

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7676863号
(P7676863)

(45)発行日 令和7年5月15日(2025.5.15)

(24)登録日 令和7年5月7日(2025.5.7)

(51)国際特許分類

F I

C O 8 F 4/6592(2006.01)

C O 8 F 4/6592

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 8 (全32頁)

(21)出願番号	特願2021-48870(P2021-48870)	(73)特許権者	596133485
(22)出願日	令和3年3月23日(2021.3.23)		日本ポリプロ株式会社
(65)公開番号	特開2021-152155(P2021-152155 A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43)公開日	令和3年9月30日(2021.9.30)	(74)代理人	100104499
審査請求日	令和5年12月13日(2023.12.13)		弁理士 岸本 達人
(31)優先権主張番号	特願2020-53159(P2020-53159)	(74)代理人	100101203
(32)優先日	令和2年3月24日(2020.3.24)		弁理士 山下 昭彦
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(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
			ケム株式会社内
		(72)発明者	櫻本 雅美
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000
			番地 三菱ケミカル株式会社内
			最終頁に続く

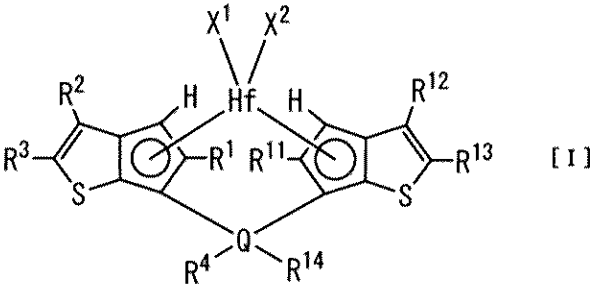
(54)【発明の名称】 オレフィン重合用担持系触媒、及び、当該オレフィン重合用担持系触媒を用いたプロピレン系重合体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の成分(A)を、無機担体である下記の成分(B)に担持し、さらに下記の成分(C)を含むことを特徴とするオレフィン重合用担持系触媒。

成分(A)：下記一般式[I]で表されるメタロセン錯体
【化1】



(Qは、炭素原子、珪素原子又はゲルマニウム原子であり、
X¹とX²は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキル基で置換されたアミノ基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリ

ール基である。

R^1 と R^{11} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、置換されていてもよいフリル基、又は、置換されていてもよいチエニル基である。

R^2 、 R^3 、 R^{12} 、及び R^{13} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基である。

R^4 と R^{14} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、トリアルキルシリル基で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基である。

また、 R^4 と R^{14} 双方でQを含む4～7員環を構成してもよい。）

成分（B）：下記（b-1）及び（b-2）からなる群から選択される一種以上を含有する固体成分

（b-1）アルモキサン化合物を含有する微粒子状担体

（b-2）イオン交換性層状化合物

成分（C）：アルキルアルミニウム化合物

【請求項2】

前記成分（B）が（b-1）であり、前記微粒子状担体がシリカであることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン重合用担持系触媒。

【請求項3】

前記成分（B）が（b-2）イオン交換性層状珪酸塩であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン重合用担持系触媒。

【請求項4】

前記イオン交換性層状珪酸塩が、化学処理がされているイオン交換性層状珪酸塩であることを特徴とする請求項3に記載のオレフィン重合用担持系触媒。

【請求項5】

前記（b-2）イオン交換性層状珪酸塩がモンモリロナイトであることを特徴とする請求項3に記載のオレフィン重合用担持系触媒。

【請求項6】

前記モンモリロナイトが、化学処理がされているモンモリロナイトであることを特徴とする請求項5に記載のオレフィン重合用担持系触媒。

【請求項7】

分岐構造を有するプロピレン系重合体の製造用である、請求項1～6のいずれか1項に記載のオレフィン重合用担持系触媒。

【請求項8】

請求項1～6のいずれか1項に記載のオレフィン重合用担持系触媒を使用して、プロピレンの重合又は共重合を行うことを特徴とする分岐構造を有するプロピレン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン重合用担持系触媒、及び、当該オレフィン重合用担持系触媒を用いた分岐構造を有するプロピレン系重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ポリプロピレンに分岐構造を導入することにより、比較的高い溶融張力の素材が求められるシート成形、ブロー成形、熱成形、発泡成形等への適性を高める検討が多く行われている。

【0003】

最近になって、主としてメタロセン触媒を利用したマクロマー共重合法が提案されてい

10

20

30

40

50

る。マクロマー共重合法による分岐状ポリプロピレンは、電子線等を照射することにより分岐構造が導入されたポリプロピレンと比べて、架橋反応に起因するゲルの発生が少ないなどの利点がある。

【0004】

そのようなマクロマー共重合法としては、例えば、重合第一段階（マクロマー合成工程）で、特定の触媒と特定の重合条件により末端にビニル構造をもつプロピレンマクロマーを製造し、重合第二段階（マクロマー共重合工程）で、特定の触媒と特定の重合条件によりプロピレンとプロピレンマクロマーとの共重合を行う方法が提案されていて、得られる分岐状ポリプロピレンは、溶融強度や溶融張力が高くなることが示されている（例えば、特許文献1及び2参照）。

10

【0005】

また、特定のメタロセン触媒を用いて、マクロマー合成工程とマクロマー共重合工程とを同時に行う単段重合法も提案されていて、得られる分岐状ポリプロピレンは改良された溶融強度を示すことが示されている（例えば、特許文献3参照）。

【0006】

さらに、特定の2種のメタロセン化合物を含む触媒、具体的には、 $\text{rac-SiMe}_2[2-\text{Me}-4-\text{Ph}-\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ と $\text{rac-SiMe}_2[2-\text{Me}-4-\text{Ph}-\text{Ind}]_2\text{HfCl}_2$ 等のメタロセン化合物と、メチルアルミノキサン（MAO）を担持したシリカとを組み合わせた触媒を用いて、多段重合する方法が提案されていて、得られたプロピレン系重合体は比較的高い溶融張力を示すことが報告されている（特許文献4参照）。

20

【0007】

また、特定のメタロセン化合物とイオン交換性層状珪酸塩とを含む触媒を用いる方法が考案されていて、得られるプロピレン系重合体は分子量分布が広く分岐量の多いこと、及び溶融張力がよいことが報告されている（特許文献5参照）。

さらに、特定の複数のメタロセン化合物を含む触媒を用いる方法が考案されていて、得られたプロピレン系重合体は溶融張力がよいことが報告されている（特許文献6参照）。

一方、シクロペンタ[b]チエニルを有するメタロセン錯体を用いたプロピレン系重合体の重合は知られている（特許文献7）。しかしながら、特許文献7において、ジルコニウム錯体を用いた重合例が示されているのみであり、ハフニウム錯体を用いた重合例はない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特表2001-525460号公報

【文献】特開平10-338717号公報

【文献】特表2002-523575号公報

【文献】特開2001-64314号公報

【文献】特開2007-154121号公報

【文献】特開2009-57542公報

【文献】特表2003-517010公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

前述のように、溶融特性を改善するための一つの方法として、分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造することが望まれている。従来、メタロセン錯体2種を用いる手法が知られているが、2種類の錯体を用いることは効率的ではなく課題があった。

本願では、分岐構造を有するプロピレン系重合体を効率的に重合できるオレフィン重合用触媒、及び、それを用いた分岐構造を有するプロピレン系重合体の製造方法を提供することにある

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、シクロペンタ [b] チエニル構造を有するハフニウム錯体が無機担体に担持させた触媒を用いて、プロピレン重合を行うと、効率的に分岐構造を有するプロピレン系重合体が見出され、本発明を完成するに至った。

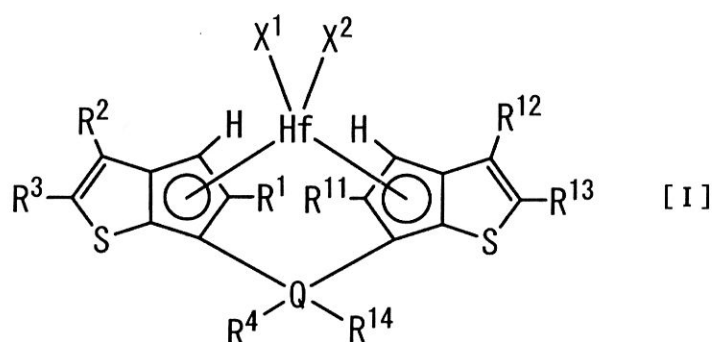
【0011】

すなわち、本発明のオレフィン重合用触媒は、下記の成分 (A) を、無機担体に担持したことを特徴とするオレフィン重合用担持系触媒である。

成分 (A) : 下記一般式 [I] で表されるメタロセン錯体

【0012】

【化1】



(Qは、炭素原子、珪素原子又はゲルマニウム原子であり、

X¹とX²は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキル基で置換されたアミノ基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基である。

R¹とR¹¹は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換されていてもよいフリル基、又は、置換されていてもよいチエニル基である。

R²、R³、R¹²、及びR¹³は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、トリアルキルシリル基で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されたシリル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基、置換されていてもよいフリル基、又は、置換されていてもよいチエニル基である。

R⁴とR¹⁴は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、トリアルキルシリル基で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基である。

また、R⁴とR¹⁴双方でQを含む4～7員環を構成してもよい。)

【0013】

本発明のオレフィン重合用担持系触媒においては、前記一般式 [I] 中、前記R¹とR¹¹は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、置換されていてもよいフリル基、又は、置換されていてもよいチエニル基であることが、触媒活性、得られるポリマー分子量の点から好ましい。

【0014】

本発明のオレフィン重合用担持系触媒においては、前記一般式 [I] 中、前記R²、及

び、 R^{12} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基であることが、触媒活性、得られるポリマーの融点の点から好ましい。

また、本発明のオレフィン重合用担持系触媒においては、前記一般式〔I〕中、前記 R^2 、 R^3 、 R^{12} 、及び R^{13} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基であることが、触媒活性、得られるポリマーの融点の点から好ましい。

【0015】

本発明のオレフィン重合用担持系触媒においては、前記無機担体が下記の成分（B）であり、さらに（C）を含むことが、高活性で生産効率よく分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造可能な点から好ましい。

成分（B）：下記（b-1）及び（b-2）からなる群から選択される一種以上を含有する固体成分

（b-1）成分（A）と反応してイオン対を形成する化合物を含有する微粒子状担体

（b-2）イオン交換性層状化合物

成分（C）：アルキルアルミニウム化合物

【0016】

本発明のオレフィン重合用担持系触媒においては、前記成分（B）が、アルモキサン化合物、又は、イオン交換性層状珪酸塩を含有することが、高活性で生産効率よく分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造可能な点から好ましい。

【0017】

本発明のオレフィン重合用担持系触媒においては、前記成分（B）が（b-1）であり、アルモキサン化合物を含有することが、高活性で生産効率よく分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造可能な点から好ましい。

また、本発明のオレフィン重合用担持系触媒においては、前記成分（B）が（b-1）であり、アルモキサン化合物を含有し、且つ、前記微粒子状担体がシリカであることが中でも高活性で生産効率よく分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造可能な点から好ましい。

【0018】

本発明のオレフィン重合用担持系触媒においては、前記成分（B）が（b-2）イオン交換性層状珪酸塩であることが、中でも高活性で生産効率よく分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造可能な点から好ましい。

また、本発明のオレフィン重合用担持系触媒においては、前記（b-2）イオン交換性層状珪酸塩がモンモリロナイトであることが、中でも高活性で生産効率よく分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造可能な点から好ましい。

【0019】

本発明の分岐構造を有するプロピレン系重合体の製造方法は、前記本発明のオレフィン重合用担持系触媒を使用して、プロピレンの重合又は共重合を行うことを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、分岐構造を有するプロピレン系重合体を効率的に重合できるオレフィン重合用触媒、及び、それを用いた分岐構造を有するプロピレン系重合体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、GPCにおけるクロマトグラムのベースラインと区間を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

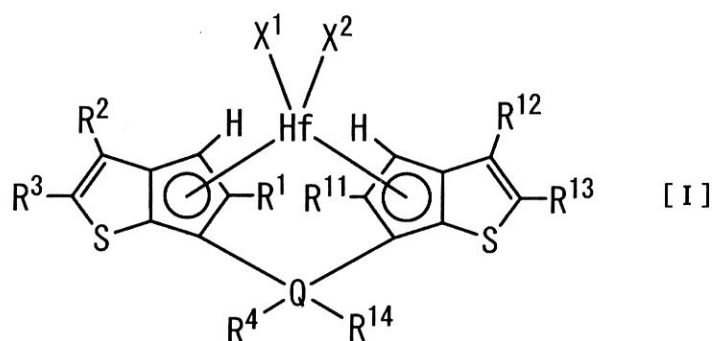
I. オレフィン重合用担持系触媒

本発明のオレフィン重合用担持系触媒は、下記の成分（A）を、無機担体に担持したことを特徴とする。

成分（A）：下記一般式【I】で表されるメタロセン錯体

【0023】

【化2】



10

（Qは、炭素原子、珪素原子又はゲルマニウム原子であり、

X¹とX²は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキル基で置換されたアミノ基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基である。

20

R¹とR¹¹は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換されていてもよいフリル基、又は、置換されていてもよいチエニル基である。

R²、R³、R¹²、及びR¹³は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、トリアルキルシリル基で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されたシリル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基、置換されていてもよいフリル基、又は、置換されていてもよいチエニル基である。

30

R⁴とR¹⁴は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、トリアルキルシリル基で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基である。

また、R⁴とR¹⁴双方でQを含む4～7員環を構成してもよい。）

【0024】

特許文献7の技術のように、シクロペンタ[b]チエニル基を有していてもジルコニウム錯体の場合には、無機担体に担持させた触媒を用いてプロピレン重合を行っても、後述の比較例で示されるように、分岐構造を有するプロピレン系重合体は得られない。

40

また、前記一般式【I】で表されるシクロペンタ[b]チエニル基を分子内に2つ有するハフニウム錯体を用いても、無機担体に担持させずに、例えばメチルアルミノキサン（MAO）と組み合わせた均一系触媒として用いてプロピレン重合を行っても、後述の比較例で示されるように、分岐構造を有するプロピレン系重合体は得られない。

これに対して、本発明のように、前記一般式【I】で表されるシクロペンタ[b]チエニル基を分子内に2つ有するハフニウム錯体を無機担体に担持させた触媒を用いて、プロピレン重合を行うことにより、分岐構造を有するプロピレン系重合体を効率的に製造することができる。

50

分岐構造を有するプロピレン系重合体は溶融張力が高いものであり、当該分岐構造を有するプロピレン系重合体を用いることにより、ポリマー材料の溶融張力を向上させることができ、成形性を向上させることができる。

前記一般式〔I〕で表されるシクロペンタ〔b〕チエニル基を分子内に2つ有するハフニウム錯体を用いると、末端ビニル率が高いプロピレン系重合体（末端ビニルマクロマーを含むプロピレン系重合体）を生成することができ、当該ハフニウム錯体を無機担体に担持させると、末端ビニルマクロマーを当該ハフニウム錯体自身でプロピレンと共重合して分岐ポリマーを生成することができる。

【0025】

本発明において、「重合」とは、1種類のモノマーの単独重合と複数種のモノマーの共重合を総称するものであり、特に両者を区別する必要がない場合には、総称して単に「重合」と記載する。

また、本明細書において数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

【0026】

1. 成分(A)

本発明で用いられる成分(A)は、前記一般式〔I〕で表されるメタロセン錯体である。

【0027】

式〔I〕中、ハロゲン原子の具体例としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子を挙げることができる。

式〔I〕中、炭素数1～6のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。

また、炭素数1～6のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、フェノキシ基などを挙げることができる。

【0028】

式〔I〕中、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基の具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブromoメチル基、ジブromoメチル基、トリブromoメチル基、ヨードメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 1, 1-テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、5-クロロペンチル基、5, 5, 5-トリクロロペンチル基、5-フルオロペンチル基、5, 5, 5-トリフルオロペンチル基、6-クロロヘキシル基、6, 6, 6-トリクロロヘキシル基、6-フルオロヘキシル基、6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基を挙げることができる。

式〔I〕中、炭素数1～6のアルキル基で置換された置換アミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジ-*i*-プロピルアミノ基、メチルエチルアミノ基などを挙げることができる。

【0029】

式〔I〕中、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基の具体例としては、フェニル基、2-, 3-及び4-置換の各メチルフェニル基、2, 4-, 2, 5-, 2, 6-及び3, 5-置換の各ジメチルフェニル基、2-, 3-及び4-置換の各エチルフェニル基、2, 4, 6-, 2, 3, 4-, 2, 4, 5-及び3, 4, 5-置換の各トリメチルフェニル基、2-, 3-及び4-置換の各*t*-ブチルフェニル基、2, 4-, 2, 5-, 2, 6-及び3, 5-置換の各ジ*t*-ブチルフェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、アセナフチル基、フェナントリル基、アントリル基などを挙げることができる。

また、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基の具体例としては、2-

10

20

30

40

50

、３－及び４－置換の各フルオロフェニル基、２－、３－及び４－置換の各クロロフェニル基、２－、３－及び４－置換の各ブromoフェニル基、２，４－、２，５－、２，６－及び３，５－置換の各ジフルオロフェニル基、２，４－、２，５－、２，６－及び３，５－置換の各ジクロロフェニル基、２，４，６－、２，３，４－、２，４，５－及び３，４，５－置換の各トリフルオロフェニル基、２，４，６－、２，３，４－、２，４，５－及び３，４，５－置換の各トリクロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、３，５－ジメチル－４－クロロフェニル基、３，５－ジクロロ－４－ビフェニル基などが挙げられる。

【００３０】

式〔Ⅰ〕中、トリアルキルシリル基で置換された炭素数１～６のアルキル基の具体例としては、（トリメチルシリル）メチル基、（トリエチルシリル）メチル基、（ｔ－ブチルジメチルシリル）メチル基、（トリメチルシリル）エチル基などを挙げることができる。

10

式〔Ⅰ〕中、炭素数１～６の炭化水素基で置換されたシリル基とは、それぞれ独立して炭素数１～６の炭化水素基３個がケイ素原子上に置換されている置換基であり、炭素数１～６の炭化水素基とは、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、及びフェニル基を含み、フェニル基はアルキル基等で置換されていてもよい。具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ－ｎ－ブチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、トリビニルシリル基、トリアリルシリル基、トリフェニルシリル基を挙げることができる。

【００３１】

20

式〔Ⅰ〕中、置換されていてもよいフリル基、又は、置換されていてもよいチエニル基は、置換又は非置換のフリル基、又は置換又は非置換のチエニル基である。

式〔Ⅰ〕中、フリル基、又はチエニル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換された炭素数１～６のアルキル基、トリアルキルシリル基で置換された炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルキル基で置換されていてもよい炭素数６～１８のアリール基、ハロゲン原子で置換された炭素数６～１８のアリール基、炭素数１～６の炭化水素基で置換されたシリル基が挙げられる。これらの具体例としては、前記と同様であって良い。

【００３２】

置換されていてもよいフリル基の具体例としては、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－ｎ－プロピルフリル）基、２－（５－ｉ－プロピルフリル）基、２－（５－ｔ－ブチルフリル）基、２－（５－トリメチルシリルフリル）基、２－（５－トリエチルシリルフリル）基、２－（５－フェニルフリル）基、２－（５－トリルフリル）基、２－（５－フルオロフェニルフリル）基、２－（５－クロロフェニルフリル）基、２－（４，５－ジメチルフリル）基、２－（３，５－ジメチルフリル）基、２－ベンゾフリル基、３－フリル基、３－（５－メチルフリル）基、３－（５－エチルフリル）基、３－（５－ｎ－プロピルフリル）基、３－（５－ｉ－プロピルフリル）基、３－（５－ｔ－ブチルフリル）基、３－（５－トリメチルシリルフリル）基、３－（５－トリエチルシリルフリル）基、３－（５－フェニルフリル）基、３－（５－トリルフリル）基、３－（５－フルオロフェニルフリル）基、３－（５－クロロフェニルフリル）基、３－（４，５－ジメチルフリル）基、３－ベンゾフリル基などが挙げられる。

30

40

【００３３】

置換されていてもよいチエニル基の具体例としては、２－チエニル基、２－（５－メチルチエニル）基、２－（５－エチルチエニル）基、２－（５－ｎ－プロピルチエニル）基、２－（５－ｉ－プロピルチエニル）基、２－（５－ｔ－ブチルチエニル）基、２－（５－トリメチルシリルチエニル）基、２－（５－トリエチルシリルチエニル）基、２－（５－フェニルチエニル）基、２－（５－トリルチエニル）基、２－（５－フルオロフェニルチエニル）基、２－（５－クロロフェニルチエニル）基、２－（４，５－ジメチルチエニル）基、２－（３，５－ジメチルチエニル）基、２－ベンゾチエニル基、３－チエニル基、３－（５－メチルチエニル）基、３－（５－エチルチエニル）基、３－（５－ｎ－プロ

50

ピルチエニル)基、3-(5-*i*-プロピルチエニル)基、3-(5-*tert*-ブチルチエニル)基、3-(5-トリメチルシリルチエニル)基、3-(5-トリエチルシリルチエニル)基、3-(5-フェニルチエニル)基、3-(5-トリルチエニル)基、3-(5-フルオロフェニルチエニル)基、3-(5-クロロフェニルチエニル)基、3-(4,5-ジメチルチエニル)基、3-ベンゾチエニル基、などを挙げることができる。

【0034】

Qは、炭素原子、珪素原子又はゲルマニウム原子であるが、好ましくは珪素原子又はゲルマニウム原子である。

【0035】

X^1 と X^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキル基で置換されたアミノ基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基である。中でも、錯体の安定性の点から、 X^1 と X^2 はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基であることが好ましく、ハロゲン原子、又は炭素数1～6の炭化水素基であることがより好ましく、具体的には、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、*i*-ブチル基、又はフェニル基が特に好ましい。

【0036】

R^1 と R^{11} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換されていてもよいフリル基、又は、置換されていてもよいチエニル基である。中でも、触媒活性、得られるポリマー分子量の点から、 R^1 と R^{11} はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、置換されていてもよいフリル基、又は、置換されていてもよいチエニル基であることが好ましく、炭素数1～6のアルキル基であることがより好ましい。

【0037】

R^2 、 R^3 、 R^{12} 、及び R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、トリアルキルシリル基で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されたシリル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基、置換されていてもよいフリル基、又は、置換されていてもよいチエニル基である。中でも触媒活性の点から、 R^2 、及び、 R^{12} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基であることが好ましく、特に好ましくはそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基である。また、得られるポリマーの末端ビニル率、LCB量の点からは、前記 R^3 、及び R^{13} は水素原子であり、分子量の点からは、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

中でも触媒活性、得られるポリマーの融点の点から R^2 、 R^3 、 R^{12} 、及び R^{13} はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基であることが好ましい。更に、 R^3 及び R^{13} はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基であることがより好ましく、 R^2 及び R^{12} はそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数6～18のアリール基であることがより好ましい。

【0038】

R^4 と R^{14} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、トリアルキルシリル基で置換された炭素数1～6のアル

10

20

30

40

50

キル基、炭素数 1～6 の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数 6～18 のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換された炭素数 6～18 のアリール基である。

また、 R^4 と R^{14} 双方で Q を含む 4～7 員環を構成してもよい。この場合の R^4 と R^{14} は、Q と共に環を形成する炭素数 3～6 の 2 価の炭化水素基であり、不飽和結合を含んでいてもよい。 R^4 と R^{14} 双方で Q を含む 4～7 員環を構成する場合、4 又は 5 員環を形成することがより好ましい。

R^4 と R^{14} は、中でも触媒活性、得られるポリマーの融点の点から、炭素数 1～6 のアルキル基、ハロゲン原子で置換された炭素数 1～6 のアルキル基、又は、炭素数 1～6 の炭化水素基で置換されていてもよい炭素数 6～18 のアリール基であるか、 R^4 と R^{14} 双方で Q を含む 4～7 員環を構成していることが好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基、又はフェニル基であるか、 R^4 と R^{14} 双方で Q を含む 4 又は 5 員環を構成していることがより好ましい。

10

【0039】

—Q (R^4) (R^{14}) —の 2 価の基としては、ジメチルメチレン基、フェニルメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、ジメチルシリレン基、シラシクロブチレン基、シラシクロペンチレン基、シラシクロヘキシレン基、ジメチルシリレン基、フェニルメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジフェニルゲルミレン基などが挙げられる。

【0040】

前記一般式 [I] で表されるメタロセン錯体の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

20

ジメチルシリレンビス (シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライド

ジメチルシリレンビス (5-メチル-シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライド

ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライド

ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチル-シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライド

ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-3-フェニル-シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライド

30

ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-3-(4-tert-ブチルフェニル)-シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライド

ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-3-(2, 5-ジメチルフェニル)-シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライド

ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-3-(3, 5-ジメチルフェニル)-シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライド

ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-3-(3, 5-ジtert-ブチルフェニル)-シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライド

この他にも、上記に例示した化合物の X^1 、 X^2 が例示の塩素原子の代わりに、片方、もしくは両方が臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、フェニル基、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、これらのメタロセン錯体に不斉炭素が生じる場合には、特に記載が無い場合、立体異性体の 1 つ又はその混合物 (ラセミ体を含む) を示す。

40

【0041】

一般式 [I] で表されるメタロセン錯体の合成方法としては、従来公知の合成方法を適宜選択して用いることができ、例えば、特表 2003-517010 号公報を参照して合成することができる。

【0042】

2. 無機担体

本発明の前記成分 (A) を担持させる無機担体としては、遷移金属錯体を担持させるの

50

に用いられる無機担体を適宜選択して用いることができる。

本発明における無機担体としては、中でも、前記成分（Ａ）を担持する担体として機能するだけでなく、重合反応において助触媒として働く下記成分（Ｂ）を用いることが、生産効率よく分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造可能な点から好ましい。

無機担体単独で、成分（Ａ）を担持した時に、重合能が不十分な場合は、成分（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物を更に含有することが好ましい。

【００４３】

成分（Ｂ）：下記（ｂ－１）及び（ｂ－２）からなる群から選択される一種以上を含有する固体成分

（ｂ－１）成分（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物を含有する微粒子状担体

（ｂ－２）イオン交換性層状化合物

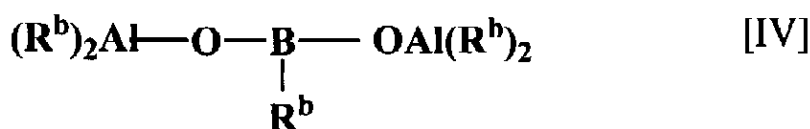
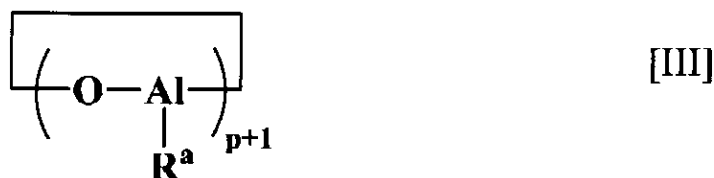
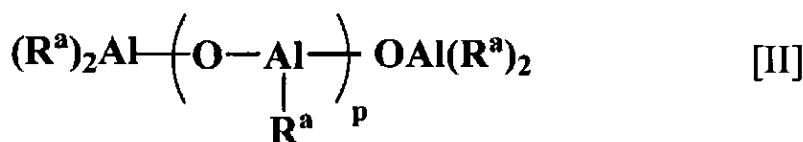
【００４４】

（ｂ－１）は、成分（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物を含有する微粒子状担体である。

成分（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物としては、アルミニウムオキシ化合物、ホウ素化合物などを挙げることができ、アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には下記一般式〔ⅠⅠ〕～〔ⅠⅤ〕で表される化合物が挙げられる。

【００４５】

〔化３〕



【００４６】

前記一般式〔ⅠⅠ〕～〔ⅠⅤ〕において、 R^a はそれぞれ独立して、水素原子又は炭化水素基を表し、好ましくは炭素数１～１０の炭化水素基、特に好ましくは炭素数１～６の炭化水素基を表す。また、複数の R^a は、それぞれ同一でも異なってもよい。

また、 p は０～４０、好ましくは２～３０の整数を示す。

一般式〔ⅠⅠ〕、〔ⅠⅠⅠ〕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、各群内及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〔ⅠⅤ〕中、 R^b は、炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～６の炭化水素基を示す。一般式〔ⅠⅤ〕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 $R^bB(OH)_2$ 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。

【００４７】

ホウ素化合物としては、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）ホウ素などの有機ホウ素化合物との錯化物、又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）ホウ素などを挙げることができる。

【００４８】

ここで、前述した（ｂ－１）における微粒子状担体について説明する。本発明で用いられる微粒子状担体は、無機化合物が含まれていれば、その元素組成と化合物組成については特に限定されず、無機化合物を含む微粒子状担体が例示できる。微粒子状担体を構成する無機化合物としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ホウ素、酸化亜鉛などの酸化物、シリカー酸化マグネシウム、シリカーアルミナ、シリカー酸化チタン、シリカー酸化クロム（ＩＩＩ）、シリカーアルミナ－酸化マグネシウム、活性炭、無機珪酸塩、又は、これらの混合物が挙げられる。微粒子状担体としては、無機化合物からなる微粒子状無機担体であってよい。

これらの微粒子状担体は、通常 $1\ \mu\text{m}\sim 5\ \text{mm}$ 、好ましくは $5\ \mu\text{m}\sim 1\ \text{mm}$ 、更に好ましくは $10\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ の平均粒径を有する。

また、これらの微粒子の比表面積は、通常 $20\ \text{m}^2/\text{g}\sim 1,000\ \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50\ \text{m}^2/\text{g}\sim 700\ \text{m}^2/\text{g}$ 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 $0.8\ \text{cm}^3/\text{g}$ 以上のものが適している。

【００４９】

（ｂ－１）の中でも、成分（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物としては、アルミノキサンを用いることが、高活性で生産効率よく分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造可能な点から好ましい。

また、成分（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物として、アルミノキサンを用い、更に微粒子状担体として、シリカを用いることが、中でも高活性で生産効率よく分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造可能な点から好ましい。

【００５０】

（ｂ－２）イオン交換性層状化合物においては、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。

層状珪酸塩とは、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる珪酸塩化合物である。

大部分の層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出するが、これら、層状珪酸塩は特に天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。

【００５１】

層状珪酸塩の具体例としては、例えば、白水晴雄著「粘土鉱物学」朝倉書店（１９９５年）、などに記載される公知の層状珪酸塩であって、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト、メタハロイサイト、ハロイサイトなどのカオリン族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライトなどの蛇紋石族、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、テニオライト、ヘクトライト、スチーブンサイトなどのスメクタイト族、バーミキュライトなどのバーミキュライト族、雲母、イライト、セリサイト、海緑石などの雲母族、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、パイロフィライト、タルク、緑泥石群が挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。

【００５２】

これらの中では、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、スチーブンサイト、ベントナイト、テニオライトなどのスメクタイト族、バーミキュライト族、雲母族が好ましい。

スメクタイト族の代表的なものとしては、一般にはモンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ノントロイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどである。「ベンクレイＳＬ」（水澤化学工業社製）、「クニピア」、「スメクトン」（いずれもクニミネ工業社製）

、「モンモリロナイトK10」（アルドリッチ社製、ジュートヘミー社製）、「K-Catalystsシリーズ」（ジュートヘミー社製）などの市販品を利用することもできる。雲母族の代表的なものとしては、白雲母、パラゴナイト、金雲母、黒雲母、レピドライトなどがある。市販品の「合成雲母ソマシフ」（コープケミカル社製）、「フッ素金雲母」、「フッ素四ケイ素雲母」、「テニオライト」（いずれもトピー工業社製）などの市販品を利用することもできる。更に好ましいのは「ベンクレイSL」などのスメクタイト族である。

これらの中でも、より好ましくは、主成分がスメクタイト族ケイ酸塩であり、さらに好ましくは、主成分がモンモリロナイトである。

【0053】

一般に、天然品は、非イオン交換性（非膨潤性）であることが多く、その場合は好ましいイオン交換性（ないしは膨潤性）を有するものとするために、イオン交換性（ないしは膨潤性）を付与するための処理を行うことが好ましい。そのような処理のうちで特に好ましいものとしては次のような化学処理が挙げられ、これらの珪酸塩は化学処理を施したものであることが好ましい。

ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と層状珪酸塩の結晶構造と化学組成に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。具体的には、（イ）酸処理、（ロ）アルカリ処理、（ハ）塩類処理、（ニ）有機物処理などが挙げられる。

【0054】

これらの処理は、表面の不純物を取り除く、層間の陽イオンを交換する、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させるなどの作用をし、その結果、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離及び固体酸性度などを変えることができる。これらの処理は単独で行ってもよいし、2つ以上の処理を組み合わせてもよい。

化学処理に用いられる（イ）酸としては、無機酸或いは有機酸どちらでもよく、好ましくは例えば、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸などがあげられ、（ロ）アルカリとしては、NaOH、KOH、NH₃などが挙げられる。（ハ）塩類としては、2族から14族原子からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子を含む陽イオンとハロゲン原子又は無機酸若しくは有機酸由来の陰イオンからなる群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンとからなる化合物が好ましい。

更に好ましいものは、Li、Mg、Ca、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mn、W、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、B、Al、Ge又はSn由来のイオンを陽イオンとするもの、Cl、SO₄、NO₃、OH、C₂H₄及びPO₄由来のイオンを陰イオンとするものである。（ニ）有機物としては、アルコール（炭素数1～4の脂肪族アルコール、好ましくは例えばメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、炭素数6～8の芳香族アルコール、好ましくは例えばフェノール）、高級炭化水素（炭素数5～10、好ましくは5～8のもの、好ましくは例えばヘキサン、ヘプタンなど）が挙げられる。また、ホルムアミド、ヒドラジン、ジメチルスルホキシド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアニリンなどが好ましく挙げられる。塩類及び酸は、2種以上であってもよい。

【0055】

塩類処理と酸処理を組み合わせる場合においては、塩類処理を行った後、酸処理を行う方法、酸処理を行った後、塩類処理を行う方法、及び塩類処理と酸処理を同時に行う方法がある。塩類及び酸による処理条件は、特に制限されないが、通常、塩類及び酸濃度は、0.1重量%～50重量%、処理温度は室温～沸点、処理時間は、5分～24時間の条件を選択して、層状珪酸塩を構成している物質の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類及び酸は、トルエン、n-ヘプタン、エタノールなどの有機溶媒中で、又は塩類、酸が処理温度において液体状であれば、無溶媒で用いることもできるが、好ましくは水溶液として用いられる。

【0056】

本発明の成分（Ｂ）は、粉碎、造粒、分粒、分別などによって粒子性状を制御することができる。その方法は触媒性能を阻害しない限り任意のものであり得る。

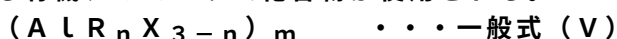
特に造粒法について示せば、例えば噴霧造粒法、転動造粒法、圧縮造粒法、攪拌造粒法、ブリケット法、コンパクション法、押出造粒法、流動層造粒法、乳化造粒法及び液中造粒法などが挙げられる。特に好ましい造粒法は、上記の内、噴霧造粒法と転動造粒法及び圧縮造粒法である。

上記（ｂ－１）及び（ｂ－２）の中では、高活性で生産効率よく分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造可能な点から、（ｂ－２）のイオン交換性層状化合物が特に好ましい。

【００５７】

３．成分（Ｃ）

成分（Ｃ）は、アルキルアルミニウム化合物であり、好ましくは、下記一般式（Ｖ）で表される有機アルミニウム化合物が使用される。



[上記一般式（Ｖ）中、Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基を表し、Ｘは、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基又はアミノ基を表し、ｎは１～３の、ｍは１～２の整数を各々表す。] Ｘは、それがハロゲン原子の場合には塩素原子が、アルコキシ基の場合には炭素数１～８のアルコキシ基が、アミノ基の場合には炭素数１～８のアミノ基が好ましい。

有機アルミニウム化合物は、単独であるいは複数種を組み合わせる使用することができる。

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、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、トリノルマルデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムヒドريد、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、ジイソブチルアルミニウムヒドريد、ジイソブチルアルミニウムクロライド等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、 $m=1$ 、 $n=3$ のトリアルキルアルミニウム及びアルキルアルミニウムヒドريدである。さらに好ましくは、Ｒが炭素数１～８であるトリアルキルアルミニウムである。

【００５８】

４．触媒の調製

本発明に係るオレフィン重合用担持系触媒は、上記成分（Ａ）及び無機担体を必須成分として含み、無機担体は前記成分（Ｂ）であって良く、更に成分（Ｃ）を含んでもよい。これらは、重合槽内で、あるいは重合槽外で接触させオレフィンの存在下で予備重合を行ってもよい。

各触媒成分の接触は、脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素溶媒中で行うのが普通である。接触温度は、特に限定されないが、 -20°C ～ 150°C の間で行うのが好ましい。接触順序としては、合目的な任意の組み合わせが可能であるが、特に好ましいものを各触媒成分について示せば次の通りである。

成分（Ｃ）を使用する場合、成分（Ａ）と成分（Ｂ）を接触させる前に、成分（Ａ）と、あるいは成分（Ｂ）と、又は成分（Ａ）及び成分（Ｂ）の両方に成分（Ｃ）を接触させること、又は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）を接触させるのと同時に成分（Ｃ）を接触させること、又は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）を接触させた後に成分（Ｃ）を接触させることが可能であるが、好ましくは、成分（Ａ）と成分（Ｂ）を接触させる前に、成分（Ｃ）と何れかに接触させる方法である。

成分（Ｂ）とは異なる無機担体を用いる場合、上記成分（Ｂ）の代わりに無機担体を用いればよく、更に必要に応じて助触媒を添加してよい。

また、（ｂ－１）成分（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物を含有する微粒子状担体における、前記イオン対を形成する化合物の微粒子状担体への含有方法は、前記イオン対を形成する化合物と微粒子状担体を溶媒中で接触させるほかに、先に前記イオン対を

10

20

30

40

50

形成する化合物と成分（Ａ）とを混合した混合物に、微粒子状担体を接触させてもよい。

また、各触媒成分を接触させた後、脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素溶媒にて洗浄することが可能である。

【００５９】

本発明で使用する成分（Ａ）及び無機担体の使用量、成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の使用量は任意であるが、無機担体に対する成分（Ａ）の使用量は、無機担体１ｇに対し、好ましくは $0.1\mu\text{mol}\sim 1000\mu\text{mol}$ 、特に好ましくは $0.5\mu\text{mol}\sim 500\mu\text{mol}$ の範囲である。同様に、成分（Ｂ）に対する成分（Ａ）の使用量は、成分（Ｂ）１ｇに対し、好ましくは $0.1\mu\text{mol}\sim 1000\mu\text{mol}$ 、特に好ましくは $0.5\mu\text{mol}\sim 500\mu\text{mol}$ の範囲である。

10

また、成分（Ａ）に対する成分（Ｃ）の使用量は、成分（Ａ）の遷移金属のモル比で、好ましくは $0.01\sim 5\times 10^6$ 、より好ましくは $0.1\sim 1\times 10^4$ の範囲である。

【００６０】

オレフィン重合用担持系触媒は、オレフィンを接触させて少量重合されることからなる予備重合に付されることが好ましい。予備重合処理を行うことにより、本重合を行った際に、ゲルの生成を防止できる。その理由としては、本重合を行った際の重合体粒子間で、長鎖分岐を均一に分布させることができるためと考えられる。

予備重合時に使用するオレフィンは、特に限定はないが、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、スチレンなどを例示することができ、好ましくはプロピレンである。

20

オレフィンのフィード方法は、オレフィンを予備重合槽に定速的にあるいは定圧状態になるように維持するフィード方法やその組み合わせ、段階的な変化をさせるなど、任意の方法が可能である。

【００６１】

予備重合温度、予備重合時間は、特に限定されないが、各々 $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、５分～２４時間の範囲であることが好ましい。

予備重合量は、成分（Ｂ）に対する予備重合ポリマーの質量比が、好ましくは $0.01\sim 100$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 50$ である。

また、予備重合時に成分（Ｃ）を追加することができ、予備重合終了時に洗浄することも可能である。

30

また、上記の各触媒成分の接触の際もしくは接触の後に、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの重合体、シリカ、チタニアなどの無機酸化物の固体を共存させるなどの方法も可能である。

予備重合後に、触媒を乾燥してもよい。乾燥方法は、特に制限はないが、減圧乾燥や加熱乾燥、乾燥ガスを流通させることによる乾燥などが例示され、これらの方法を単独で用いてもよいし、２つ以上の方法を組み合わせてもよい。乾燥工程において触媒を攪拌、振動、流動させてもよい。

【００６２】

ＩＩ．分岐構造を有するプロピレン系重合体の製造方法

40

本発明の分岐構造を有するプロピレン系重合体の製造方法は、前記本発明のオレフィン重合用担持系触媒を使用して、プロピレンの重合又は共重合を行うことを特徴とする。

本発明はプロピレン単独、又は、プロピレンとエチレン及び／又は α -オレフィンを重合するプロピレン系重合体を製造する方法であり、ここでいう α -オレフィンとしては、炭素数２～２０のオレフィンが適当であり、具体的には１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－ヘキサデセン、４－メチル－１－ペンテン、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン、トリエン、環状オレフィンなどを挙げることができ、更にこれらの２種以上の混合物であってもよい。

【００６３】

重合様式は、前記オレフィン重合用担持系触媒とモノマーが効率よく接触するならば、

50

あらゆる様式を採用しうる。

具体的には、不活性溶媒を用いるスラリー重合法、不活性溶媒を実質的に用いずプロピレンを溶媒として用いるバルク重合法、溶液重合法あるいは実質的に液体溶媒を用いず各モノマーをガス状に保つ気相重合法などが採用できる。

また、連続重合、回分式重合を行う方法も適用される。

また、単段重合以外に、二段以上の多段重合をすることも可能である。

【0064】

スラリー重合法の場合には、不活性溶媒として、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの飽和脂肪族又は芳香族炭化水素の単独又は混合物が用いられる。

重合温度は、 0°C 以上、 150°C 以下であることが好ましい。特に、バルク重合法の場合には、 40°C 以上がより好ましく、さらに好ましくは 50°C 以上である。また、上限は、 80°C 以下が好ましく、さらに好ましくは 75°C 以下である。

気相重合法の場合には、 40°C 以上が好ましく、さらに好ましくは 50°C 以上である。また、上限は、 100°C 以下が好ましく、さらに好ましくは 90°C 以下である。

【0065】

重合圧力は、 1.0MPa 以上、 5.0MPa 以下であることが好ましい。特に、バルク重合法の場合には、 1.5MPa 以上がより好ましく、さらに好ましくは 2.0MPa 以上である。また、上限は、 4.0MPa 以下が好ましく、さらに好ましくは 3.5MPa 以下である。

気相重合法の場合には、 1.5MPa 以上が好ましく、さらに好ましくは 1.7MPa 以上である。また、上限は、 2.5MPa 以下が好ましく、さらに好ましくは 2.3MPa 以下である。

【0066】

さらに、分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。通常水素は、連鎖移動剤として機能して飽和末端を生成するが、本発明のプロピレン系重合体の製造方法では、水素を加えても、ビニル末端割合が高いまま保たれる。

水素は、プロピレンに対してモル比で 1.0×10^{-6} 以上、 1.0×10^{-2} 以下の範囲で用いるのがよく、好ましくは 1.0×10^{-5} 以上であり、さらに好ましくは 1.0×10^{-4} 以上用いるのがよい。また上限に関しては、好ましくは 0.9×10^{-2} 以下であり、更に好ましくは 0.8×10^{-2} 以下である。

【0067】

<分岐構造を有するプロピレン系重合体の特性>

(1) 質量平均分子量 (M_w)

本発明の製造方法で製造されるプロピレン系重合体の質量平均分子量 (M_w) は、溶融張力の点から、下限値が、 1×10^3 以上であることが好ましく、 1×10^4 以上であることがより好ましく、上限値が 1×10^7 以下であることが好ましく、 1×10^6 以下であることがより好ましい。

ここで、質量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって得られるものであるが、その測定法、測定機器の詳細は、以下の通りである。

【0068】

装置：Waters社製GPC (ALC/GPC、 150°C)

検出器：FOXBORO社製MIRAN、1A、IR検出器 (測定波長： $3.42\mu\text{m}$)

カラム：昭和電工社製AD806M/S (3本)

移動相溶媒：o-ジクロロベンゼン (ODCB)

測定温度： 140°C

流速： $1.0\text{ml}/\text{分}$

注入量： 0.2ml

【0069】

10

20

30

40

50

試料の調製は、試料を、ODCB（0.5 mg/mLのBHTを含む）を用いて、1 mg/mLの溶液を調製し、140℃で約1時間を要して、溶解させて行う。

なお、得られたクロマトグラムのベースラインと区間は、図1のように行う。

また、GPC測定で得られた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、何れも東ソー社製の以下の銘柄である。

銘柄：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0.2 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。

分子量への換算に使用する粘度式： $[\eta] = K \times M^\alpha$ は、以下の数値を用いる。

PS： $K = 1.38 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.7$

PP： $K = 1.03 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.78$

【0070】

(2) M_w/M_n

本発明の製造方法においては、製造されるプロピレン系重合体のGPC測定による重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比 M_w/M_n が、2以上のものを製造することができる。イオン交換性層状ケイ酸塩を用いると、 M_w/M_n が大きいものが製造される傾向があり、成形性の点では好ましい。分岐量が増加することにより、高分子量成分が増加し、 M_w/M_n は大きくなる。

【0071】

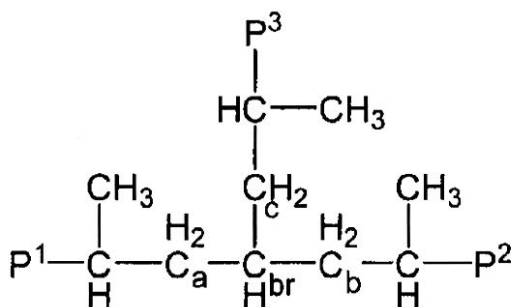
(3) 長鎖分岐（LCB）量

本発明の製造方法で製造されるプロピレン系重合体は、下記の構造式（1a）で示される長鎖分岐（LCB）構造部分を有する。

【0072】

【化4】

構造式（1a）



〔但し、構造式（1a）中、 P^1 、 P^2 、 P^3 はプロピレン重合体残基であり、それぞれ1つ以上のプロピレンユニットを有し、 C_{br} は、炭素数7以上の分岐鎖の根元のメチン炭素を示し、 C_a 、 C_b 、 C_c は、該メチン炭素（ C_{br} ）に隣接するメチレン炭素を示す。〕

【0073】

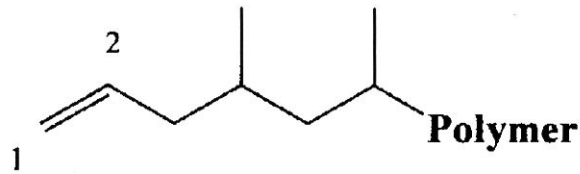
本発明の製造方法で製造されるプロピレン系重合体は、長鎖分岐を有するという特徴により、溶融物性が格段に向上すると考察される。

本発明の製造方法においては前記本発明のオレフィン重合用担持系触媒の成分（A）から、 β -メチル脱離と一般に呼ばれる特殊な連鎖移動反応により、末端がプロペニル構造（ビニル構造：構造式（2a））のマクロマーが生成する。

【0074】

【化5】

構造式(2a)



【0075】

前記本発明のオレフィン重合用担持系触媒においては、このマクロマーが更に、系中で同じく成分(A)に取り込まれ、マクロマー共重合が進行していると推定される。したがって、本発明の製造方法で製造されるプロピレン系重合体は、構造式(1a)に示すような特定の分岐構造を有する。

【0076】

構造式(1a)において、プロピレン重合体の主鎖は、 $P^1-C_{br}-P^2$ のライン、 $P^1-C_{br}-P^3$ のライン又は $P^2-C_{br}-P^3$ のラインの3通りが存在する。したがって、それぞれに対応して、 $C_{br}-P^3$ のライン、 $C_{br}-P^2$ のライン又は $C_{br}-P^1$ のラインが上記分岐鎖になり得る。 P^1 、 P^2 、 P^3 は、それ自体の中に、構造式(1a)に記載された C_{br} とは、別の分岐炭素(C_{br})を含有することもあり得る。

ここでLCB構造の帰属は、プロピレン重合体の $^{13}C-NMR$ により、 $44.1 \sim 43.9$ ppm、 $44.7 \sim 44.5$ ppm及び $44.9 \sim 44.7$ ppmに3つのメチレン炭素(C_a 、 C_b 、 C_c)が観測され、 $31.7 \sim 31.5$ ppmにメチン炭素(C_{br})として観測されるものである。 C_{br} に近接する3つのメチレン炭素が、ジアステレオトピックに非等価に3本に分かれて観測されることが特徴である。

なお、 $^{13}C-NMR$ の測定は、後述する末端ビニル率で記載した方法と同様にして行うことができる。

【0077】

また、LCB数とは、 $^{13}C-NMR$ により算出される1000モノマーユニット当たりの炭素数7以上の分岐鎖の根元のメチン炭素(C_{br})の個数である。

炭素数が6より多い分岐鎖と炭素数が6以下の分岐鎖とは、分岐の根本のメチン炭素のピーク位置が異なることにより区別できる(Macromol. chem. phys. 2003年、Vol. 204、1738頁参照。)

本発明の製造方法で製造されるプロピレン系重合体において、LCB数は、特に限定されないが、下限としては0.03個以上/1000モノマー、溶融物性が向上する点から好ましくは0.1個/1000モノマー以上であり、分岐の量が多すぎるとゲルが生成して成形品の外観を損ねるという懸念がある点から、0.5個/1000モノマー以下であることが好ましく、0.4個/1000モノマー以下であることがより好ましい。

【0078】

(4) 末端ビニル率

本発明の製造方法で製造されるプロピレン系重合体は、下記式で表される末端ビニル率(全ポリマー鎖のうち末端にビニル基を持つ鎖の割合)が高いプロピレン系重合体を重合することができる。末端ビニル率は、LCBを含むプロピレン系重合体が製造できればよく、特に限定されないが、末端ビニル率が高いほうがLCB量は高くなる傾向にある。本発明のオレフィン重合用担持系触媒によれば、末端ビニル率が60%以上のプロピレン系重合体を製造することができる。

$$(\text{末端ビニル率}) = Mn / 21000 \times [Vi] \times 100 \quad (\%)$$

(ただし、Mnは、GPCにより求めた数平均分子量、[Vi]は、 $^{13}C-NMR$ より算出する1000C当りの末端ビニル基の数である。)

ここで、1000Cとは、全骨格形成炭素1000個を意味し、全骨格形成炭素とは、

メチル炭素以外の全ての炭素原子を意味する。すなわち、[V i] は、全骨格形成炭素 1 0 0 0 個当りの末端ビニル基の数である。)

【0079】

前述のように、前記本発明のオレフィン重合用担持系触媒における成分(A)の錯体を用いた場合には、β-メチル脱離と一般に呼ばれる特殊な連鎖移動反応が起こり、前記構造式(2a)に示すプロペニル構造(ビニル構造)を末端にもったポリマーが生成すると推定される。

【0080】

末端ビニル率は、 ^{13}C -NMRから得られる1-プロペニル(ビニル)末端濃度[V i]を、GPCより求めた数平均分子量(Mn)から得られる全ポリマー鎖数に対する割合として、下式を用いて算出する。

$$(\text{末端ビニル率}) = (\text{Mn} / 42) \times 2 \times [\text{V i}] / 1000 \times 100 \quad (\%)$$

(ただし、Mnは、GPCにより求めた数平均分子量である。)

【0081】

ここで、 ^{13}C -NMRによる1-プロペニル(ビニル)末端濃度[V i]の測定法の詳細は、以下の通りである。

試料390mgをNMRサンプル管(10φ)中で重水素化1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン2.5mlに完全に溶解させた後、125℃でプロトン完全デカップリング法で測定した。ケミカルシフトは、重水素化1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3本のピークの中央のピークを74.2ppmに設定した。他の炭素ピークのケミカルシフトはこれを基準とする。

フリップ角：90度

パルス間隔：15秒

共鳴周波数：400MHz以上

積算回数：2048回以上

観測域：-20ppmから179ppm

本発明の製造方法で製造されるプロピレン系重合体の末端ビニル率は、成分(A)の錯体を適宜選択することによって、制御が可能である。また、この選択率は、重合温度を変えることによって制御することができる。

【0082】

[V i]は、構造式(2a)の炭素1と炭素2が115.5ppm、137.6ppmに検出されることを利用して、それぞれ全骨格形成炭素1000個に対する個数として下式のように算出する。

$$[\text{V i}] = [\text{炭素1のピーク強度}] / [\text{全骨格形成炭素のピーク強度の総和}] \times 1000$$

【0083】

<分岐構造を有するプロピレン系重合体の用途>

本発明で製造される分岐構造を有するプロピレン系重合体は、溶融混練機を用いて、加熱溶融混練後、さらに粒状に切断されたペレットとして、成形材料に供することが可能である。そして、本発明で製造される分岐構造を有するプロピレン系重合体には、必要に応じて、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質又は有機質の充填剤などの各種添加剤、さらには種々の合成樹脂を配合することができる。

これらペレット状の成形材料は、各種既知のポリプロピレンの成形法、例えば、射出成形、押出成形、発泡成形、中空成形などの成形法によって成形され、工業用射出成形部品、容器、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、シート、パイプ、繊維などの各種成形品を製造することができる。

また、本発明で製造される分岐構造を有するプロピレン系重合体は、溶融張力が高いため、シート成形、ブロー成形などにおいては肉厚の均一性、発泡成形などにおいては発泡セル径の均一性、溶融紡糸などにおいては繊維径の細繊化などが求められる分野に好適に

10

20

30

40

50

用いることができる。

また本発明で製造される分岐構造を有するプロピレン系重合体は、他の樹脂にブレンドして改質剤として用いることもできる。

【実施例】

【0084】

以下の実施例及び比較例において本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

なお、以下の実施例における物性測定、分析等は、下記の方法に従ったものである。

【0085】

(1) 分子量及び分子量分布 (M_w 、 M_n 、 M_w/M_n) :

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、上記本明細書記載の方法で測定した。

(2) LCB量

^{13}C -NMRを用いて、上記本明細書記載の方法で測定した。

(3) 末端ビニル率

^{13}C -NMRから得られる1-プロペニル (ビニル) 末端濃度 $[V_i]$ を、GPCより求めた数平均分子量 (M_n) から得られる全ポリマー鎖数に対する割合として、上記本明細書記載の方法で算出した。

【0086】

(実施例1)

(1) rac-ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-3-フェニル-シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライド (錯体A) の合成:

(1-a) 2, 5-ジメチル-3-フェニル-ヒドロシクロペンタ [b] チオフェンの合成
特表2003-517010号公報の実施例1に記載の方法を参考に合成を行った。

(1-b) ジメチルビス (2, 5-ジメチル-3-フェニル-ヒドロシクロペンタ [b] チオフェン) シランの合成:

500mlのガラス製反応容器に、2, 5-ジメチル-3-フェニル-ヒドロシクロペンタ [b] チオフェン (8.8g, 39mmol)、THF (200ml) を加え、 -70°C まで冷却した。ここにn-ブチルリチウム-n-ヘキサン溶液 (1.55mol/L, 25ml, 39mmol) を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら2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 (0.15ml, 1.9mmol) を加え、ジメチルジクロロシラン (2.5g, 19mmol) を含むTHF溶液 (30ml) 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 (2, 5-ジメチル-3-フェニル-ヒドロシクロペンタ [b] チオフェン) シランの白色粉末 (9.8g, 収率99%) を得た。

【0087】

(1-c) rac-ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-3-フェニル-シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライド (錯体A) の合成:

500mlのガラス製反応容器に、ジメチルビス (2, 5-ジメチル-3-フェニル-ヒドロシクロペンタ [b] チオフェン) シラン (6.1g, 12mmol)、ジエチルエーテル200mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で -70°C まで冷却した。ここにn-ブチルリチウム-n-ヘキサン溶液 (1.55mol/L, 16ml, 24mmol) を滴下した。滴下後、室温に戻し2時間攪拌した。反応液の溶媒を20ml程度まで減圧濃縮し、トルエン250ml, THF10mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で -70°C まで冷却した。そこに、四塩化ハフニウム3.8g (12mmol) 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、トルエン/ヘキサンで再結晶を行い、下記化学式で示されるジメチ

10

20

30

40

50

ルシリレンビス（２，５－ジメチル－３－フェニル－シクロペンタ［ｂ］チエニル）ハフニウムジクロライドのラセミ体（純度９７％）を黄色結晶として０．８７ｇ（収率１０％）得た。

【００８８】

得られたラセミ体についてのプロトン核磁気共鳴法（ $^1\text{H-NMR}$ ）による同定値を以下に記す。

$^1\text{H-NMR}$ （ CDCl_3 ）同定結果

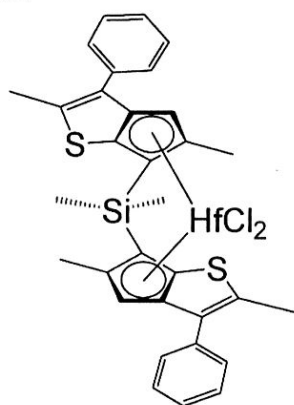
ラセミ体： δ １．０６（ｓ，６Ｈ）， δ ２．４２（ｓ，６Ｈ）， δ ２．５９（ｓ，６Ｈ）， δ ８．５１（ｓ，２Ｈ）， δ ７．２８～ δ ７．３３（ｍ，２Ｈ）， δ ７．３９～ δ ７．４３（ｍ，４Ｈ）， δ ７．４６～ δ ７．５０（ｍ，４Ｈ）

10

【００８９】

【化６】

錯体Ａ



20

【００９０】

（２）触媒の調製

（２－ａ）イオン交換性層状珪酸塩（粘土担体）の化学処理

セパラブルフラスコ中で蒸留水３４５６ｇに９６％硫酸（１０４４ｇ）を加えた。そこに、イオン交換性層状珪酸塩として造粒モンモリロナイト（６００ｇ、水沢化学社製ベンクレイＳＬ：平均粒径１９μｍ）を加えた。このスラリーを０．５℃／分で１時間かけて９０℃まで昇温し、９０℃で１２０分反応させた。この反応スラリーを１時間で室温まで冷却し、蒸留水２４００ｇ加え、ろ過したところケーキ状固体１２３０ｇを得た。

30

次に、セパラブルフラスコ中に、硫酸リチウム６４８ｇ、蒸留水１８００ｇを加え水溶液としたところへ、上記ケーキ上固体を全量投入し、更に蒸留水５２２ｇを加えた。このスラリーを０．５℃／分で１時間かけて９０℃まで昇温し、９０℃で１２０分反応させた。反応スラリーを１時間で室温まで冷却し、蒸留水１９８０ｇを加え、ろ過した。蒸留水でｐＨ３まで洗浄し、ろ過し、ケーキ状固体１１５０ｇを得た。

得られた固体を窒素気流下１３０℃で２日間予備乾燥後、５３μｍ以上の粗大粒子を除去し、更に２１５℃、窒素気流下、滞留時間１０分の条件でロータリーキルン乾燥することにより、化学処理モンモリロナイト３４０ｇを得た。

40

【００９１】

（２－ｂ）粘土担持触媒調製

１００ｍｌのガラス製フラスコに上で得られた化学処理モンモリロナイト１ｇを入れヘプタン６．５ｍｌを加えてスラリーとし、これにトリイソブチルアルミニウム－ｎ－ヘプタン溶液（１４０ｍｇ／ｍｌ，３．５ｍｌ）を加えて１時間攪した。その後、ヘプタンで１／１０００まで洗浄し、全容量を５ｍｌとした。ここに、トリ－ｎ－オクチルアルミニウム－ｎ－ヘプタン溶液（１４０ｍｇ／ｍｌ，０．６ｍｌ）を加え、室温で１５分間接触させた。その後、錯体Ａ（１２ｍｇ，１５μｍｏｌ）とトルエン３ｍｌの溶液を加えて室

50

温で1時間接触させた。その後、ヘプタンを加え40mg-粘土/mlの濃度に調整し粘土担持触媒スラリーとした。

【0092】

(3) 重合

3Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、ヘプタン1000mlを導入した。ここに、トリイソブチルアルミニウム-n-ヘプタン溶液(140mg/ml, 5.6ml)を投入し、70℃まで昇温した。プロピレンを0.5MPaまで加圧して、先に調製した粘土担持触媒スラリー(2ml, 80mg-粘土)を圧入した。プロピレン圧を0.5MPaで保持し1時間重合した。その後、エタノールを圧入した後に脱圧し、ポリマーをろ過、脱灰、乾燥して回収した。29.3gの重合体

10

【0093】

(実施例2)

(1-a) MAO/シリカ担体調製

1Lのガラス製3つ口フラスコに、シリカ微粒子(6.8g、平均粒径45μm、表面積315m²/g、細孔容積1.5cm³/g)を加え、150℃で1時間減圧乾燥させた。そこにトルエン45ml、メチルアルモキサン(MAO)-トルエン溶液(39ml, アルベマール社製、3mol-Al/L)を順次加え、40℃で1時間接触させた。その後、40℃で1時間減圧乾燥させ、MAO/シリカ担体14gを得た。

【0094】

20

(1-b) MAO/シリカ担持触媒調製

100mlのガラス製フラスコに上で得られたMAO/シリカ担体1g、ヘプタン6.5mlを加えてスラリーとした。ここに、トリイソブチルアルミニウム-n-ヘプタン溶液(140mg/ml, 0.3ml)を加え、室温で5時間接触させた。その後、錯体A(12mg, 15μmol)とトルエン3mlの溶液を加えて室温で1時間接触させた。その後、ヘプタンを加え40mg-粘土/mlの濃度に調整しMAO/シリカ担持触媒スラリーとした。

【0095】

(2) 重合

3Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、ヘプタン1000mlを導入した。ここに、トリイソブチルアルミニウム-n-ヘプタン溶液(140mg/ml, 5.6ml)を投入し、70℃まで昇温した。プロピレンを0.5MPaまで加圧して、先に調製したMAO/シリカ担持触媒スラリー(15ml, 600mg-担体)を圧入した。プロピレン圧を0.5MPaで保持し30分間重合した。その後、エタノールを圧入した後に脱圧し、ポリマーをろ過、脱灰、乾燥して回収した。17.3gの重合体

30

【0096】

(比較例1)

(1) MAO均一系触媒溶液調製

100mlのガラス製フラスコに錯体A(21mg, 30μmol)とトルエン20mlを加え溶液とした。ここに、MAO-n-ヘキサン溶液(10ml, 東ソー・ファインケム社製、MMAO3A, 5.9wt%-Al)を加え、30分間攪拌し、MAO均一系触媒溶液とした。

40

【0097】

(2) 重合

3Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、ヘプタン1000mlを導入した。ここに、トリイソブチルアルミニウム-n-ヘプタン溶液(140mg/ml, 5.6ml)を投入し、70℃まで昇温した。プロピレンを0.5MPaまで加圧して、先に調製したMAO均一系触媒溶液(20ml, 18μmol)を圧入した。プロピレン圧を0.5MPaで保持し20分間重合した。その後、エタノー

50

ルを圧入した後に脱圧し、ポリマーをろ過、脱灰、乾燥して回収した。82 gの重合体を得られた。得られた重合体の評価結果を表1に示す。

【0098】

(比較例2)

(1) rac-ジメチルシリレンビス(2,5-ジメチル-3-フェニル-シクロペンタ[b]チエニル)ジルコニウムジクロライド(錯体B)の合成:

500 mlのガラス製反応容器に、ジメチルビス(2,5-ジメチル-3-フェニル-ヒドロシクロペンタ[b]チオフェン)シラン(9.8 g, 19 mmol)、ジエチルエーテル300 mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。ここにn-ブチルリチウム-n-ヘキサン溶液(1.55 mol/L, 25 ml, 39 mmol)を滴下した。滴下後、室温に戻し2時間攪拌した。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15 mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム4.5 g(19 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、トルエン/ヘキサンで再結晶を行い、下記化学式で示されるジメチルシリレンビス(2,5-ジメチル-3-フェニル-シクロペンタ[b]チエニル)ハフニウムジクロライドのラセミ体(純度98%)を黄色結晶として4.6 g(収率36%)得た。

【0099】

得られたラセミ体についてのプロトン核磁気共鳴法($^1\text{H-NMR}$)による同定値を以下に記す。

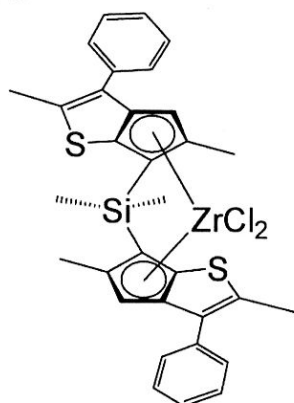
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 同定結果

ラセミ体: δ 1.07 (s, 6H), δ 2.33 (s, 6H), δ 2.54 (s, 6H), δ 6.60 (s, 2H), δ 7.29~ δ 7.33 (m, 2H), δ 7.40~ δ 7.44 (m, 4H), δ 7.48~ δ 7.51 (m, 4H)

【0100】

【化7】

錯体B



【0101】

(2) 粘土担持触媒調製

100 mlのガラス製フラスコに実施例1で得られた化学処理モンモリロナイト1 gを入れヘプタン6.5 mlを加えてスラリーとし、これにトリイソブチルアルミニウム-n-ヘプタン溶液(140 mg/ml, 3.5 ml)を加えて1時間攪した。その後、ヘプタンで1/1000まで洗浄し、全容量を5 mlとした。ここに、トリ-n-オクチルアルミニウム-n-ヘプタン溶液(140 mg/ml, 0.6 ml)を加え、室温で15分間接触させた。その後、錯体B(10 mg, 15 μmol)とトルエン3 mlの溶液を加えて室温で1時間接触させた。その後、ヘプタンを加え40 mg-粘土/mlの濃度に調

整し粘土担持触媒スラリーとした。

【0102】

(3) 重合

3 Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、ヘプタン1000 mLを導入した。ここに、トリイソブチルアルミニウム-*n*-ヘプタン溶液(140 mg/mL, 5.6 mL)を投入し、70℃まで昇温した。プロピレンを0.5 MPaまで加圧して、先に調製した粘土担持触媒スラリー(3 mL, 120 mg-粘土)を圧入した。プロピレン圧を0.5 MPaで保持し1時間重合した。その後、エタノールを圧入した後に脱圧し、ポリマーをろ過、脱灰、乾燥して回収した。24.5 gの重合体が得られた。得られた重合体の評価結果を表1に示す。

10

【0103】

(比較例3)

(1) MAO/シリカ担持触媒調製

100 mLのガラス製フラスコに実施例2で得られたMAO/シリカ担体1 g、ヘプタン6.5 mLを加えてスラリーとした。ここに、トリイソブチルアルミニウム-*n*-ヘプタン溶液(140 mg/mL, 0.3 mL)を加え、室温で5分間接触させた。その後、錯体B(10 mg, 15 μmol)とトルエン3 mLの溶液を加えて室温で1時間接触させた。その後、ヘプタンを加え20 mg-粘土/mLの濃度に調整しMAO/シリカ担持触媒スラリーとした。

【0104】

20

(2) 重合

3 Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、ヘプタン1000 mLを導入した。ここに、トリイソブチルアルミニウム-*n*-ヘプタン溶液(140 mg/mL, 5.6 mL)を投入し、70℃まで昇温した。プロピレンを0.5 MPaまで加圧して、先に調製したMAO/シリカ担持触媒スラリー(3 mL, 60 mg-担体)を圧入した。プロピレン圧を0.5 MPaで保持し30分間重合した。その後、エタノールを圧入した後に脱圧し、ポリマーをろ過、脱灰、乾燥して回収した。3.4 gの重合体が得られた。得られた重合体の評価結果を表1に示す。

【0105】

(実施例3)

30

(1) rac-ジメチルシリレンビス(5-メチル-3-フェニル-シクロペンタ[b]チエニル)ハフニウムジクロライド(錯体C)の合成:

(1-a) 5-メチル-3-フェニル-ヒドロシクロペンタ[b]チオフェンの合成

特表2003-517010号公報の実施例1に記載の方法を参考に合成を行った。

(1-b) ジメチルビス(5-メチル-3-フェニル-ヒドロシクロペンタ[b]チオフェン)シランの合成:

500 mLのガラス製反応容器に、5-メチル-3-フェニル-ヒドロシクロペンタ[b]チオフェン(5.0 g, 24 mmol)、THF(100 mL)を加え、-70℃まで冷却した。ここに*n*-ブチルリチウム-*n*-ヘキサン溶液(1.57 mol/L, 15 mL, 24 mmol)を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら2時間攪拌した。再び-70℃まで冷却し、1-メチルイミダゾール(0.15 mL, 1.9 mmol)を加え、ジメチルジクロロシラン(1.4 mL)を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら1.5時間攪拌した。反応液に蒸留水を加え、分液ポートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに硫酸マグネシウムを加え反応液を乾燥させた。無水硫酸マグネシウムをろ過後、溶媒を減圧留去し、ジメチルビス(5-メチル-3-フェニル-ヒドロシクロペンタ[b]チオフェン)シランの粗生成物(5.6 g)を得た。

40

【0106】

(1-c) rac-ジメチルシリレンビス(5-メチル-3-フェニル-シクロペンタ[b]チエニル)ハフニウムジクロライド(錯体C)の合成:

500 mLのガラス製反応容器に、ジメチルビス(5-ジメチル-3-フェニル-ヒド

50

ロシクロペンタ [b] チオフェン) シランの粗生成物 (5.6 g, 12 mmol)、ジエチルエーテル (40 ml) とトルエン (40 ml) を加え、氷浴冷却し、ここに *n*-ブチルリチウム-*n*-ヘキサン溶液 (1.57 mol/L, 15 ml) を滴下した。滴下後、室温に戻し1時間攪拌した。反応液にトルエン (160 ml) を加え、ドライアイス-アセトン浴で -70 °C まで冷却した。そこに、四塩化ハフニウム (3.8 g, 12 mmol) を加え、室温まで昇温し2時間攪拌した。

溶媒を減圧留去し、トルエン抽出後、塩化メチレン-ヘキサン混合液抽出を行い、下記化学式で示されるジメチルシリレンビス (5-メチル-3-フェニル-シクロペンタ [b] チエニル) ハフニウムジクロライドのラセミ体とメソ体の混合物を黄色結晶として0.4 g 得た。

【0107】

得られたラセミ体とメソ体の混合物についてのプロトン核磁気共鳴法 ($^1\text{H-NMR}$) による同定値を以下に記す。

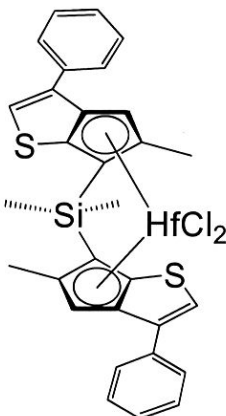
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 同定結果

ラセミ体: δ 1.11 (s, *r*-体 6H), δ 1.16 (s, *m*-体 3H), δ 1.22 (s, *m*-体 3H), δ 2.44 (s, *r*-体 6H), δ 2.54 (s, *m*-体 6H), δ 6.70 (s, *m*-体 2H), δ 6.81 (s, *r*-体 2H) δ 7.2~ δ 7.6 (m, *r*-体 6H, *m*-体 6H)

【0108】

【化8】

錯体C



【0109】

(2) 粘土担持触媒調製

100 ml のガラス製フラスコに実施例1で得られた化学処理モンモリロナイト1 g を入れヘプタン6.5 ml を加えてスラリーとし、これにトリイソブチルアルミニウム-*n*-ヘプタン溶液 (140 mg/ml, 3.5 ml) を加えて1時間攪した。その後、ヘプタンで1/1000まで洗浄し、全容量を5 ml とした。ここに、トリ-*n*-オクチルアルミニウム-*n*-ヘプタン溶液 (140 mg/ml, 0.6 ml) を加え、室温で15分間接触させた。その後、錯体C (11 mg, 15 μmol) とトルエン3 ml の溶液を加えて室温で1時間接触させた。その後、ヘプタンを加え40 mg-粘土/ml の濃度に調整し粘土担持触媒スラリーとした。

【0110】

(3) 重合

3 L オートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、ヘプタン1000 ml を導入した。ここに、トリイソブチルアルミニウム-*n*-ヘプタン溶液 (140 mg/ml, 5.6 ml) を投入し、70 °C まで昇温した。プロピレンを0.5 MPa まで加圧して、先に調製した粘土担持触媒スラリー (4 ml, 160 mg-粘土) を圧入した。プロピレン圧を0.5 MPa で保持し1時間重合した。その後、エタノー

ルを圧入した後に脱圧し、ポリマーをろ過、脱灰、乾燥して回収した。50.7 gの重合体を得られた。得られた重合体の評価結果を表1に示す。

【0111】

(実施例4)

(1) rac-ジメチルシリレンビス(2,5-ジメチル-3-(3,5-ジメチルフェニル)-シクロペンタ[b]チエニル)ハフニウムジクロライド(錯体D)の合成:

(1-a) 2,5-ジメチル-3-(3,5-ジメチルフェニル)-ヒドロシクロペンタ[b]チオフェンの合成

特表2003-517010号公報の実施例1に記載の方法を参考に合成を行った。

(1-b) ジメチルビス(2,5-ジメチル-3-(3,5-ジメチルフェニル)-ヒドロシクロペンタ[b]チオフェン)シランの合成:

500mlのガラス製反応容器に、2,5-ジメチル-3-(3,5-ジメチルフェニル)-ヒドロシクロペンタ[b]チオフェン(6.6g, 26mmol)、THF(100ml)を加え、-70℃まで冷却した。ここにn-ブチルリチウム-n-ヘキサン溶液(1.57mol/L, 16.6ml)を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら2時間攪拌した。再び-70℃まで冷却し、1-メチルイミダゾール(0.15ml, 1.9mmol)を加え、ジメチルジクロロシラン(1.1ml, 13mmol)を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら2時間攪拌した。

反応液に蒸留水を加え、分液ポートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに硫酸マグネシウムを加え反応液を乾燥させた。無水硫酸マグネシウムをろ過し、溶媒を減圧留去し、ジメチルビス(2,5-ジメチル-3-(3,5-ジメチルフェニル)-ヒドロシクロペンタ[b]チオフェン)シランの粗生成物(7g)を得た。

【0112】

(1-c) rac-ジメチルシリレンビス(2,5-ジメチル-3-(3,5-ジメチルフェニル)-シクロペンタ[b]チエニル)ハフニウムジクロライド(錯体D)の合成:

500mlのガラス製反応容器に、ジメチルビス(2,5-ジメチル-3-(3,5-ジメチルフェニル)-ヒドロシクロペンタ[b]チオフェン)シランの粗生成物(7g)、ジエチルエーテル(150ml)を加え、ドライアイス-アセトン浴で-70℃まで冷却した。ここにn-ブチルリチウム-n-ヘキサン溶液(1.57mol/L, 16.6ml, 26mmol)を滴下した。滴下後、室温に戻し2時間攪拌した。減圧下溶媒を留去し、塩化メチレン(150ml)を加え、ドライアイス-アセトン浴で-50℃まで冷却した。そこに、四塩化ハフニウム4.2g(13mmol)を加え、室温まで昇温し2時間攪拌した。

溶媒を減圧留去し、トルエン洗浄後塩化メチレンで抽出し、下記化学式で示されるジメチルシリレンビス(2,5-ジメチル-3-(3,5-ジメチルフェニル)-シクロペンタ[b]チエニル)ハフニウムジクロライドのラセミ体を黄色結晶として1.0g(収率9%)得た。

【0113】

得られたラセミ体についてのプロトン核磁気共鳴法($^1\text{H-NMR}$)による同定値を以下に記す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 同定結果

ラセミ体: δ 1.03 (s, 6H), δ 2.32 (s, 12H), δ 2.41 (s, 6H), δ 2.56 (s, 6H), δ 6.49 (s, 2H), δ 6.93 (s, 2H), δ 7.08 (s, 4H)

【0114】

10

20

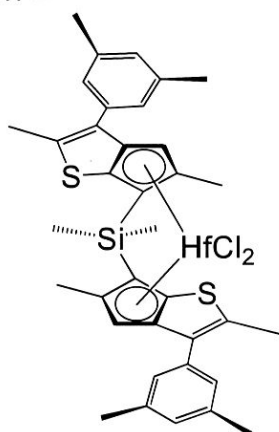
30

40

50

【化 9】

錯体D



【0115】

(2) 粘土担持触媒調製

100mlのガラス製フラスコに実施例1で得られた化学処理モンモリロナイト1gを入れヘプタン6.5mlを加えてスラリーとし、これにトリイソブチルアルミニウム-n-ヘプタン溶液(140mg/ml, 3.5ml)を加えて1時間攪した。その後、ヘプタンで1/1000まで洗浄し、全容量を5mlとした。ここに、トリ-n-オクチルアルミニウム-n-ヘプタン溶液(140mg/ml, 0.6ml)を加え、室温で15分間接触させた。その後、錯体D(12mg, 15μmol)とトルエン3mlの溶液を加えて室温で1時間接触させた。その後、ヘプタンを加え40mg-粘土/mlの濃度に調整し粘土担持触媒スラリーとした。

【0116】

(3) 重合

3Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、ヘプタン1000mlを導入した。ここに、トリイソブチルアルミニウム-n-ヘプタン溶液(140mg/ml, 5.6ml)を投入し、70℃まで昇温した。プロピレンを0.5MPaまで加圧して、先に調製した粘土担持触媒スラリー(2ml, 80mg-粘土)を圧入した。プロピレン圧を0.5MPaで保持し1時間重合した。その後、エタノールを圧入した後に脱圧し、ポリマーをろ過、脱灰、乾燥して回収した。8.4gの重合体を得られた。得られた重合体の評価結果を表1に示す。

【0117】

(比較例4)

(1) MAO均一系触媒溶液調製

100mlのガラス製フラスコに錯体C(10mg, 14μmol)とトルエン10mlを加え溶液とした。ここに、MAO-n-ヘキサン溶液(10ml, 東ソー・ファインケム社製、MMAO3A, 5.9wt%-Al)を加え、30分間攪拌し、ここにトルエンを加え0.3μmol-Hf/mlとなるように調製し、MAO均一系触媒溶液とした。

【0118】

(2) 重合

3Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、ヘプタン1000mlを導入した。ここに、トリイソブチルアルミニウム-n-ヘプタン溶液(140mg/ml, 5.6ml)を投入し、70℃まで昇温した。プロピレンを0.5MPaまで加圧して、先に調製したMAO均一系触媒溶液(4ml, 1.2μmol)を圧入した。プロピレン圧を0.5MPaで保持し1時間重合した。その後、エタノールを圧入した後に脱圧し、ポリマーをろ過、脱灰、乾燥して回収した。0.6gの重合体を得られた。得られた重合体の評価結果を表1に示す。

【0119】

(比較例 5)

(1) MAO均一系触媒溶液調製

100mLのガラス製フラスコに錯体D(11mg, 14 μ mol)とトルエン10mLを加え溶液とした。ここに、MAO-n-ヘキサン溶液(10mL, 東ソー・ファインケム社製、MMAO3A, 5.9wt%-Al)を加え、30分間攪拌し、ここにトルエンを加え0.3 μ mol-Hf/mLとなるように調製し、MAO均一系触媒溶液とした。

【0120】

(2) 重合

3Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、ヘプタン1000mLを導入した。ここに、トリイソブチルアルミニウム-n-ヘプタン溶液(140mg/mL, 5.6mL)を投入し、70℃まで昇温した。プロピレンを0.5MPaまで加圧して、先に調製したMAO均一系触媒溶液(4mL, 1.2 μ mol)を圧入した。プロピレン圧を0.5MPaで保持し1時間重合した。その後、エタノールを圧入した後に脱圧し、ポリマーをろ過、脱灰、乾燥して回収した。1.1gの重合体を得られた。得られた重合体の評価結果を表1に示す。

【0121】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 3	比較例 4	実施例 4	比較例 5
錯体	錯体 A	錯体 A	錯体 A	錯体 B	錯体 B	錯体 C	錯体 C	錯体 D	錯体 D
担持or均一系	粘土担持	MAO/SiO ₂ 担持	MMAO (均一系)	粘土担持	MAO/SiO ₂ 担持	粘土担持	MMAO (均一系)	粘土担持	MMAO (均一系)
活性 (g/g/h)	366	58	—	204	114	317	—	105	—
活性 (kg/mmol/h)	24	4	14	14	8	21	0.5	7	0.3
Mw (g/mol)	335,893	264,548	102,232	123,546	247,136	110,491	193,768	395,764	298,432
Mw/Mn	5.8	4.3	1.9	3.6	3.7	4.9	2.4	5.1	2.0
LCB量 (個/1000 π /r-)	0.2	0.3	n. d.	n. d.	n. d.	0.3	n. d.	0.1	n. d.
末端ビニル率 (%)	64	71	70	21	25	84	63	53	44

表中、「n. d.」とは、検出限界未満を意味する。

【0122】

【考察】

表 1 より明らかなように、本発明のオレフィン重合用担持系触媒を用いて製造された実施例 1～2 のプロピレン系重合体は、末端ビニル率が 64 %、71 % であり、重合体末端がビニル構造に制御された重合体であって、長鎖分岐（LCB）量も 0.2 個／1000 モノマー、0.3 個／1000 モノマーであり、実施例 1～2 では分岐構造を有するプロピレン系重合体が製造されていることが示されている。

それに対して、比較例 1 では、実施例と同じ成分（A）の錯体 A を用いたが、無機担体

10

20

30

40

50

に担持させずに、メチルアルミノキサン（MAO）と組み合わせた均一系触媒として用いてプロピレン重合を行ったため、末端ビニル率は70%であったが、長鎖分岐（LCB）量は検出限界未満であり、分岐構造を有するプロピレン系重合体の製造は示されなかった。

また、比較例2及び3では、特許文献7の技術のように、シクロペンタ[b]チエニル基を有するジルコニウム錯体を用いたため、実施例と同様に無機担体に担持させた触媒を用いてプロピレン重合を行ったが、末端ビニル率は21%、25%と低く、長鎖分岐（LCB）量は検出限界未満であり、分岐構造を有するプロピレン系重合体の製造は示されなかった。

さらに、本発明のオレフィン重合用担持系触媒を用いて製造された実施例3～4のプロピレン系重合体は、末端ビニル率が84%、53%であり、重合体末端がビニル構造に制御された重合体であって、長鎖分岐（LCB）量も0.3個/1000モノマー、0.1個/1000モノマーであり、実施例3～4では分岐構造を有するプロピレン系重合体が製造されていることが示されている。

それに対して、比較例4および5では、実施例3および4と同じ成分（A）の錯体Cまたは錯体Dを用いたが、無機担体に担持させずに、MAOと組み合わせた均一系触媒として用いてプロピレン重合を行ったため、末端ビニル率は63%または44%と低く、また長鎖分岐（LCB）量は検出限界未満であり、分岐構造を有するプロピレン系重合体の製造は示されなかった。

【産業上の利用可能性】

【0123】

本発明のオレフィン重合用担持系触媒を用いると、ビニル末端構造を高い割合で含有するように末端構造を高度に制御したプロピレン系重合体を製造することができ、且つ、効率的に分岐構造を有するプロピレン系重合体を製造することができる。本発明で製造される分岐構造を有するプロピレン系重合体は、溶融張力が改善されたものであり、比較的高い溶融張力の素材が求められるシート成形、ブロー成形、熱成形、発泡成形等への応用が期待される。

10

20

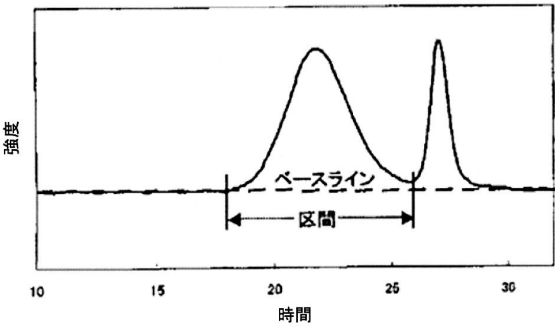
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2006/0160968 (US, A1)
米国特許出願公開第2005/0239980 (US, A1)
特開平11-246582 (JP, A)
特表2003-517010 (JP, A)
特表2005-538198 (JP, A)
特開2008-266654 (JP, A)
特表2007-528925 (JP, A)
特開2018-162393 (JP, A)
特開2017-160196 (JP, A)
特開2019-172603 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F 4/6592
C08F 10/00
CAplus/REGISTRY (STN)