遷移金属を表す。)

【化 4】



(VI)

(式中、 R^9 は 2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、または置換された 2 - フルフリル基を表す。 R^{10} は炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のハロゲン含有アリール基、炭素数 6 ~ 20 のケイ素含有アリール基を表す。 Q は、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基を表す。 X 及び Y はそれぞれ独立して、 M と σ 結合を形成する配位子を表す。また、 M は周期律表第 4 族の遷移金属を表す。)

【0035】

1. - (2) 一般式 (V) で表される遷移金属化合物の置換基

一般式 (V) 中において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、前述したとおり、それぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表す。

上記の炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、 n - プロピル、 i - プロピル、 n - ブチル、 i - ブチル、 s - ブチル、 t - ブチル、 n - ペンチル、 n - ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、 t - ブチルフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、アセナフチル、フェナントリル、アントリル等のアリール基が挙げられる。

上記のケイ素含有炭化水素基の具体例としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、 t - ブチルジメチルシリル等のトリアルキルシリル基、ビス(トリメチルシリル)メチル等のアルキルシリルアルキル基などが好ましく挙げられる。

また、ハロゲン化炭化水素基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。具体例としては、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ブロモメチル、ジブロモメチル、トリブロモメチル、ヨードメチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2, 2, 1, 1 - テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ペンタクロロエチル、ペンタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、トリフルオロビニル、2 - 、3 - 、4 - 置換の各フルオロフェニル、2 - 、3 - 、4 - 置換の各クロロフェニル、2 - 、3 - 、4 - 置換の各ブロモフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、2, 6 - 、3, 5 - 置換の各ジ

フルオロフェニル、2, 4 -、2, 5 -、2, 6 -、3, 5 - 置換の各ジクロロフェニル、2, 4, 6 - トリフルオロフェニル、2, 4, 6 - トリクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニルなどが挙げられる。これらの中では、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または、フェニル基、ナフチル基などの炭素数 1 ~ 12 のアリール基が好ましい。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のいずれか 1 つ以上は水素原子以外の置換基である。

R^5 は、メチル、エチル、プロピル、ブチル等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましく、 R^6 は水素原子が好ましい。

【0036】

一般式 (V) 中において、 R^7 は炭素数 6 以上の炭化水素基、炭素数 6 以上のハロゲン 10
化炭化水素基または炭素数 6 以上のケイ素含有炭化水素基を表す。

炭素数 6 以上の炭化水素基の具体例としては、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、メシチル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、i - プロピルフェニル基、ジ i - プロピルフェニル基、トリ i - プロピルフェニル基、n - ブチルフェニル基、ジ n - ブチルフェニル基、トリ n - ブチルフェニル基、t - ブチルフェニル基、ジ t - ブチルフェニル基、トリ t - ブチルフェニル基、ピフェニル基、p - テルフェニル基、m - テルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等のアリール基などが挙げられる。

上記の炭素数 6 以上のハロゲン化炭化水素置換基において、ハロゲン原子としては、フ 20
ッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。そして、上記のハロゲン化炭化水素置換基は、ハロゲン原子が例えばフッ素原子の場合、フッ素原子が上記の炭化水素基の任意の位置に置換した化合物である。具体的には、フルオロジメチルフェニル基、(フルオロメチル)メチルフェニル基、エチルフルオロフェニル基、ジエチルフルオロフェニル基、トリエチルフルオロフェニル基、フルオロ i - プロピルフェニル基、フルオロジ i - プロピルフェニル基、(フルオロ i - プロピル) i - プロピルフェニル基、フルオロトリ i - プロピルフェニル基、n - ブチルフルオロフェニル基、ジ n - ブチルフルオロフェニル基、(フルオロブチル)ブチルフェニル基、トリ n - ブチルフルオロフェニル基、t - ブチルフルオロフェニル基、ジ t - ブチルフルオロフェニル基、トリ t - ブチルフルオロフェニル基、フルオロピフェニル基、フルオロ p - テルフェニル基、フルオロ m - 30
テルフェニル基、フルオロナフチル基、フルオロアントリル基、フルオロフェナントリル基などが挙げられる。

上記の炭素数 6 以上のケイ素含有炭化水素置換基の具体例としては、トリメチルシリルフェニル、トリエチルシリルフェニル、イソプロピルジメチルシリルフェニル、t - ブチルジメチルシリルフェニル、フェニルジメチルシリルフェニル、等のシリル基置換アリールなどが挙げられる。

【0037】

R^8 は、炭素数 4 以上の二価の炭化水素基である。炭素数は通常 4 ~ 9 であり、好ましくは 4 ~ 6、特に好ましくは 4 である。従って形成される縮合環は 7 ~ 12 員環となり、好ましい縮合環は 7 ~ 10 員環であり、特に好ましい縮合環は 7 員環である。

R^7 が結合している炭素と R^8 とで形成されるシクロペンタジエニル環に縮合している 40
置換基 (架橋基に近い方を 1 位とする) の具体例としては、ペンタメチレン、ヘキサメチレン等の 2 価の飽和炭化水素基、1 - ペンテニレン、2 - ペンテニレン、1, 3 - ペンタジエニレン、1, 4 - ペンタジエニレン、1 - ヘキセニレン、2 - ヘキセニレン、3 - ヘキセニレン、1, 3 - ヘキサジエニレン、1, 4 - ヘキサジエニレン、1, 5 - ヘキサジエニレン、2, 4 - ヘキサジエニレン、2, 5 - ヘキサジエニレン、1, 3, 5 - ヘキサトリエニレン等の 2 価の不飽和炭化水素基などが挙げられる。これらのうち、ペンタメチレン基、1, 3 - ペンタジエニレン基、1, 4 - ペンタジエニレン基または 1, 3, 5 - ヘキサトリエニレン基が好ましく、ペンタメチレン基、1, 3 - ペンタジエニレン基または 1, 4 - ペンタジエニレン基が更に好ましく、ペンタメチレン基、1, 3 - ペンタジエニレン基が特に好ましい。

【 0 0 3 8 】

一般式 (V) 中において、Q は二つのシクロペンタジエニル環を結合する架橋基である。その具体例としては、二価の炭化水素基、または炭化水素基を有していてもよい、シリレン基、オリゴシリレン基、もしくはゲルミレン基であって、好ましくは、炭素数 1 ~ 20 の二価の炭化水素基、または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を有していてもよいシリレン基、オリゴシリレン基、もしくはゲルミレン基の何れかである。上述のシリレン基、オリゴシリレン基またはゲルミレン基上に 2 個の炭化水素基が存在する場合は、それらが互いに結合して環構造を形成していてもよい。

Q の具体例としては、メチレン、ジメチルメチレン、1, 2 - エチレン、1, 3 - トリメチレン、1, 4 - テトラメチレン、1, 2 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキシレン等のアルキレン基；ジフェニルメチレン等のアリールアルキレン基；シリレン基；ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ (n - プロピル) シリレン、ジ (i - プロピル) シリレン、ジ (シクロヘキシル) シリレン等のアルキルシリレン基；ジフェニルシリレン等のアリールシリレン基；テトラメチルジシリレン等のアルキルオリゴシリレン基；ゲルミレン基；上記の 2 価の炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を有するシリレン基のケイ素をゲルマニウムに置換したアルキルゲルミレン基；アリールゲルミレン基などを挙げることが出来る。これらの中では、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を有するシリレン基、または、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を有するゲルミレン基が好ましく、ジメチルメチレン、1, 2 - エチレン、1, 4 - テトラメチレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、ジメチルゲルミレン、ジエチルゲルミレン、ジフェニルゲルミレンが特に好ましい。

10

20

【 0 0 3 9 】

X, Y は M と σ 結合を形成する配位子であり、特に限定されないが、好ましい X 及び Y は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、または炭素数 1 ~ 20 の置換アミノ基もしくは窒素含有炭化水素基などが挙げられる。これらの中でも塩素原子、メチル基、i - プロピル基、フェニル基、ベンジル基、ジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基が特に好ましい。

M は、周期表第 4 ~ 6 族の遷移金属を示し、好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウムの 4 族の遷移金属、更に好ましくはジルコニウム又はハフニウムである。

【 0 0 4 0 】

30

1. - (3) 一般式 (V I) で表される遷移金属化合物の置換基

一般式 (V I) 中において、 R^9 は、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基である。

上記の具体例としては、2 - フリル基、2 - (5 - メチル) - フリル基、2 - (5 - エチル) - フリル基、2 - (5 - t - ブチル) - フリル基、2 - (5 - フェニル) - フリル基、2 - (4, 5 - ジメチル) - フリル基、2 - (3, 4 - ジメチル) - フリル基、2 - ベンゾフリル、2 - チエニル基、2 - (5 - チエニル) - フリル基、2 - フルフリル基、2 - (5 - メチル) - フルフリル基などが挙げられる。特に好ましくは、2 - (5 - メチル) - フリル基である

40

【 0 0 4 1 】

また R^{10} は、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のハロゲン含有アリール基、炭素数 6 ~ 20 のケイ素含有アリール基である。

炭素数 6 ~ 20 のアリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、メシチル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、i - プロピルフェニル基、ジ i - プロピルフェニル基、トリ i - プロピルフェニル基、n - プロピルフェニル基、ジ n - プロピルフェニル基、トリ n - プロピルフェニル基、t - ブチルフェニル基、ジ t - ブチルフェニル基、トリ t - ブチルフェニル基、ピフェニル基、p - テルフェニル基、m - テルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等のアリール基などが挙げられる。

50

特に好ましくは、*t*-ブチルフェニル基、ピフェニリル基、ナフチル基である。

炭素数 6 ~ 20 のハロゲン化アリール基の具体例としては、フルオロジメチルフェニル基、(フルオロメチル)メチルフェニル基、エチルフルオロフェニル基、ジエチルフルオロフェニル基、トリエチルフルオロフェニル基、フルオロ*i*-プロピルフェニル基、フルオロジ*i*-プロピルフェニル基、(フルオロ*i*-プロピル)*i*-プロピルフェニル基、フルオロトリ*i*-プロピルフェニル基、*n*-ブチルフルオロフェニル基、ジ*n*-ブチルフルオロフェニル基、(フルオロブチル)ブチルフェニル基、トリ*n*-ブチルフルオロフェニル基、*t*-ブチルフルオロフェニル基、ジ*t*-ブチルフルオロフェニル基、トリ*t*-ブチルフルオロフェニル基、フルオロピフェニリル基、フルオロ*p*-テルフェニル基、フルオロ*m*-テルフェニル基、フルオロナフチル基、フルオロアントリル基、フルオロフェナン

10

トリル基などが挙げられる。
炭素数 6 ~ 20 のケイ素含有アリール基の具体例としては、トリメチルシリルフェニル、トリエチルシリルフェニル、イソプロピルジメチルシリルフェニル、*t*-ブチルジメチルシリルフェニル、フェニルジメチルシリルフェニル、等のシリル基置換アリールなどが挙げられる。

また、Q, M, X, Y の例としては、一般式 (V) の場合と同様である。

【0042】

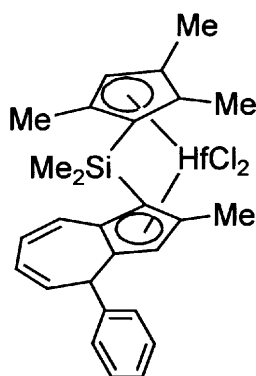
1. - (4) 遷移金属化合物の具体例

本発明の製造方法で用いられる遷移金属化合物の好ましい具体例を以下に示す。

ここでは、ハフニウムジクロリドを代表に選び、以下に示す構造式の化合物において、その名称を例示する。この構造式の化合物は、ジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)}(2-メチル-4-フェニル-4*H*-アズレニル)}ハフニウムと称する。

20

【化5】



30

本発明の製造方法においては、特定の遷移金属化合物を用いることを必須とするものではなく、したがって、以下に列挙する遷移金属化合物以外の遷移金属化合物も、本願の特許請求の範囲において記載される範囲内において全て包含される。

例えば、以下の具体例において、ハフニウムの代わりにチタニウムあるいはジルコニウム、ジクロライドの代わりに他の X, Y である化合物も例示されているに等しいといえる。なお、以下の例示においては、類似性の高い化合物を段落ごとにまとめている。

40

【0043】

(イ) Cp 上に配置する置換基を換えた化合物

(1) ジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレン(2-メチルシクロペンタジエニル)}(2-メチル-4-フェニル-4*H*-アズレニル)}ハフニウム

(2) ジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレン(3-メチルシクロペンタジエニル)}(2-メチル-4-フェニル-4*H*-アズレニル)}ハフニウム

(3) ジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレン(2-エチルシクロペンタジエニル)}(2-メチル-4-フェニル-4*H*-アズレニル)}ハフニウム

50

- [illegible]

- ニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (27) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3, 4 - ジフェニルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (28) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 5 - フェニルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (29) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (4 - エチル - 2 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (30) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - エチル - 4 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- 【0049】
- (31) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (4 - t - ブチル - 2 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (32) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - フェニルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (33) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 3, 4 - トリメチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (34) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 4, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (35) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 3 - ジメチル - 4 - フェニルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- 【0050】
- (36) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 3 - ジメチル - 5 - フェニルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (37) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- 【0051】
- (ロ) ヒドロアズレニル部分の2位置換基を換えた化合物
- (1) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (2) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (3) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル) (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (4) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - フェニルシクロペンタジエニル) (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (5) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 4, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- 【0052】
- (6) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエニル) (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (7) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - i - プロピル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (8) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - i - プロピル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (9) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル) (4 - フェニル - 2 - i - プロピル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- (10) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - フェニルシクロペンタジエニル) (4 - フェニル - 2 - i - プロピル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
- 【0053】
- (11) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 4, 5 - トリメチルシクロペンタ

ジエニル) (4 - フェニル - 2 - i - プロピル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (12) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロ
 ペンタジエニル) (4 - フェニル - 2 - i - プロピル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 【0054】

(ハ) ヒドロアズレニル部分の4位置換基を換えた化合物

(1) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (4
 - (4 - クロロフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (2) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル)
 (4 - (4 - クロロフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (3) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - フェニルシクロペンタ
 ジエニル) (4 - (4 - クロロフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル) } ハフニウ
 ム

(4) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 4, 5 - トリメチルシクロペンタジ
 エニル) (4 - (4 - クロロフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (5) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペ
 ンタジエニル) (4 - (4 - クロロフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル) } ハフ
 ニウム

【0055】

(6) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2
 - メチル - 4 - (3 - メチルフェニル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (7) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル)
 (2 - メチル - 4 - (3 - メチルフェニル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (8) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - フェニルシクロペンタ
 ジエニル) (2 - メチル - 4 - (3 - メチルフェニル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウ
 ム

(9) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 4, 5 - トリメチルシクロペンタジ
 エニル) (2 - メチル - 4 - (3 - メチルフェニル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (10) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロ
 ペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - (3 - メチルフェニル) - 4 H - アズレニル) } ハ
 フニウム

【0056】

(11) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (4
 - (4 - t - ブチルフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (12) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル)
 (4 - (4 - t - ブチルフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (13) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - フェニルシクロペン
 タジエニル) (4 - (4 - t - ブチルフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル) } ハ
 フニウム

(14) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 4, 5 - トリメチルシクロペンタ
 ジエニル) (4 - (4 - t - ブチルフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル) } ハフ
 ニウム

(15) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロ
 ペンタジエニル) (4 - (4 - t - ブチルフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル)
 } ハフニウム

【0057】

(16) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2
 - エチル - 4 - (2 - ナフチル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (17) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル)
 (2 - メチル - 4 - (2 - ナフチル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (18) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - フェニルシクロペン

10

20

30

40

50

タジエニル) (2 - メチル - 4 - (2 - ナフチル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (19) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 4, 5 - トリメチルシクロペンタ
 ジエニル) (2 - メチル - 4 - (2 - ナフチル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (20) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロ
 ペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - (2 - ナフチル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウ
 ム

【0058】

(21) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - エチル - 4 - (1 - ナフチル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (22) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム 10
 (23) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (4 - (4 - ビフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (24) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル) (4 - (4 - ビフェニル) - 2 - メチル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (25) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (4 - (4 - t - ブチル - 3 - クロロ - 2 - メチルフェニル) - 4 H - アズレニル) } ハフ
 ニウム

【0059】

(26) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル) (4 - (4 - t - ブチル - 3 - クロロ - 2 - メチルフェニル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム 20
 (27) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - (3 - クロロ - 4 - トリメチルシリルフェニル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (28) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - (3 - クロロ - 4 - トリメチルシリルフェニル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (29) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (4 - (4 - クロロフェニル) - 2 - エチル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム 30
 (30) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル) (4 - (4 - クロロフェニル) - 2 - エチル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

【0060】

(二) 架橋基を換えた化合物

(1) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルメチレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (2) ジクロロ { 1, 1' - 1, 2 - エチレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (3) ジクロロ { 1, 1' - ジエチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム 40
 (4) ジクロロ { 1, 1' - エチルメチルシリレン (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (5) ジクロロ { 1, 1' - メチルフェニルシリレン (2 - メチル - 4 - フェニルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

【0061】

(6) ジクロロ { 1, 1' - シラシクロブテニル (2, 4, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (7) ジクロロ { 1, 1' - シラシクロプロベニル (2, 4, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム
 (8) ジクロロ { 1, 1' - シラフルオレニル (2, 4, 5 - トリメチルシクロペンタジ 50

エニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

(9) ジクロロ { 1, 1' - シラシクロブテニル (2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロ
ペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

(10) ジクロロ { 1, 1' - シラシクロプロベニル (2, 3, 4, 5 - テトラメチルシ
クロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

【0062】

(11) ジクロロ { 1, 1' - シラフルオレニル (2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロ
ペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

(12) ジクロロ { 1, 1' - ジメチルゲルミレン (2 - メチルシクロペンタジエニル)
(2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

10

(13) ジクロロ { 1, 1' - ジエチルゲルミレン (2 - メチルシクロペンタジエニル)
(2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

(14) ジクロロ { 1, 1' - メチルエチルゲルミレン (3 - t - ブチルシクロペンタジ
エニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

(15) ジクロロ { 1, 1' - メチルフェニルゲルミレン (2 - メチル - 4 - フェニルシ
クロペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

【0063】

(16) ジクロロ { 1, 1' - ゲルマシクロブテニル (2, 4, 5 - トリメチルシクロペ
ンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

(17) ジクロロ { 1, 1' - ゲルマシクロプロベニル (2, 4, 5 - トリメチルシクロ
ペンタジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

20

(18) ジクロロ { 1, 1' - ゲルマフルオレニル (2, 4, 5 - トリメチルシクロペン
タジエニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ハフニウム

【0064】

(ホ) ヘテロ原子含有置換基を有する錯体の化合物例

(1) ジクロロ ジメチルシリレンビス (2 - (2 - フリル) - 4 - フェニルインデニル)
) ジルコニウム

(2) ジクロロ ジメチルシリレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 - フェ
ニルインデニル) ジルコニウム

(3) ジクロロ ジフェニルシリレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 -
フェニルインデニル) ジルコニウム

30

(4) ジクロロ ジメチルゲルミレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 -
フェニルインデニル) ジルコニウム

(5) ジクロロ ジメチルシリレンビス (2 - (2 - (5 - t - ブチル) - フリル) - 4 -
フェニルインデニル) ジルコニウム

【0065】

(6) ジクロロ ジメチルシリレンビス (4 - フェニル - 2 - (2 - (5 - トリメチルシ
リル) - フリル) インデニル) ジルコニウム

(7) ジクロロ ジメチルシリレンビス (4 - フェニル - 2 - (2 - (5 - フェニル) -
フリル) インデニル) ジルコニウム

40

(8) ジクロロ ジメチルシリレンビス (2 - (2 - (4, 5 - ジメチル) - フリル) -
4 - フェニルインデニル) ジルコニウム

(9) ジクロロ ジメチルシリレンビス (2 - (2 - ベンゾフリル) - 4 - フェニルイン
デニル) ジルコニウム

(10) ジクロロ ジフェニルシリレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 -
フェニルインデニル) ジルコニウム

【0066】

(11) ジクロロ ジメチルシリレンビス (4 - メチル - 2 - (2 - (5 - メチル) - フ
リル) インデニル) ジルコニウム

(12) ジクロロ ジメチルシリレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 -

50

イソプロピルインデニル)ジルコニウム

(13)ジクロロ ジメチルシリレンビス(2-(2-フルフリル)-4-フェニルインデニル)ジルコニウム

(14)ジクロロ ジメチルシリレンビス(4-(4-クロロフェニル)-2-(2-(5-メチル)-フリル)インデニル)ジルコニウム

(15)ジクロロ メチルシリレンビス(4-(4-フルオロフェニル)-2-(2-(5-メチル)-フリル)インデニル)ジルコニウム

【0067】

(16)ジクロロ ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(4-トリフルオロメチルフェニル)インデニル)ジルコニウム

10

(17)ジクロロ メチルシリレンビス(4-(4-t-ブチルフェニル)-2-(2-(5-メチル)-フリル)インデニル)ジルコニウム

(18)ジクロロ ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-ナフチルインデニル)ジルコニウム

(19)ジクロロ ジメチルシリレンビス(4-フェナンスリル-2-(2-フリル)インデニル)ジルコニウム

(20)ジクロロ ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-ナフチルインデニル)ジルコニウム

【0068】

(21)ジクロロ ジメチルシリレンビス(4-フェナンスリル-2-(2-(5-メチル)-フリル)インデニル)ジルコニウム

20

(22)ジクロロ ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4-ナフチルインデニル)ジルコニウム

(23)ジクロロ ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4-フェナンスリルインデニル)ジルコニウム

【0069】

なお、前述のとおり、上記一連の化合物においては、一般式(V)のX及びY部分に相当する2つの塩素原子の一方又は両方が、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、フェニル基、ベンジル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などに代わった化合物も例示することができる。また、上記において例示した化合物の中心金属(M)がハフニウムの代わりに、チタン、ジルコニウムに代えた化合物も例示しているのに等しい。

30

【0070】

2. オレフィン重合用触媒

本願発明のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法では、担体に担持されたメタロセン触媒を用いることが必要である。ここでは、次に説明するオレフィン重合用触媒(1)およびオレフィン重合用触媒(2)を具体的に例示することができるが、いずれの触媒においても、前述した一般式(V)或いは(VI)で示される遷移金属化合物が成分(A)として含まれる。

【0071】

2. - (1) オレフィン重合用触媒(1)

40

オレフィン重合用触媒(1)は、成分(A)及び成分(B)からなる触媒である。「からなる」とは、これらの成分以外に他の成分を含む場合を排除する意図ではなく、例えばさらに担体(C)や有機アルミニウム化合物を包含する系であってもよい。

ここで、成分(B)の具体例としては、下記(B-1)~(B-3)が挙げられる。

(B-1)アルミニウムオキシ化合物

(B-2)成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物又はルイス酸

(B-3)固体酸

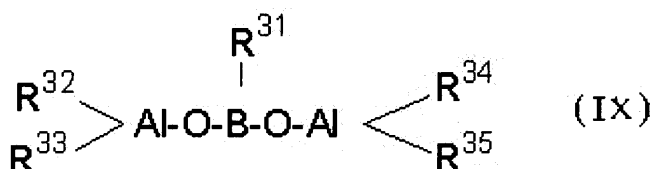
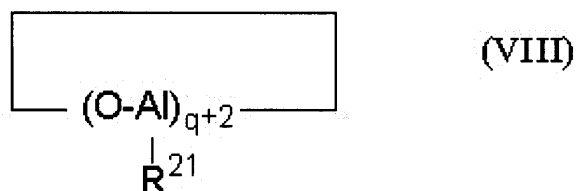
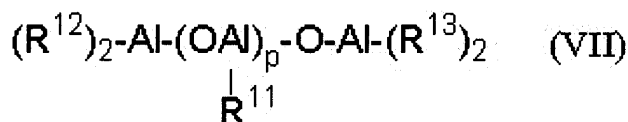
【0072】

(B-1)アルミニウムオキシ化合物においては、アルミニウムオキシ化合物がメタロ

50

セン錯体を活性化できることは周知であり、そのような化合物としては、具体的には次の各一般式で表される化合物が挙げられる。

【化 6】



10

20

【0073】

上記の一般式(VII)において、R¹¹、R¹²、R¹³は各々独立して、水素原子又は炭化水素基、好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6の炭化水素基を示す。また、pは0～40、好ましくは2～30の整数を示す。

また、上記一般式(VIII)において、R²¹は水素原子又は炭化水素基、好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6の炭化水素基を示す。また、qは0～40、好ましくは2～30の整数を示す。

さらに、一般式(IX)において、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵は各々独立して、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6の炭化水素基を示す。

【0074】

一般式(VII)、(VIII)で表される化合物は、アルミノキサンとも称される化合物であって、これらの中では、メチルアルミノキサン又はメチルイソブチルアルミノキサンが好ましい。上記のアルミノキサンは、各群内および各群間で複数種併用することも可能である。そして、上記のアルミノキサンは、公知の様々な条件下に調製することができる。

一般式(VII)で表される化合物は、一種類のトリアルキルアルミニウム又は二種類以上のトリアルキルアルミニウムと、一般式R³¹B(OH)₂で表されるアルキルボロン酸との10:1～1:1(モル比)の反応により得ることができる。

【0075】

(B-2)の化合物は、成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸であり、このようなイオン性化合物としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどの陽イオンと、トリフェニルホウ素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素等の有機ホウ素化合物との錯化物等が挙げられる。

また、上記のようなルイス酸としては、種々の有機ホウ素化合物、例えばトリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素などが例示される。あるいは、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム等の金属ハロゲン化合物などが例示される。

なお、上記のルイス酸のある種のものは、成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物として把握することもできる。上述した非配位性のホウ素化合物を用いたメタロセン触媒は、特開平3-234709号公報、特開平5-

30

40

50

2 4 7 1 2 8 号公報等に例示されている。

また、(B - 3)の固体酸としては、アルミナ、シリカ - アルミナ、シリカ - マグネシア等が挙げられる。

【0076】

本発明で用いるオレフィン重合用触媒(1)において、任意成分としての担体(C)は、無機又は有機の化合物から成り、通常 $5\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ 、好ましくは $10\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ の粒径を有する微粒子状の担体である。

上記の無機担体としては、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 等の酸化物、 $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 等の複合酸化物などが挙げられる。 10

また、上記の有機担体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン等の炭素数2 ~ 14の α - オレフィンの(共)重合体、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和炭化水素の(共)重合体などから成る多孔質ポリマーの微粒子担体が挙げられる。これらの微粒子の比表面積は、通常 $20 \sim 1,000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 700\text{m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は、通常 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 以上である。

【0077】

本発明で用いるオレフィン重合用触媒(1)は、微粒子担体(C)以外の任意成分として、例えば、 H_2O 、メタノール、エタノール、ブタノール等の活性水素含有化合物、エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物、ホウ酸フェニル、ジメチルメトキシアルミニウム、亜リン酸フェニル、あるいはテトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシ含有化合物を含むことが出来る。 20

また、上記以外の任意成分としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリ低級アルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド等のハロゲン含有アルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド等のアルキルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムブトキシド等のアルコキシ含有アルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のアリールオキシ含有アルキルアルミニウム等が挙げられる。 30

【0078】

本発明で用いるオレフィン重合用触媒(1)において、アルミニウムオキシ化合物、成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物又はルイス酸は、成分(B)として、それぞれ単独使用される他、これらの3成分を適宜組み合わせ使用することができる。また、上記の低級アルキルアルミニウム、ハロゲン含有アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムヒドリド、アルコキシ含有アルキルアルミニウム、アリールオキシ含有アルキルアルミニウムの1種又は2種以上は、任意成分ではあるが、アルミニウムオキシ化合物、イオン性化合物又はルイス酸と併用してオレフィン重合用触媒(1)中に含有させるのが好ましい。

【0079】

本発明で用いるオレフィン重合用触媒(1)は、重合槽の内外において、重合させるべきモノマーの存在下または不存在下、上記の成分(A)及び(B)を接触させることにより調製することが出来る。すなわち、成分(A)及び(B)と必要に応じて成分(C)等を重合槽に別々に導入してもよいし、成分(A)及び(B)を予め接触させた後に重合槽に導入してもよい。また、成分(A)及び(B)の混合物を成分(C)に含浸させた後に重合槽へ導入してもよい。 40

【0080】

上記の各成分の接触は、窒素などの不活性ガス中において、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行ってもよい。接触温度は、 -20 から溶媒の沸点の範囲の温度、特に、室温から溶媒の沸点の範囲の温度が好ましい。 50

この様にして調製された触媒は、調製後に洗浄せずに使用してもよく、また、洗浄した後に使用してもよい。さらには、調製後に必要に応じて新たに成分を組み合わせ使用してもよい。

【0081】

2. - (2) オレフィン重合用触媒 (2)

オレフィン重合用触媒 (2) について説明する。オレフィン重合用触媒 (2) は、前述の成分 (A) に加え、成分 (D) と、必要により使用する成分 (E) とからなる触媒である。「からなる」の趣旨はオレフィン重合用触媒 (1) で述べたのと同様の意図である。

【0082】

成分 (D) は、イオン交換性層状化合物又は無機珪酸塩からなる群より選ばれるものであり、成分 (E) は有機アルミニウム化合物である。(D) 成分のうち、イオン交換性層状化合物は粘土鉱物の大部分を占めるものであり、好ましくはイオン交換性層状珪酸塩である。

【0083】

イオン交換性層状珪酸塩 (以下、単に「珪酸塩」と略記する場合がある。) は、イオン結合などによって構成される面が互いに結合力で平行に積み重なった結晶構造を有し、且つ、含有されるイオンが交換可能である珪酸塩化合物をいう。大部分の珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出されるため、イオン交換性層状珪酸塩以外の夾雑物 (石英、クリストバライト等) が含まれることが多いが、それらを含んでいてもよい。珪酸塩は各種公知のものが使用できる。具体的には、白水春雄著「粘土鉱物学」朝倉書店 (1995年) に記載されている、次の (a)、(b) のような層状珪酸塩が代表例として挙げられる。

【0084】

(a) 2 : 1 型鉱物類

モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチープンサイト等のスメクタイト族；パーミキュライト等のパーミキュライト族；雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族；パイロフィライト、タルク等のパイロフィライト - タルク族；マグネシウム緑泥石等の緑泥石族等。

(b) 2 : 1 リボン型鉱物類

セピオライト、パリゴルスカイト等。

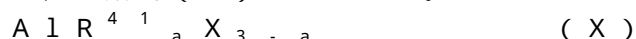
【0085】

本願発明で原料として使用する珪酸塩は、上記の混合層を形成した層状珪酸塩であってもよい。本願発明においては、主成分の珪酸塩が 2 : 1 型構造を有する珪酸塩であることが好ましく、スメクタイト族であることがさらに好ましく、モンモリロナイトが特に好ましい。本発明で使用する珪酸塩は、天然品または工業原料として入手したものは、特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、化学処理を施すことが好ましい。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。これらの処理を互いに組み合わせて用いてもよい。本願発明において、これらの処理条件には特に制限はなく、公知の条件が使用できる。

また、これらイオン交換性層状珪酸塩には、通常吸着水及び層間水が含まれるため、不活性ガス流通下で加熱脱水処理するなどして、水分を除去してから使用するのが好ましい。

【0086】

本願発明のオレフィン重合用触媒 (2) において、任意成分 (E) としての有機アルミニウム化合物の一例は、一般式 (X) で表される。



【0087】

一般式 (X) において、 R^{4-1} は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、X は水素、ハロゲン、アルコキシ基又はシロキシ基を示し、a は 0 より大きく 3 以下の数を示す。一般式で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチル

10

20

30

40

50

アルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノメトキシド等のハロゲン又はアルコキシ含有アルキルアルミニウムが挙げられる。これらの中では、トリアルキルアルミニウムが好ましい。

【0088】

本願発明で用いるオレフィン重合用触媒(2)においては、成分(E)として、上記の一般式で表される有機アルミニウム化合物以外にメチルアルミノキサン等のアルミノキサン類なども使用できる。また、上記の有機アルミニウム化合物とアルミノキサン類とを併用することもできる。

本発明のオレフィン重合用触媒(2)は、オレフィン重合用触媒(1)の場合と同様の方法により調製することができる。この際、成分(A)及び成分(D)と任意成分(E)の接触方法は、特に限定されないが、次の様な方法を例示することができる。

(1)成分(A)と成分(D)とを接触させる方法

(2)成分(A)と成分(D)とを接触させた後に任意成分(E)を添加する方法

(3)成分(A)と任意成分(E)とを接触させた後に成分(D)を添加する方法

(4)成分(D)と任意成分(E)とを接触させた後に成分(A)を添加する方法

(5)各成分(A)、(D)、(E)を同時に接触させる。

【0089】

なお、この接触は、触媒調製時だけでなく、オレフィンによる予備重合時又はオレフィンの重合時に行ってもよい。上記各成分の接触の際もしくは接触の後に、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させるか、又は、接触させてもよい。

また、上記の各成分の接触は、窒素などの不活性ガス中において、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中に行ってもよい。接触は、-20 から溶媒の沸点までの間の温度で行い、特に室温から溶媒の沸点の間での温度で行うのが好ましい。

【0090】

2. - (3) 触媒成分の使用量その他

成分(A)と、成分(B)または成分(D)の使用量は、それぞれの組み合わせの中で最適な量比で用いられる。

成分(B)が、アルミニウムオキシ化合物の場合は、Al / 遷移金属のモル比は通常10以上100, 000以下、さらに100以上20, 000以下、特に100以上10, 000以下の範囲が適する。一方、成分(B)としてイオン性化合物あるいはルイス酸を用いた場合は、対遷移金属のモル比は0.1 ~ 1, 000、好ましくは0.5 ~ 100、さらに好ましくは1 ~ 50の範囲である。

【0091】

成分(B)として固体酸を用いる場合、あるいは成分(D)としてイオン交換性層状化合物等を用いる場合は、成分1gにつき、遷移金属錯体0.001 ~ 10mmol、好ましくは0.001 ~ 1mmolの範囲である。

これらの使用比率は、通常の割合例を示すものであって、触媒が目的に沿うものとなっておれば、上に述べた使用比率の範囲によって、本発明が限定されることにはならないことは当然である。

【0092】

遷移金属錯体と助触媒からなるポリオレフィン製造用触媒をオレフィン重合用(本重合)の触媒として使用する前に必要に応じて、担体に担持させた後、エチレン、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、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレン等のオレフィンを予備的に少量重合する予備重合処理を施してもよい。予備重合方法は公知の方法が使用できる。

【0093】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法においては、特定の遷移金属化合物

10

20

30

40

50

を用いる以外にも、特定の助触媒を用いることや、特定の予備重合方法を選定することによって、式(Ⅰ)、(Ⅱ)を満たすようにすることが可能である。

例えば、既に述べた助触媒のうち、イオン交換性層状化合物が好ましく、さらには、モンモリロナイトが特に好ましい。さらに、モンモリロナイトを酸処理或いは金属塩で処理するなどの化学処理すること、その処理強度を適宜選択することで、 r_1 と r_2 が式(Ⅰ)、(Ⅱ)の範囲で製造を行うことが可能である。

【0094】

3. オレフィン重合

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法は、プロピレン単独重合体成分(P P)を製造する前段工程と、引き続きプロピレンとエチレンまたは炭素数4~20の α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種のコモノマーとのプロピレン- α -オレフィン共重合体成分(C P)を製造する後段工程とを含む多段法から構成される。

前段工程では、バルク重合法、気相重合法どちらの重合法も採用可能である。後段工程は、製造するプロピレン- α -オレフィン共重合体成分がゴム成分であり、溶媒中に溶出しないことが望ましいため、気相重合法を採用する。

【0095】

また、重合形式は、それぞれ前段工程、後段工程とも回分法、および連続法どちらの方式も採用できる。本発明においては、通常は、前段と後段からなる2段重合が行われるが、場合によっては、それぞれの段階を更に分割することができる。特に、後段工程を2段以上に分割して多種類のゴム成分を作る方法も物性改良法の一つである。

【0096】

3-(1) プロピレン重合体成分(P P)の製造

前段の重合工程では、メタロセン触媒、好ましくは前述したオレフィン重合用触媒(1)あるいは(2)を使用してプロピレンの単独重合を製造する。

その際、前段の重合工程における重合温度は、30~120、好ましくは50~90程度である。重合圧力は0.1~6 MPa、好ましくは0.1~4 MPaである。また、重合体の流動性が適当なものとなるように分子量(MFR)調整剤を使用することが好ましく、調整剤としては水素が好ましい。MFRは、最終重合体の用途によるが、好ましい範囲としては0.1~3000 g/10分、好ましくは0.5~2000 g/10分、さらに好ましくは0.5~1000 g/10分である。

【0097】

3-(2) プロピレン- α -オレフィン共重合体成分(C P)の製造

本発明の後段の重合工程は、この工程で製造するプロピレン- α -オレフィン共重合体成分がゴム成分であり、溶媒中に溶出しないことが望ましいことから気相重合で行なう必要がある。気相重合プロセスとしては、公知の気相重合プロセスを用いることができるが、パウダーの粒径が大きいことから、機械的に攪拌される縦型あるいは横型の気相重合プロセスが好ましい。

本発明の後段工程においては、プロピレンと α -オレフィンとの重合比(モル比)が5/95~70/30、好ましくは20/80~70/30であるプロピレン- α -オレフィン共重合体を生成させる。

【0098】

ここで α -オレフィンとしては、エチレンを含みプロピレン以外の炭素数4~20の α -オレフィンであり、例えば、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられる。これらの中では、エチレンが最も好ましい。

【0099】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法においては、重合条件として特定の温度、圧力を選定することによって、 r_1 と r_2 が式(Ⅰ)、(Ⅱ)を満たすようにすることが可能である。

例えば、後段の重合工程における重合温度は、30~120、好ましくは50~80程度である。重合圧力は0.1~5 MPa、好ましくは0.5~4 MPaである。重合

10

20

30

40

50

圧力があまり高くなると、超臨界状態となってしまうことが知られているが、本発明における気相重合は、このような超臨界状態を含まない。

【実施例】

【0100】

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例において、触媒合成工程および重合工程は、全て精製窒素雰囲気下で行い、溶媒は、MS-4A（モレキュラーシーブ）で脱水した後に精製窒素でバブリングして脱気して使用した。また、固体触媒成分当たりの活性は触媒活性（単位：g - ポリマー / g - cat・時間）として、錯体成分当たりの活性は錯体活性（単位：g - ポリマー / g - 錯体・時間）として表した。以下

10

【0101】

(1) MFRの測定：

ポリマー6gに熱安定剤（BHT）のアセトン溶液（0.6重量%）6gを添加した。次いで、上記のポリマーを乾燥した後、メルトインデクサー（230）に充填し、2.16Kg荷重の条件下に5分間放置した。その後、ポリマーの押し出し量を測定し、10分間当たりの量に換算し、MFRの値とした（単位はg / 10分）。

【0102】

(2) 融点の測定：

20

DSC（デュボン社製[T A 2 0 0 0型]又はセイコー・インスツルメンツ社製「DSC 6 2 0 0型」）を使用し、10 / 分で20 ~ 200 までの昇降温を1回行った後、10 / 分で2回目の昇温時の測定値により求めた。

【0103】

(3) クロス分別（以下、CFCと略す）

本発明の触媒を用いて得られるプロピレン系ブロック共重合体中の共重合体成分（以下、CPという。）含有量、CP中の α -オレフィン重合割合は、以下の方法により求める。なお、以下の例は、CP中の α -オレフィンとしてエチレンを用いた場合のものであるが、エチレン以外の α -オレフィンでも、以下の例に準じた方法を用いて求めるものとする。

30

【0104】

・使用する分析装置

(i) クロス分別装置

ダイヤインスツルメンツ社製CFC T - 1 0 0

(ii) フーリエ変換型赤外線吸収スペクトル分析

FT - IR、パーキンエルマー社製 1 7 6 0 X

CFCの検出器として取り付けられていた波長固定型の赤外分光光度計を取り外して代わりにFT - IRを接続し、このFT - IRを検出器として使用する。CFCから溶出した溶液の出口からFT - IRまでの間のトランスファーラインは1mの長さとし、測定の間を通じて140 に温度保持する。FT - IRに取り付けたフローセルは光路長1mm

40

、光路幅5mm ϕ のものをを用い、測定の間を通じて140 に温度保持する。

(iii) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）

CFCの後段に、GPCカラム（昭和電工社製AD806MS）を3本直列に接続して使用する。CFC後段部分のGPCカラムは昭和電工社製AD806MSを3本直列に接続して使用する。

【0105】

・CFCの測定条件

(i) 溶媒：オルトジクロロベンゼン（ODCB）

(ii) サンプル濃度：4mg / mL

(iii) 注入量：0.4mL

50

(i v) 結晶化：140 から40 まで約40 分かけて降温する。

(v) 分別方法：

昇温溶出分別時の分別温度は40、100、140 とし、全部で3つのフラクションに分別する。なお、40 以下で溶出する成分（フラクション1）、40～100 で溶出する成分（フラクション2）、100～140 で溶出する成分（フラクション3）の溶出割合（単位：重量%）を各々W40、W100、W140と定義する。 $W40 + W100 + W140 = 100$ である。また、分別した各フラクションは、そのままFT - IR分析装置へ自動輸送される。

(v i) 溶出時溶媒流速：1 mL / 分

【0106】

・FT - IRの測定条件

CFC後段のGPCから試料溶液の溶出が開始した後、以下の条件でFT - IR測定を行い、上述した各フラクション1～3について、GPC - IRデータを採取する。

(i) 検出器：MCT

(i i) 分解能：8 cm⁻¹

(i i i) 測定間隔：0.2分（12秒）

(i v) 一測定当たりの積算回数：15回

【0107】

・測定結果の後処理と解析

各温度で溶出した成分の溶出量と分子量分布は、FT - IRによって得られる2945 cm⁻¹の吸光度をクロマトグラムとして使用して求める。溶出量は各溶出成分の溶出量の合計が100%となるように規格化する。保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行う。

使用する標準ポリスチレンは何れも東ソー（株）製の以下の銘柄である。F380、F288、F128、F80、F40、F20、F10、F4、F1、A5000、A2500、A1000。

各々が0.5 mg / mLとなるようにODCB（0.5 mg / mLのBHTを含む）に溶解した溶液を0.4 mL注入して校正曲線を作成する。校正曲線は最小二乗法で近似して得られる三次式を用いる。分子量への換算は森定雄著「サイズ排除クロマトグラフィー」（共立出版）を参考に汎用校正曲線を用いる。その際使用する粘度式（ $[\eta] = K \times M^\alpha$ ）には以下の数値を用いる。

(i) 標準ポリスチレンを使用する校正曲線作成時

$$K = 0.000138、\alpha = 0.70$$

(i i) プロピレン系ブロック共重合体のサンプル測定時

$$K = 0.000103、\alpha = 0.78$$

各溶出成分のエチレン含有量分布（分子量軸に沿ったエチレン含有量の分布）は、GPC - IRによって得られる2956 cm⁻¹の吸光度と2927 cm⁻¹の吸光度との比を用い、ポリエチレンやポリプロピレンや13C - NMR測定等によりエチレン含有量が既知となっているエチレン - プロピレン - ラバー（EPR）及びそれらの混合物を使用して予め作成しておいた検量線により、エチレン重合割合（モル%）に換算して求める。

【0108】

・CP含有量

本発明におけるプロピレン系ブロック共重合体のCP含有量は、下記式（XI）で定義され、以下のような手順で求められる。

$$CP \text{ 含有量 (重量\%)} = W40 \times A40 / B40 + W100 \times A100 / B100 \quad \dots$$

(XI)

式（I）中、W40、W100は、上述した各フラクションでの溶出割合（単位：重量%）であり、A40、A100は、W40、W100に対応する各フラクションにおける実測定の平均エチレン含有量（単位：重量%）であり、B40、B100は、各フラクションに含まれるCPのエチレン含有量（単位：重量%）である。A40、A100、B

10

20

30

40

50

40、B100の求め方は後述する。

【0109】

ここで、式(XI)のもつ意味を説明すると、以下の通りである。

すなわち、式(XI)右辺の第一項は、フラクション1(40に可溶な部分)に含まれるCの量を算出する項である。フラクション1がCPのみを含み、PPを含まない場合には、W40がそのまま全体の中に占めるフラクション1由来のCP含有量に寄与するが、フラクション1にはCP由来の成分のほかに少量のPP由来の成分(極端に分子量の低い成分及びアタクチックポリプロピレン)も含まれるため、その部分を補正する必要がある。

そこで、W40に $A40/B40$ を乗ずることにより、フラクション1のうち、CP成分由来の量を算出する。例えば、フラクション1の平均エチレン含有量(A40)が30重量%であり、フラクション1に含まれるCPのエチレン含有量(B40)が40重量%である場合、フラクション1の $30/40 = 3/4$ (即ち75重量%)はCP由来、 $1/4$ はPP由来ということになる。このように、右辺第一項で $A40/B40$ を乗ずる操作は、フラクション1の重量%(W40)からCPの寄与を算出することを意味する。

一方、右辺第二項も同様であり、各々のフラクションについて、CPの寄与を算出して加え合わせたものがCP含有量となる。

【0110】

フラクション1~3の平均エチレン含有量A40、A100、A140は、 2945 cm^{-1} の吸光度のクロマトグラムにおける各データポイント毎の重量割合と各データポイント毎のエチレン含有量(2956 cm^{-1} の吸光度と 2927 cm^{-1} の吸光度との比から得られる)の積の総和によって得られる。

【0111】

フラクション1の微分分子量分布曲線におけるピーク位置に相当するエチレン含有量をB40とする(単位は重量%である)。フラクション2については、ゴム部分が40ですべて溶出してしまうと考えられ、同様の定義で規定することができないので、本発明では $B100 = 100$ と定義する。B40、B100は各フラクションに含まれるCPのエチレン含有量であるが、この値を分析的に求めることは実質的には不可能である。その理由はフラクションに混在するPPとCPを完全に分離・分取する手段がないからである。

【0112】

種々のモデル試料を使用して検討を行った結果、B40はフラクション1の微分分子量分布曲線のピーク位置に相当するエチレン含有量を使用すると、材料物性の改良効果をうまく説明することができることがわかった。また、B100はエチレン連鎖由来の結晶性を持つこと、および、これらのフラクションに含まれるCPの量がフラクション1に含まれるCPの量に比べて相対的に少ないことの2点の理由により、100と近似する方が、実態にも近く、計算上も殆ど誤差を生じない。そこで、 $B100 = 100$ として解析を行うこととしている。

従って、下記式(XII)に従い、CP含有量を求めることができる。

CP含有量(重量%) = $W40 \times A40/B40 + W100 \times A100/100 \dots$ (XII)

つまり、式(XII)右辺の第一項である $W40 \times A40/B40$ は結晶性を持たないCP含有量(重量%)を示し、第二項である $W100 \times A100/100$ は結晶性を持つCP含有量(重量%)を示す。

【0113】

また、共重合体成分中のエチレン含量は、式(X)で求めた共重合体成分の含有量を用いて、下記の式(XIII)で求められる。

共重合体成分中のエチレン含量(重量%) = $(W40 \times A40 + W100 \times A100 + W140 \times A140) / [\text{共重合体成分含有量(重量\%)}] \dots$ (XIII)

【0114】

なお、上記3種類の分別温度を設定した意義は、次の通りである。

本発明の C F C 分析においては、40 とは結晶性を持たないポリマー（例えば、C P の大部分、もしくはプロピレン重合体成分（P P）の中でも極端に分子量の低い成分およびアタクチックな成分）のみを分別するのに必要十分な温度条件である意義を有する。

すなわち、100 とは、40 では不溶であるが100 では可溶となる成分（例えばC P中、エチレン及び/またはプロピレンの連鎖に起因して結晶性を有する成分、および結晶性の低いP P）のみを溶出させるのに必要十分な温度である。140 とは、100 では不溶であるが140 では可溶となる成分（例えば、P P中特に結晶性の高い成分、およびC P中の極端に分子量が高くかつ極めて高いエチレン結晶性を有する成分）のみを溶出させ、かつ分析に使用するプロピレン系ブロック共重合体の全量を回収するのに必要十分な温度である。なお、W 140にはC P成分は全く含まれないか、存在しても極めて少量であり実質的には無視できることからC P含有量やエチレン含量の計算からは排除する。

10

【0115】

・エチレン重合割合

C P中のエチレン含有量は、次式によって求める。

C P中のエチレン含有量（重量％）＝（W 40 × A 40 + W 100 × A 100）／[C P]

但し、上記式中の[C P]は先に求めたC P含有量（重量％）である。

そして、ここで得られたC P中のエチレン含有量（重量％）の値から、エチレンおよびプロピレンの分子量を使用して、最終的にモル％に換算する。

20

【0116】

（4）C Pの¹³C - NMR測定

・C Pのブロック重合体からの抽出

ブロック重合体粉末試料約5 gをナス型フラスコ中に精秤し、これに300 mLのキシレンを加え、加熱沸騰させ完全に溶解した。その後、これをゆっくりと放冷し、析出した固体部分をろ過し、ろ液を回収した。これを減圧乾燥してC Pを得た。

【0117】

・¹³C - NMRの測定方法

上記の抽出により得られた成分は、プロトン完全デカップリング法により以下の条件に従って測定した、¹³C - NMRスペクトルを解析することによりr 1、r 2の値を求める

30

機種： 日本電子（株）製 EX - 270または、同等の装置

（炭素核共鳴周波数67 MHz以上）

溶媒： o - ジクロロベンゼン：重ベンゼン＝4：1（体積比）

濃度： 100 mg / mL

温度： 130

パルス角： 90°

パルス間隔： 15秒

積算回数： 5,000回以上

【0118】

40

[実施例1]

（1）メタロセン錯体の合成

特開2005 - 336092号記載の方法で、ジクロロ{1, 1' - ジメチルシリレン（2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエニル）（2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル）}ハフニウムを合成した。

【0119】

（2）触媒調製

攪拌翼と還流装置を取り付けた5 Lセパラブルフラスコに、純水1,698 gを投入し、98%硫酸501 gを滴下した。そこへ、さらに市販の造粒モンモリロナイト（水澤化学社製、ベンクレイSL、平均粒径：19.5 μm）を300 g添加後攪拌した。その後

50

90 で2時間反応させた。このスラリーをヌッチェと吸引瓶にアスピレータを接続した装置にて、洗浄した。回収したケーキに硫酸リチウム1水和物324gの水900mL水溶液を加え90 で2時間反応させた。このスラリーをヌッチェと吸引瓶にアスピレータを接続した装置にて、 $\text{pH} > 4$ まで洗浄した。

回収したケーキを120 で終夜乾燥した。その結果、275gの化学処理体を得た。

次いで、内容積1Lのフラスコに上記で得た化学処理モンモリロナイト10.0gを秤量し、ヘプタン65mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液35.4mL(25mmol)を加え、室温で1時間撹拌した。その後、ヘプタンで残液率1/100まで洗浄し、最後にスラリー量を100mLに調製した。

【0120】

10

(3) プロピレンによる予備重合

上記で調製したトリイソブチルアルミニウム処理したモンモリロナイトのヘプタンスラリーにトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液0.85mLを加えて10分間、室温で撹拌した。

また、上記(1)で合成したジクロロ{1,1'-ジメチルシリレン(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ハフニウム(300 μmol)のトルエン(60mL)溶液を、上記の1Lフラスコに加えて室温で60分間撹拌した。

【0121】

次に、上記モンモリロナイトのヘプタンスラリーに、さらにヘプタン340mLを追加して内容積1Lの撹拌式オートクレーブに導入し、40 でプロピレンを238.1mmol/hr(10g/時)の一定速度で120分間にて供給した。プロピレン供給終了後、50 に昇温して2時間そのまま維持し、その後残存ガスをパージして予備重合触媒スラリーをオートクレーブより回収した。回収した予備重合触媒スラリーを静置し、上澄み液を抜き出した。残った固体にトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液8.5mL(6.0mmol)を室温にて加え、室温で10分間撹拌した後、減圧乾燥して固体触媒を30.9g回収した。

20

予備重合倍率(予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値)は2.03であった。

【0122】

(4) ブロック重合

30

内容積3リットルの撹拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分置換した後に、トリイソブチルアルミニウム・n-ヘプタン溶液2.76mL(2.02mmol)を加え、酸素90mL、続いて液体プロピレン750gを導入し、65 に昇温しその温度を維持した。(3)で調製した予備重合触媒をノルマルヘプタンにスラリー化し、触媒として(予備重合ポリマーの重量は除く)50mgを圧入し重合を開始した。槽内温度を65 に維持し、触媒投入1時間経過後に、残モノマーのパージを行い、アルゴンにて槽内を5回置換した。撹拌を停止させ、アルゴンをフローさせながら、テフロン(登録商標)管を槽内に差し込み、ポリプロピレンを少量抜き出した。90 窒素気流下で30分間乾燥後に測定した結果、抜き出し量は14.8gであった。

【0123】

40

その後、プロピレンを0.7MPa、続いてエチレンを1.3MPa導入し、内温を80 に昇温した。その後、予め調製しておいたプロピレンとエチレンの混合ガスを導入し、内圧が2.0MPaで重合中にモノマー組成比が変化しないように調整しながら、30分間重合反応を制御した。その結果、粒子性状の良い170.6gのプロピレン系ブロック重合体を得られた。

上記で得られたプロピレン系ブロック共重合体は、CFC-IRの結果から、ゴム含有量(CP含有量)は13.3重量%、ゴム(CP)中のエチレン含有量は60.9モル%であり、MFRは908(dg/分)、CP部の重量平均分子量は124000であった。また、別途採取したプロピレンホモポリマーの T_m は152.6、MFRは3200であった。

50

【0124】

(5) r_1 、 r_2 の算出

得られたプロピレン系ブロック共重合体から、CPを抽出し、得られたポリマーに対して¹³C-NMRを用いて測定した。その結果、式(a)から(e)を用いて、[PP]、[EP]、[EE]、[P]、[E]を求めると、表1に示すような値が得られた。さらに、式(f)、(g)を用いて、 r_1 、 r_2 を求め、結果を表1に示した。

なお、表中に記載のXは、気相重合におけるエチレンあるいは α -オレフィンとプロピレンとのガス組成比率(モル比)を表す。

【0125】

[実施例2]

(1) メタロセン錯体、[ジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ハフニウム]の合成

2-メチルアズレン(1.42g、10.0mmol)をヘキサン(30mL)に溶解し、フェニルリチウムのシクロヘキサン-ジエチルエーテル溶液(9.5mL、1.0M)を0℃で滴下した。滴下後室温まで昇温して約1時間攪拌した。懸濁反応溶液を静沈後上澄を除き、ヘキサンを加えて攪拌し更に静沈して上澄を除く作業を2回繰り返した後、テトラヒドロフラン(30mL)とヘキサン(30mL)、N-メチルイミダゾール(0.02mL)を加え、-5℃でクロロジメチル(2-メチル-4-フェニル-2, 4-シクロペンタジエニル)シラン(2.49g、10mmol)を滴下した。滴下後室温まで昇温して1時間攪拌した後、反応液に蒸留水を加え、ジエチルエーテルで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下溶媒を留去し、ジメチル(2-メチル-4-フェニル-2, 4-シクロペンタジエニル)(2-メチル-4-フェニル-1, 4-ジヒドロアズレニル)シランの粗生成物(4.28g)を得た。

【0126】

得られた配位子(4.28g)をジエチルエーテル(50mL)に溶解し、n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(1.60M、12.4mL)を-10℃で滴下した。室温で2時間攪拌した後、トルエン(400mL)を加え、-60℃に冷却し、四塩化ハフニウム(3.17g、9.9mmol)を添加した。ゆっくり昇温し室温で2時間攪拌した。得られた反応溶液を一度濃縮し、トルエンで抽出して再び濃縮乾固した。これをジイソプロピルエーテルで数回抽出し、さらにトルエン-ヘキサン混合溶媒で数回抽出した後、n-ヘキサンで数回洗浄し、さらにジイソプロピルエーテルで数回洗浄して目的のジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ハフニウム(anti pure)を0.23g得た。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ 0.87(s, 3H, Si(CH₃)₂), 1.01(s, 3H, Si(CH₃)₂), 2.15(s, 3H, Azu-2-CH₃), 2.41(s, 3H, Cp-2-CH₃), 5.07(d, J=3.0Hz, 1H, Azu-4-H), 5.64(s, 1H, Azu-3-H), 5.73(s, 1H, Cp-3-H), 5.95(m, 2H, Azu-5H, 6H), 5.97(dd, 1H, Azu-7-H), 6.77(d, 1H, Azu-8-H), 6.86(s, 1H, Cp-5-H), 7.20-7.36(m, 10H, arom)

【0127】

(2)(3)重合触媒、予備重合およびブロック重合

上記で合成したジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ハフニウムを用いる以外は、実施例1の(2)、(3)と同様にして、予備重合に付された触媒を調製した。予備重合倍率(予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値)は2.18であった。

(4) ブロック重合

1 段目のプロピレンの重合は実施例 1 と同様に行った。1 段目重合終了時に 13.3 g のポリマーを抜き出した。

引き続き、2 段目の気相重合のガス組成を $[E]/[P] + [E] = 0.56$ となるように調整した以外は、実施例 1 の (4) の 2 段目と同様にして重合を行った結果、66 g のプロピレン系ブロック重合体が得られた。

上記で得られたプロピレン系ブロック共重合体は、CFC-IR の結果から、ゴム含有量 (CP 含有量) は 3.9 重量%、ゴム (CP) 中のエチレン含有量は 42.4 モル%であり、MFR は 30.2 (dg/分)、CP 部の重量平均分子量は 290000 であった。また、別途採取したプロピレンホモポリマーの T_m は 151.4、MFR は 40.4 であった。

10

【0128】

(5) r_1 、 r_2 の算出

実施例 1 の (5) と同様の式を用いて、 r_1 、 r_2 を算出し、結果を表 1 に示した。

【0129】

[実施例 3]

(1) メタロセン錯体、[ジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレンビス(4-(4-t-ブチルフェニル)-2-(5-メチル-2-フリル)-インデニル)}ジルコニウム]の合成

1-a) 4-(4-t-ブチルフェニル)-インデンの合成

1000 ml のガラス製反応容器に、1-ブロモ-4-t-ブチル-ベンゼン (40 g、0.19 mol)、ジメトキシエタン (400 ml) を加え、-70℃まで冷却した。ここに t-ブチルリチウム-ペンタン溶液 (260 ml、0.38 mol、1.46 mol/L) を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら 5 時間攪拌した。再び -70℃まで冷却し、そこにトリイソプロピルボレート (46 ml、0.20 mol) のジメトキシエタン溶液 (100 ml) を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら一夜攪拌した。

20

反応液に蒸留水 (100 ml) を加え、30 分間攪拌した後、炭酸ナトリウム 50 g の水溶液 (150 ml)、4-プロモインデン (30 g、0.15 mol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィノ)パラジウム (5 g、4.3 mmol) を順に加え、その後、低沸成分を除去し 80℃で 5 時間加熱した。

30

反応液を氷水 (1 L) 中に注ぎ、そこから 3 回エーテル抽出を行い、エーテル層を飽和食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに硫酸ナトリウムを加え一晩放置し反応液を乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、4-(4-t-ブチルフェニル)-インデン (37 g、収率 98%) を淡黄色液体として得た。

1-b) 2-ブロモ-4-(4-t-ブチルフェニル)-インデンの合成

1000 ml のガラス製反応容器に、4-(4-t-ブチルフェニル)-インデン (37 g、0.15 mol)、ジメチルスルホキシド (400 ml)、蒸留水 (11 ml) を加え、そこに N-ブロモスクシンイミド (35 g、0.20 mol) を徐々に加え、そのまま室温で 1 時間攪拌した。

40

反応液を氷水 (1 L) 中に注ぎ、そこから 3 回トルエンで抽出を行った。トルエン層を飽和食塩水で洗浄し、p-トルエンスルホン酸 (4.3 g、22 mmol) を加え、水分を除去しながら 2 時間加熱還流させた。

反応液を分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに硫酸ナトリウムを加え一晩放置し反応液を乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、2-ブロモ-4-(4-t-ブチルフェニル)-インデン (46 g、収率 95%) を淡黄色固体として得た。

1-c) 4-(4-t-ブチルフェニル)-2-(5-メチル-2-フリル)-インデンの合成

1000 ml のガラス製反応容器に、メチルフラン (13.8 g、0.17 mol)

50

、ジメトキシエタン（ 400 ml ）を加え、 - 70 °C まで冷却した。ここに n - ブチルリチウム - ヘキサン溶液（ 111 ml、0.17 mol、1.52 mol / L ）を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら3時間攪拌した。再び70 °C まで冷却し、そこにトリイソプロピルボレート（ 41 ml、0.18 mol ）を含むジメトキシエタン溶液（ 100 ml ）を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら一夜攪拌した。

反応液に蒸留水（ 50 ml ）を加え、30分間攪拌した後、炭酸ナトリウム54 g の水溶液（ 100 ml ）、2 - ブロモ - 4 - （ 4 - t - ブチルフェニル ） - インデン（ 46 g、0.14 mol ）、テトラキス（トリフェニルフォスフィノ）パラジウム（ 5 g、4.3 mmol ）を順に加え、その後、低沸成分を除去しながら加熱し80 °C で3時間加熱した。

10

反応液を氷水（ 1 L ）中に注ぎ、そこから3回エーテル抽出を行い、エーテル層を飽和食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに硫酸ナトリウムを加え一晩放置し反応液を乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、ヘキサンで再結晶を行い4 - （ 4 - t - ブチルフェニル ） - 2 - （ 5 - メチル - 2 - フリル ） - インデン（ 30.7 g、収率66% ）を無色結晶として得た。

1 - d) ジメチルビス（ 4 - （ 4 - t - ブチルフェニル ） 2 - （ 5 - メチル - 2 - フリル ） - インデニル ）シランの合成

1000 ml のガラス製反応容器に、4 - （ 4 - t - ブチルフェニル ） - 2 - （ 5 - メチル - 2 - フリル ）インデン（ 22 g、66 mmol ）、THF（ 200 ml ）を加え、- 70 °C まで冷却した。ここに n - ブチルリチウム - ヘキサン溶液（ 42 ml、67 mmol、1.60 mol / L ）を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら3時間攪拌した。再び- 70 °C まで冷却し、1 - メチルイミダゾール（ 0.3 ml、3.8 mmol ）を加え、ジメチルジクロロシラン（ 4.3 g、33 mmol ）を含むTHF溶液（ 100 ml ）を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら一夜攪拌した。

20

反応液に蒸留水を加え、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに硫酸ナトリウムを加え一晩放置し反応液を乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、ジメチルビス（ 4 - （ 4 - t - ブチルフェニル ） - 2 - （ 5 - メチル - 2 - フリル ）インデニル ）シランの淡黄色固体（ 22 g、収率92% ）を得た。

1 - e) ジクロロ { 1 , 1 ' - ジメチルシリレンビス（ 4 - （ 4 - t - ブチルフェニル ） - 2 - （ 5 - メチル - 2 - フリル ） - インデニル ） } ジルコニウムの合成

30

100 ml のガラス製反応容器に、ジメチルビス（ 4 - （ 4 - t - ブチルフェニル ） - 2 - （ 5 - メチル - 2 - フリル ）インデニル ）シラン（ 11 g、16 mmol ）、ジエチルエーテル（ 200 ml ）を加え、- 70 °C まで冷却した。ここに n - ブチルリチウム - ヘキサン溶液（ 20 ml、32 mmol、1.60 mol / L ）を滴下した。滴下後、室温に戻し3時間攪拌した。反応液の溶媒を減圧で留去し、トルエン（ 200 ml ）、ジエチルエーテル（ 10 ml ）を加え、- 70 °C まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム（ 3.7 g、16 mmol ）を加えた。その後、徐々に室温に戻しながら一夜攪拌した。

溶媒を減圧留去し、ジクロロメタン / ヘキサンで再結晶を行い、ジクロロ { 1 , 1 ' - ジメチルシリレンビス（ 4 - （ 4 - t - ブチルフェニル ） - 2 - （ 5 - メチル - 2 - フリル ） - インデニル ） } ジルコニウムのラセミ体を黄橙色結晶（ 1.3 g、収率9% ）として得た。

40

¹ H - NMR（ 400 MHz, CDCl₃ ）: δ 1.14 (s, 6H), 1.33 (s, 18H), 2.41 (s, 6H), 6.05 (d, 2H), 6.27 (d, 2H), 6.80 (dd, 2H), 6.92 (d, 2H), 7.08 (s, 2H), 7.31 (d, 2H), 7.44 (d, 4H), 7.58 (d, 4H)。

【 0130 】

(2) (3) 重合触媒、予備重合

上記で合成したジクロロ { 1 , 1 ' - ジメチルシリレンビス（ 4 - （ 4 - t - ブチルフェニル ） - 2 - （ 5 - メチル - 2 - フリル ） - インデニル ） } ジルコニウムを用いる以外

50

は、実施例 1 の (2) , (3) と同様にして、予備重合に付された触媒を調製した。予備重合倍率 (予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値) は 1 . 8 5 であった。

(4) ブロック共重合

1 段目重合では、上記触媒を 3 0 m g 、水素 4 0 0 m L を用いて行った以外は、実施例 1 と同様に行った。1 段目重合終了時に 1 3 . 3 g のポリマーを抜き出した。

引き続き、2 段目の気相重合のガス組成を $[E] / [P] + [E] = 0 . 6 0$ となるように調整した以外は、実施例 1 の (4) の 2 段目と同様にして重合を行った結果、4 0 6 g のプロピレン系ブロック重合体を得られた。

上記で得られたプロピレン系ブロック共重合体は、C F C - I R の結果から、ゴム含有量 (C P 含有量) は 2 1 . 2 重量 % 、ゴム (C P) 中のエチレン含有量は 4 4 . 3 モル % であり、M F R は 5 5 . 4 (d g / 分) 、C P 部の重量平均分子量は 1 7 0 0 0 0 であった。また、別途採取したプロピレンホモポリマーの T m は 1 5 4 . 3 、M F R は 7 7 . 9 であった。

10

【 0 1 3 1 】

(5) r 1 、 r 2 の算出

実施例 1 の (5) と同様の式を用いて、r 1 、 r 2 を算出し、結果を表 1 に示した。

【 0 1 3 2 】

[比較例 1]

(1) メタロセン錯体の合成

特開 2 0 0 0 - 9 5 7 9 1 号記載の方法で、ジクロロ { 1 , 1 ' - ジメチルシリレンビス [2 - エチル - 4 - (2 - フルオロ - 4 - ビフェニル) - 4 H - アズレニル] } ハフニウムを合成した。

20

【 0 1 3 3 】

(2) (3) 重合触媒、予備重合

ジクロロ { 1 , 1 ' - ジメチルシリレンビス (2 - エチル - 4 - (2 - フルオロ - 4 - ビフェニル) - 4 H - アズレニル) } ハフニウムを用いる以外は、実施例 1 の (2) , (3) と同様にして、予備重合に付された触媒を調製した。予備重合倍率 (予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値) は 2 . 0 4 であった。

(4) ブロック共重合

1 段目のプロピレンの重合は実施例 1 と同様に行った。1 段目重合終了時に 1 3 . 3 g のポリマーを抜き出した。

30

引き続き、2 段目の気相重合のガス組成を $[E] / [P] + [E] = 0 . 7 7$ となるように調整した以外は、実施例 1 の (4) の 2 段目と同様にして重合を行った結果、4 3 3 g のプロピレン系ブロック重合体を得られた。

上記で得られたプロピレン系ブロック共重合体は、C F C - I R の結果から、ゴム含有量 (C P 含有量) は 2 0 . 3 重量 % 、ゴム (C P) 中のエチレン含有量は 5 8 . 4 モル % であった。

【 0 1 3 4 】

(5) r 1 、 r 2 の算出

実施例 1 の (5) と同様の式を用いて、r 1 、 r 2 を算出し、結果を表 1 に示した。

40

【 0 1 3 5 】

[比較例 2]

(1) メタロセン錯体の合成

特開 2 0 0 5 - 1 2 6 6 7 9 号記載の方法で、ジクロロ { 1 , 1 ' - ジメチルシリレンビス [2 - エチル - 4 - (4 - トリメチルシリル - 3 , 5 - ジクロロ - フェニル) - 4 H - アズレニル] } ハフニウムを合成した。

【 0 1 3 6 】

(2) (3) 重合触媒、予備重合

ジクロロ { 1 , 1 ' - ジメチルシリレンビス [2 - エチル - 4 - (4 - トリメチルシリル - 3 , 5 - ジクロロ - フェニル) - 4 H - アズレニル] } ハフニウムを用いる以外は、

50

実施例 1 の (2) , (3) と同様にして、予備重合に付された触媒を調製した。予備重合倍率 (予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値) は 2 . 2 0 であった。

(4) ブロック共重合

引き続き、2 段目の気相重合のガス組成を $[E] / [P] + [E] = 0.77$ となるように調整した以外は、実施例 1 の (4) と同様にして重合を行った結果、283 g のプロピレン系ブロック重合体を得られた。

上記で得られたプロピレン系ブロック共重合体は、CFC-IR の結果から、ゴム含有量 (CP 含有量) は 16.2 重量%、ゴム (CP) 中のエチレン含有量は 52.1 モル% であった。

【 0 1 3 7 】

10

(5) r 1、r 2 の算出

実施例 1 の (5) と同様の式を用いて、r 1、r 2 を算出し、結果を表 1 に示した。

【 0 1 3 8 】

[比較例 3]

(1) メタロセン錯体、ジクロロジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデニル) (2 - (5 - メチル - 2 - フリル) - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデニル) ジルコニウムの合成

1 - a) ジメチル (2 - メチル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデニル) (2 - (5 - メチル - 2 - フリル) - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデニル) シランの合成

20

2 - メチル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデン (10.4 g、40 mmol)、THF (100 ml) を加え、- 70 °C まで冷却した。ここに n - ブチルリチウム - ヘキサン溶液 (26 ml、40 mmol、1.54 mol/L) を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら一晩攪拌し 2 - メチル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデンのリチウム塩溶液を調製した。

ジクロロジメチルシラン (25 ml、206 mmol)、THF (100 ml) を加え、- 70 °C まで冷却し、ここに先に調製した 2 - メチル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデンのリチウム塩溶液をゆっくり滴下した。滴下後、室温で 1 時間攪拌し、減圧で溶媒と過剰のジクロロジメチルシランを留去した。ここに、THF (100 ml) を加えた。

30

別に、2 - ((5 - メチル - 2 - フリル) - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデン (13.0 g、40 mmol)、THF (100 ml) を加え、- 70 °C まで冷却した。ここに n - ブチルリチウム - ヘキサン溶液 (26 ml、40 mmol、1.54 mol/L) を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら 4 時間攪拌した。再び - 70 °C まで冷却し、1 - メチルイミダゾール (0.16 ml、2 mmol) を加え、先に調製したクロロシラン溶液を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら一晩攪拌した。

反応液に蒸留水を加え、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加え一晩乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、ジメチル (2 - メチル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデニル) (2 - (5 - メチル - 2 - フリル) - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデニル) シランの淡黄色固体 (21.5 g、収率 84%) を得た。

40

1 - b) ジクロロジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデニル) (2 - (5 - メチル - 2 - フリル) - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデニル) ジルコニウムの合成

ジメチル (2 - メチル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデニル) (2 - ((5 - メチル - 2 - フリル) - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) インデニル) シラン (17.3 g、27 mmol)、ジエチルエーテル (300 ml) を加え - 70 °C まで冷却した。ここに n - ブチルリチウム - ヘキサン溶液 (34 ml、54 mmol、1.58 mol/L) を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら一晩攪拌した。反応液の溶媒を減圧留去し、トルエン (300 ml)、ジエチルエーテル (20 ml) を加え、- 70 °C まで冷

50

却した。そこに、四塩化ジルコニウム（6.2 g、27 mmol）を加えた。その後、徐々に室温に戻しながら一晩攪拌した。

溶媒を減圧留去し、ジクロロメタン/ヘキサンで再結晶を行い、ジクロロジメチルシリレン（2-メチル-4-（4-t-ブチルフェニル）インデニル）（2-（5-メチル-2-フリル）-4-（4-t-ブチルフェニル）インデニル）ジルコニウムの橙色結晶（1.4 g、収率7%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ 値（ CDCl_3 ）： δ 1.21（s, 3H）, 1.33（s, 9H）, 1.34（s, 9H）, 1.38（s, 3H）, 2.26（s, 3H）, 2.43（s, 3H）, 6.06（d, 1H）, 6.17（d, 1H）, 6.66~6.73（m, 2H）, 6.96（s, 1H）, 6.08（s, 1H）, 7.14（dd, 1H）, 7.28（d, 1H）, 7.39（d, 1H）, 7.44（d, 4H）, 7.55（d, 2H）, 7.62（d, 2H）, 7.75（d, 1H）。

10

（2）（3）重合触媒、予備重合

ジクロロジメチルシリレン（2-メチル-4-（4-t-ブチルフェニル）インデニル）（2-（2-（5-メチルフリル））-4-（4-t-ブチルフェニル）インデニル）ジルコニウムを用いる以外は、実施例1の（2）,（3）と同様にして、予備重合に付された触媒を調製した。予備重合倍率（予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値）は2.1であった。

（4）ブロック共重合

引き続き、2段目の気相重合のガス組成を $[E]/[P] + [E] = 0.44$ となるように調整した以外は、実施例1の（4）と同様にして重合を行った結果、316 gのプロピレン系ブロック重合体を得られた。

20

上記で得られたプロピレン系ブロック共重合体は、CFC-IRの結果から、ゴム含有量（CP含有量）は25.4重量%、ゴム（CP）中のエチレン含有量は16.3モル%であった。

（5） r_1 、 r_2 の算出

実施例1の（5）と同様の式を用いて、 r_1 、 r_2 を算出し、結果を表1に示した。

【0139】

【表 1】

	X	[PP]	[EP]	[EE]	[P]	[E]	r1	r2
実施例 1	1.82	0.18	0.39	0.43	0.37	0.63	1.20	1.64
実施例 2	1.29	0.40	0.40	0.20	0.60	0.40	0.78	2.57
実施例 3	1.54	0.37	0.43	0.21	0.58	0.42	0.63	2.63
比較例 1	3.33	0.20	0.45	0.35	0.43	0.57	0.47	3.01
比較例 2	3.37	0.20	0.48	0.32	0.44	0.56	0.39	2.78
比較例 3	0.81	0.59	0.33	0.08	0.76	0.24	0.58	2.86

10

20

30

【0140】

40

表 1 の結果からみて、実施例 1 ~ 3 と比較例 1 ~ 3 とを対比すると、実施例の製造法では、比較例の製造法に較べて、同一ガス組成でより高いエチレン含有量とより高い分子量の共重合体を得られている。このことから、本発明においては、 r_1 と r_2 がある特定の範囲にある触媒を用い、或いはある特定の重合条件下で重合を行うことで、エチレンまたは炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンとプロピレンのバランスの取れた反応性を有し、効率的により高いエチレン含有量を有し、かつ高い分子量の共重合体を製造することができることが明らかにされている。

【産業上の利用可能性】

【0141】

本発明の製造方法により得られるプロピレン系ブロック共重合体は、プロピレン - エチ

50

レン（又は） α -オレフィン共重合体量が従来のもものよりも高く、かつ該共重合体のコモノマー組成が高く、低分子量成分の含有量が少なく、柔軟性や耐衝撃性に優れたポリマーであるので、こうしたプロピレン系ブロック共重合体を安定的かつ効率的に製造できる本発明の方法は、工業的な観点から極めて有益である。

フロントページの続き

(72)発明者 榎本 雅美

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 佐藤 直正

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

F ターム(参考) 4J026 HA04 HA27 HA35 HB02 HB03 HB04 HE01

4J128 AA01 AB00 AC01 AC28 AD06 BA01B BB01B BC25B BC29B CA25C

CA27C CA28C DA01 DA02 DA03 DA04 DA05 EA02 EB04 ED01

ED02 ED03 ED04 ED05 GA01