

(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2019-172946

(P2019-172946A)

(43) 公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4J100
CO8F 10/06 (2006.01)	CO8F 10/06	4J128

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2018-100682 (P2018-100682)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成30年5月25日 (2018. 5. 25)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(31) 優先権主張番号	特願2017-104423 (P2017-104423)	(72) 発明者	西埜 文晃 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(32) 優先日	平成29年5月26日 (2017. 5. 26)	(72) 発明者	山田 航 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	鶴来 交 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2018-61984 (P2018-61984)		
(32) 優先日	平成30年3月28日 (2018. 3. 28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】重合触媒に用いられる遷移金属化合物の改良に依らずとも分子量の高いプロピレン系重合体を製造する方法を提供すること。

【解決手段】所定の遷移金属化合物(A)、および前記遷移金属化合物(A)を担持する所定の固体状ポリアルミノキサン組成物からなる担体(B)を含むプロピレン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合する重合工程を有するプロピレン系重合体の製造方法。

【選択図】なし

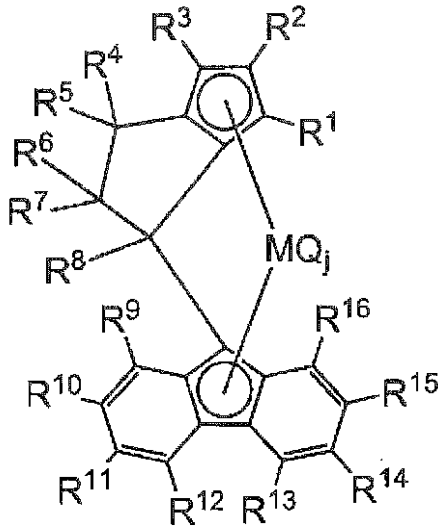
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

遷移金属化合物 (A) および担体 (B) を含むプロピレン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合する重合工程を有するプロピレン系重合体の製造方法であって、

前記遷移金属化合物 (A) は下記一般式 [I a] で表され、

【化 1】



10

20

[式 [I a] 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基またはケイ素含有基であり、 R^1 から R^{16} までの置換基のうち、任意の 2 つの置換基は互いに結合して環を形成していてもよく、

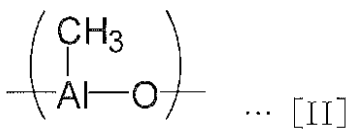
M は第 4 族遷移金属であり、

Q はハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子であり、 j は 1 ~ 4 の整数であり、 j が 2 以上の整数であるとき、Q は同一または異なる組合せで選んでもよい。]

前記担体 (B) は、下記式 [II] で表される構造単位を含み、アルミニウム含量が 36 質量% 以上である固体状ポリアルミノキサン組成物からなり、

30

【化 2】



前記遷移金属化合物 (A) は前記担体 (B) に担持されてなるプロピレン系重合体の製造方法。

【請求項 2】

前記一般式 [I a] において、 R^1 、 R^3 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{16} は水素原子であり、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、M がジルコニウムである請求項 1 に記載のプロピレン系重合体の製造方法。

40

【請求項 3】

前記一般式 [I a] において以下の (1) および (2) が満たされる請求項 1 または 2 に記載のプロピレン系重合体の製造方法。

(1) R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である。

(2) R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ独立に炭化水素基または水素原子であるが、 R^{10} と R^{11} とが互いに結合し環を形成し、かつ R^{14} と R^{15} とが互いに結合して環を形成している。

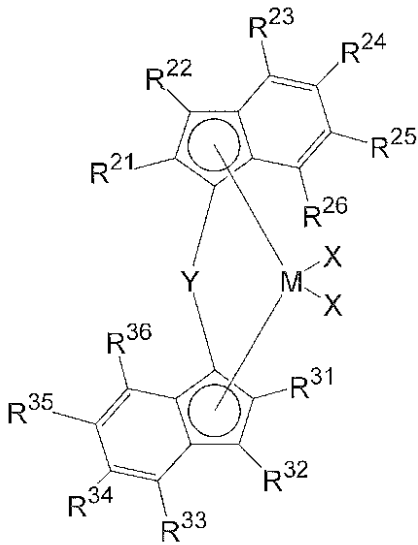
50

【請求項 4】

遷移金属化合物 (A) および担体 (B) を含むプロピレン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合する重合工程を有するプロピレン系重合体の製造方法であって、

前記遷移金属化合物 (A) は下記一般式 [I b] で表され、

【化 3】



10

20

[式 [I b] 中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ハロゲン含有基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、硫黄含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれ、隣接する 2 個の基は互いに結合して環を形成していてもよく、

M は第 4 族遷移金属原子であり、

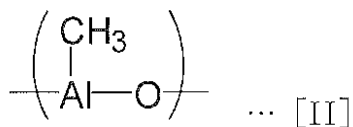
X は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基およびリン含有基から選ばれる原子または基であり、

Y は、二価の基であって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ならびにハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれる基である。]

30

前記担体 (B) は、下記式 [II] で表される構造単位を含み、アルミニウム含量が 36 質量% 以上である固体状ポリアルミノキサン組成物からなり、

【化 4】



前記遷移金属化合物 (A) は前記担体 (B) に担持されてなるプロピレン系重合体の製造方法。

40

【請求項 5】

前記重合工程における重合方法が、プロピレンを溶媒として用いたバルク重合である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体の製造方法。

【請求項 6】

前記固体状ポリアルミノキサン組成物が粒子状であり、体積基準のメジアン径 (D_{50}) が 0.1 ~ 100 μm の範囲にある請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体の製造方法。

【請求項 7】

前記固体状ポリアルミノキサン組成物が下記要件 (i) および (ii) を満たす請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体の製造方法。

50

要件 (i) : 以下の方法 (i) により測定した 2 5 における n - ヘキサンに対する溶解度が 2 . 0 モル % 未満である。

要件 (ii) : 以下の方法 (ii) により測定した 2 5 におけるトルエンに対する溶解度が 2 . 0 モル % 未満である。

〔方法 (i) 〕

2 5 に保持された 5 0 m L の n - ヘキサンに前記固体状ポリアルミノキサン組成物 2 g を加え、その後 2 時間の攪拌を行い、続いてろ過により、ろ液と残渣に分離して、ろ液中のアルミニウム濃度を、ICP 発光分光分析法 (ICP - AES) を用いて測定し、固体状ポリアルミノキサン組成物 2 g に相当するアルミニウム原子の量に対するろ液中に存在するアルミニウム原子の割合として溶解度を求める。

10

〔方法 (ii) 〕

n - ヘキサンの代わりにトルエンを用いる以外は、前記方法 (i) と同様の方法により溶解度を求める。

【請求項 8】

前記固体状ポリアルミノキサン組成物が粒子状であり、前記組成物の下記式で表される均一性指数が 0 . 4 5 以下である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体の製造方法。

$$\text{均一性指数} = \frac{\sum X_i |D_{50} - D_i|}{D_{50} \sum X_i}$$

[式中、 X_i は粒子径分布測定における粒子 i のヒストグラム値、 D_{50} は体積基準のメジアン径、 D_i は粒子 i の体積基準径を示す。]

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン系重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プロピレン系重合体は、熱可塑性樹脂として、または熱可塑性樹脂の改質剤として様々な用途で使用されている。プロピレン系重合体を製造する際に使用される重合触媒としてはチタン系触媒、メタロセン系触媒等が知られている。

【0003】

30

近年では諸物性が改善された α - オレフィン重合体、たとえば高分子量のプロピレン系重合体を製造するために、メタロセン系触媒を構成する遷移金属化合物 (メタロセン化合物) の改良が盛んに行われている。たとえば、特許文献 1 には、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環とが架橋されてなる配位子を有する遷移金属化合物を含む触媒の存在下でのプロピレンの単独重合について記載されている。また、特許文献 2 ~ 3 には、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環とが 5 員環を介して架橋されてなる配位子を有する遷移金属化合物を含む触媒の存在下でのプロピレンの単独重合について記載されている。

【0004】

一方、特許文献 4 には、オレフィン重合体の製造用触媒の助触媒かつ触媒担体として有用な、所定の特性を有する固体状ポリアルミノキサン組成物が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】国際公開第 2 0 0 6 / 0 2 5 5 4 0 号

【特許文献 2】国際公開第 2 0 1 4 / 0 5 0 8 1 6 号

【特許文献 3】特開 2 0 1 6 - 1 6 4 2 6 4 号公報

【特許文献 4】国際公開第 2 0 1 4 / 1 2 3 2 1 2 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

このように、分子量の高いプロピレン系重合体を製造するために、従来、重合触媒に用いられる遷移金属化合物の改良がなされてきたが、遷移金属化合物の改良は容易に達成できるものではない。このため、遷移金属化合物を改良せずにプロピレン系重合体の分子量を高める技術が開発されれば、その利用価値は高い。

【0007】

したがって本発明は、重合触媒に用いられる遷移金属化合物の改良に依らずとも分子量の高いプロピレン系重合体を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、遷移金属化合物として特定の遷移金属化合物を用い、かつ担体として特定の固体状ポリアルミノキサン組成物を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0009】

本発明の要旨は以下のとおりである。

[1]

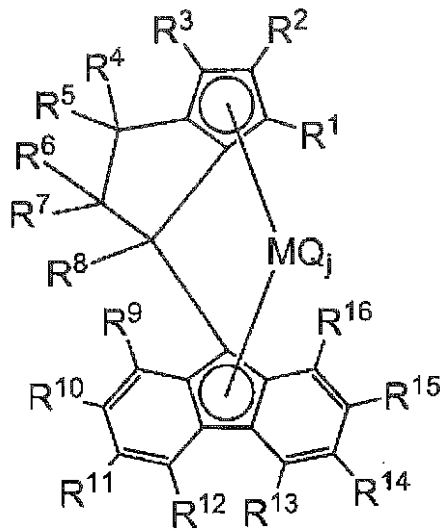
遷移金属化合物(A)および担体(B)を含むプロピレン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合する重合工程を有するプロピレン系重合体の製造方法であって、

前記遷移金属化合物(A)は下記一般式[Ia]で表され、

【0010】

【化1】

20



30

【0011】

[式[Ia]中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基またはケイ素含有基であり、 R^1 から R^{16} までの置換基のうち、任意の2つの置換基は互いに結合して環を形成していてもよく、

40

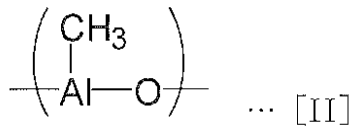
Mは第4族遷移金属であり、

Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子であり、jは1~4の整数であり、jが2以上の整数であるとき、Qは同一または異なる組合せで選んでもよい。]

前記担体(B)は、下記式[II]で表される構造単位を含み、アルミニウム含量が3.6質量%以上である固体状ポリアルミノキサン組成物からなり、

【0012】

【化 2】



【0013】

前記遷移金属化合物(A)は前記担体(B)に担持されてなるプロピレン系重合体の製造方法。

[2]

前記一般式 [I a] において、 R^1 、 R^3 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{16} は水素原子であり、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、Mはジルコニウムである前記 [1] のプロピレン系重合体の製造方法。

10

【0014】

[3]

前記一般式 [I a] において以下の (1) および (2) が満たされる前記 [1] または [2] のプロピレン系重合体の製造方法。

(1) R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である。

(2) R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ独立に炭化水素基または水素原子であるか、 R^{10} と R^{11} とが互いに結合し環を形成し、かつ R^{14} と R^{15} とが互いに結合して環を形成している。

20

【0015】

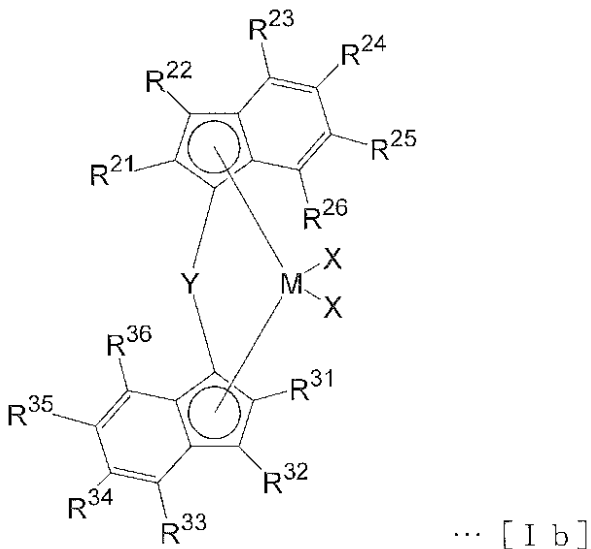
[4]

遷移金属化合物(A)および担体(B)を含むプロピレン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合する重合工程を有するプロピレン系重合体の製造方法であって、

前記遷移金属化合物(A)は下記一般式 [I b] で表され、

【0016】

【化 3】



30

40

【0017】

[式 [I b] 中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ハロゲン含有基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、硫黄含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれ、隣接する 2 個の基は互いに結合して環を形成していてもよく、

Mは第 4 族遷移金属原子であり、

50

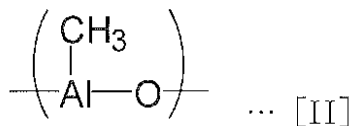
Xは、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基およびリン含有基から選ばれる原子または基であり、

Yは、二価の基であって、炭素数1～20の炭化水素基、ならびにハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれる基である。]

前記担体(B)は、下記式[II]で表される構造単位を含み、アルミニウム含量が36質量%以上である固体状ポリアルミノキサン組成物からなり、

【0018】

【化4】



10

【0019】

前記遷移金属化合物(A)は前記担体(B)に担持されてなるプロピレン系重合体の製造方法。

[5]

前記重合工程における重合方法が、プロピレンを溶媒として用いたバルク重合である前記[1]～[4]のいずれかのプロピレン系重合体の製造方法。

【0020】

20

[6]

前記固体状ポリアルミノキサン組成物が粒子状であり、体積基準のメジアン径(D50)が0.1～100μmの範囲にある前記[1]～[5]のいずれかのプロピレン系重合体の製造方法。

【0021】

[7]

前記固体状ポリアルミノキサン組成物が下記要件(i)および(ii)を満たす前記[1]～[6]のいずれかのプロピレン系重合体の製造方法。

要件(i)：以下の方法(i)により測定した25におけるn-ヘキサンに対する溶解度が2.0モル%未満である。

30

要件(ii)：以下の方法(ii)により測定した25におけるトルエンに対する溶解度が2.0モル%未満である。

【0022】

〔方法(i)〕

25に保持された50mLのn-ヘキサンに前記固体状ポリアルミノキサン組成物2gを加え、その後2時間の攪拌を行い、続いてろ過により、ろ液と残渣に分離して、ろ液中のアルミニウム濃度を、ICP発光分光分析法(ICP-AES)を用いて測定し、固体状ポリアルミノキサン組成物2gに相当するアルミニウム原子の量に対するろ液中に存在するアルミニウム原子の割合として溶解度を求める。

【0023】

40

〔方法(ii)〕

n-ヘキサンの代わりにトルエンを用いる以外は前記方法(i)と同様の方法により、溶解度を求める。

【0024】

[8]

前記固体状ポリアルミノキサン組成物が粒子状であり、前記組成物の下記式で表される均一性指数が0.45以下である前記[1]～[7]のいずれかのプロピレン系重合体の製造方法。

【0025】

$$\text{均一性指数} = \frac{X_i | D_{50} - D_i |}{D_{50} \quad X_i}$$

50

[式中、 X_i は粒子径分布測定における粒子 i のヒストグラム値、 D_{50} は体積基準のメジアン径、 D_i は粒子 i の体積基準径を示す。]

【発明の効果】

【0026】

本発明の製造方法によれば、メタロセン系触媒に用いられる遷移金属化合物の改良に依らずとも、分子量の高いプロピレン系重合体を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明に係るプロピレン系重合体の製造方法をさらに詳細に説明する。

〔プロピレン重合用触媒〕

本発明で使用されるプロピレン重合用触媒は、以下に説明する遷移金属化合物(A)および担体(B)を含んでいる。

【0028】

遷移金属化合物(A)

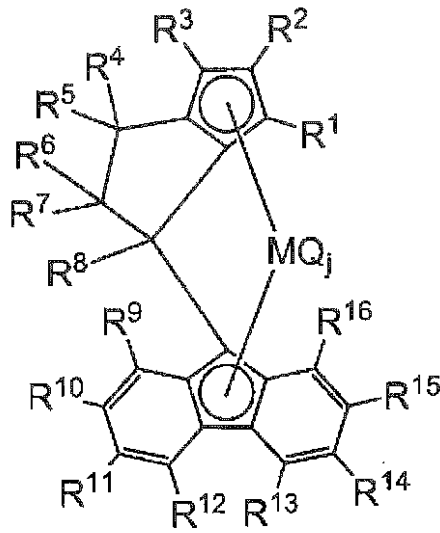
本発明に用いられる遷移金属化合物(A)は、下記一般式[Ia]または下記一般式[Ib]で表される。

【0029】

(一般式[Ia]で表される化合物)

【0030】

【化5】



… [Ia]

【0031】

式[Ia]中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基またはケイ素含有基であり、 R^1 から R^{16} までの置換基のうち、任意の2つの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0032】

式[Ia]中、Mは第4族遷移金属であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子であり、 j は1~4の整数であり、 j が2以上の整数であるとき、Qは同一または異なる組合せで選んでもよい。

【0033】

R^1 から R^{16}

R^1 から R^{16} における炭化水素基としては、例えば、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、飽和炭化水素基が有する1または2以上の水素原子を環状不飽和炭化水素基に置換してなる基が挙げられる。炭化水素基の炭素数は、通常1~20、好ましくは1~15、より好ましくは1~10である。

10

20

30

40

50

【0034】

直鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基等の直鎖状アルキル基；アリル基等の直鎖状アルケニル基が挙げられる。

【0035】

分岐状炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基等の分岐状アルキル基が挙げられる。

10

【0036】

環状飽和炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、メチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基、メチルアダマンチル基等の多環式基が挙げられる。

【0037】

環状不飽和炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基等のアリール基；シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基；5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル基等の多環の不飽和脂環式基が挙げられる。

20

【0038】

飽和炭化水素基が有する1または2以上の水素原子を環状不飽和炭化水素基に置換してなる基としては、例えば、ベンジル基、クミル基、1,1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基等のアルキル基が有する1または2以上の水素原子をアリール基に置換してなる基が挙げられる。

【0039】

R^1 から R^{16} におけるヘテロ原子含有炭化水素基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フリル基などの酸素原子含有炭化水素基；*N*-メチルアミノ基、*N,N*-ジメチルアミノ基、*N*-フェニルアミノ基等のアミノ基、ピリル基などの窒素原子含有炭化水素基；チエニル基などの硫黄原子含有炭化水素基が挙げられる。ヘテロ原子含有炭化水素基の炭素数は、通常1~20、好ましくは2~18、より好ましくは2~15である。ただし、ヘテロ原子含有炭化水素基からはケイ素含有基を除く。

30

【0040】

R^1 から R^{16} におけるケイ素含有基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基等の式-SiR₃(式中、複数あるRはそれぞれ独立に炭素数1~15のアルキル基またはフェニル基である。)で表される基が挙げられる。

【0041】

R^1 から R^{16} までの置換基のうち、隣接した2つの置換基(例： R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^4 と R^6 、 R^4 と R^7 、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^7 、 R^6 と R^8 、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16})が互いに結合して環を形成していてもよく、 R^4 および R^5 が互いに結合して環を形成していてもよく、 R^6 および R^7 が互いに結合して環を形成していてもよく、 R^1 および R^8 が互いに結合して環を形成していてもよく、 R^3 および R^4 が互いに結合して環を形成していてもよく、 R^3 および R^5 が互いに結合して環を形成していてもよい。前記環形成は、分子中に2箇所以上存在してもよい。

40

【0042】

本明細書において、2つの置換基が互いに結合して形成された環(付加的な環)としては、例えば、脂環、芳香環、ヘテロ環が挙げられる。具体的には、シクロヘキサン環；ベンゼン環；水素化ベンゼン環；シクロペンテン環；フラン環、チオフェン環等のヘテロ環

50

およびこれに対応する水素化ヘテロ環が挙げられ、好ましくはシクロヘキサン環；ベンゼン環および水素化ベンゼン環である。また、このような環構造は、環上にアルキル基等の置換基をさらに有していてもよい。

【0043】

R¹およびR³は、水素原子であることが好ましい。

R²は、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基またはケイ素含有基であることが好ましく、炭化水素基であることがさらに好ましく、炭素数1～20の炭化水素基であることがより好ましく、アリアル基ではないことがさらに好ましく、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基または環状飽和炭化水素基であることがとりわけ好ましく、遊離原子価を有する炭素（シクロペンタジエニル環に結合する炭素）が3級炭素である置換基であることが特に好ましい。

10

【0044】

R²としては、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基が例示でき、より好ましくはtert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基等の遊離原子価を有する炭素が3級炭素である置換基であり、特に好ましくは1-アダマンチル基、tert-ブチル基である。

【0045】

R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷から選ばれる少なくとも1つは、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基またはケイ素含有基であることが好ましい。

20

R⁴およびR⁵は水素原子または炭化水素基であることがより好ましく、R⁵が直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基等のアルキル基、シクロアルキル基またはシクロアルケニル基であることがさらに好ましく、炭素数1～10のアルキル基であることがとりわけ好ましい。また、合成上の観点からはR⁴およびR⁵が共にアルキル基であることも好ましい形態の一つであり、このアルキル基としては炭素数1～10のアルキル基が特に好ましい。

【0046】

また、同様に合成上の観点からは、R⁶およびR⁷は水素原子であることも好ましい。R⁵およびR⁷が互いに結合して環を形成していることがより好ましく、当該環がシクロヘキサン環等の6員環であることが特に好ましい。

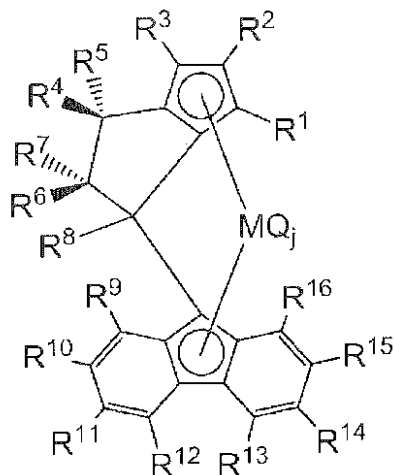
【0047】

30

R⁴は、前記遷移金属化合物(A)を下記一般式[I']で表した場合に、水素原子であることも好ましい形態の一つである。

【0048】

【化6】



… [I']

40

【0049】

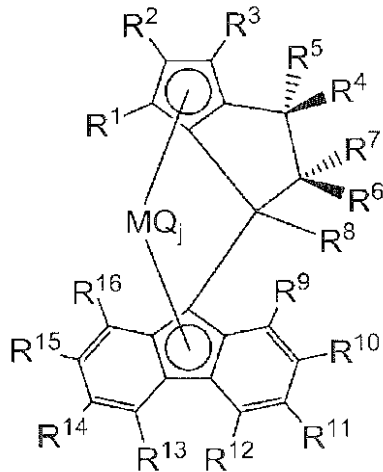
この場合、前記遷移金属化合物(A)は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、一般式 [

50

1'] で表される遷移金属化合物の全ての鏡像異性体、例えば一般式 [1' '] で表される遷移金属化合物を包含する。

【 0 0 5 0 】

【 化 7 】



… [1' ']

10

【 0 0 5 1 】

なお、式 [1'] および [1' '] の表記において、 MQ_j 部分が紙面手前に、架橋部が紙面奥側に存在するものとする。すなわち、これらの遷移金属化合物では、シクロペンタジエン環の 位（架橋部位が置換した炭素原子を基準とする）に、中心金属側に向けた水素原子（ R^4 ）が存在する。

20

【 0 0 5 2 】

一方、上述した一般式 [I a] においては、 MQ_j 部分および架橋部が紙面手前に存在するのか、紙面奥側に存在するかは特定されていない。すなわち一般式 [I a] で表される遷移金属化合物（A）は、特定の構造の遷移金属化合物とその鏡像異性体とを包含している。

【 0 0 5 3 】

R^8 は、炭化水素基であることが好ましく、メチル基等のアルキル基であることが特に好ましい。

30

一般式 [I a] において、フルオレン環部分は公知のフルオレン誘導体から得られる構造であれば特に制限されないが、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{16} は、製造されるプロピレン系重合体の分子量の観点から、好ましくは水素原子である。

【 0 0 5 4 】

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} および R^{15} は、好ましくは水素原子、炭化水素基、酸素原子含有炭化水素基または窒素原子含有炭化水素基であり、より好ましくは炭化水素基であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。フルオレン環部分を構成する置換フルオレニル基としては、例えば、2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、および2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル基が挙げられ、特に好ましくは2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル基が挙げられる。

40

【 0 0 5 5 】

R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成し、かつ R^{14} と R^{15} が互いに結合して環を形成していてもよい。このような置換フルオレニル基としては、例えば、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-2,3,4,7,8,9,10,12-オクタヒドロ-1H-ジベンゾ[b,h]フルオレニル基、1,1,3,3,6,6,8,8-オクタメチル-2,3,6,7,8,10-ヘキサヒドロ-1H-ジシクロペンタ[b,h]フルオレニル基、1',1',3',6',8',8'-ヘキサメチル-1'H,8'H-ジシクロペンタ[b,h]フルオレニル基が挙げられ、特に好ましくは1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-2,3,4,7,8,9,10,12-オクタヒドロ-1H-ジベンゾ[b,h]フルオレニル基が挙げられる。

50

【 0 0 5 6 】

M、Q、j

Mは、第4族遷移金属であり、好ましくはTi、ZrまたはHfであり、より好ましくはZrまたはHfであり、特に好ましくはZrである。

【 0 0 5 7 】

Qにおけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

Qにおける炭化水素基としては、R¹からR¹⁶における炭化水素基と同様の基が挙げられ、好ましくは直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基等のアルキル基である。

【 0 0 5 8 】

Qにおけるアニオン配位子としては、例えば、メトキシ、tert-ブトキシ等のアルコキシ基；フェノキシ等のアリールオキシ基；アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基；メシレート、トシレート等のスルホネート基；ジメチルアミド、ジイソプロピルアミド、メチルアニリド、ジフェニルアミド等のアミド基が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

Qにおける孤立電子対で配位可能な中性配位子としては、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン等の有機リン化合物；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサソ、1,2-ジメトキシエタン等のエーテルが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

Qは、少なくとも1つがハロゲン原子またはアルキル基であることが好ましい。

jは、好ましくは2である。

以上、前記遷移金属化合物(A)(一般式[I a]で表される化合物)の構成、すなわちR¹~R¹⁶、M、Qおよびjについて、好ましい態様を説明した。本発明では、それぞれの好適態様の任意の組合せも好ましい態様である。

【 0 0 6 1 】

好ましい前記遷移金属化合物(A)(一般式[I a]で表される化合物)としては、たとえば、国際公開第2006/68308号の第11~15頁に列挙された化合物、国際公開第2014/50816号の[0075]-[0086]に列挙された化合物、国際公開第2014/142111号の[0067]-[0078]に列挙された化合物のうち上記一般式[1 a]で表される化合物、特開2008/45008号の[0072]-[0085]に列挙された化合物、より具体的には、たとえば[8-(オクタメチルフルオレン-12'-イル)(2-tert-ブチル-8-メチル-3,3b,4,5,6,7,7a,8-オクタヒドロシクロペンタ[a]インデン)]ジルコニウムジクロライド)が挙げられる。なお、1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-2,3,4,7,8,9,10,12-オクタヒドロ-1H-ジベンゾ[b,h]フルオレンをオクタメチルフルオレンと記載した。

【 0 0 6 2 】

前記遷移金属化合物(A)(一般式[I a]で表される化合物)としては、上記例示の化合物のチタン誘導体、ハフニウム誘導体でもよい。ただし、前記遷移金属化合物(A)は、上記例示の化合物に何ら限定されるものではない。

【 0 0 6 3 】

(一般式[I b]で表される化合物)

【 0 0 6 4 】

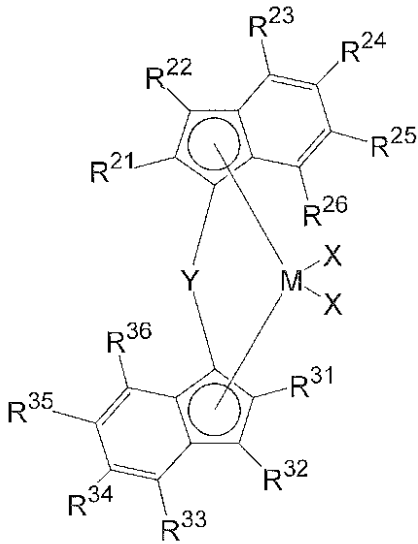
10

20

30

40

【化 8】



10

【 0 0 6 5 】

$R^{21} \sim R^{26}$ および $R^{31} \sim R^{36}$

式 [I b] において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ハロゲン含有基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、硫黄含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれ、隣接する 2 個の基は互いに結合して環を形成していてもよい。

20

【 0 0 6 6 】

炭化水素基としては、たとえば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基およびアリールアルキル基が挙げられる。

アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、ノニル基、ドデシル基およびエイコシル基が挙げられる。

30

【 0 0 6 7 】

シクロアルキル基としては、たとえばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基およびアダマンチル基が挙げられる。

アルケニル基としては、たとえばビニル基、プロペニル基およびシクロヘキセニル基などが挙げられる。

【 0 0 6 8 】

アリール基としては、たとえばフェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ピフェニル基、 - または - ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ベンジルフェニル基、ピレニル基、アセナフチル基、フェナレニル基、アセアントリレニル基、テトラヒドロナフチル基、インダニル基およびピフェニル基が挙げられる。

40

【 0 0 6 9 】

アリールアルキル基としては、たとえばベンジル基、フェニルエチル基およびフェニルプロピル基が挙げられる。

酸素含有基としては、たとえばアルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、およびカルボン酸無水物基が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

酸素含有基のうち、アルコキシ基の好ましい例としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、および *tert*-ブトキシが挙げられ

50

、
 アリーロキシ基の好ましい例としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、および2,4,6-トリメチルフェノキシが挙げられ、

エステル基の好ましい例としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、およびp-クロロフェノキシカルボニルが挙げられ、

エーテル基の好ましい例としては、メトキシメチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メトキシフェニル基、i s o - プロポキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、フリル基、メチルフリル基、テトラヒドロフリル基、ピラニル基、テトラヒドロピラニル基、フロフリル基、ベンゾフリル基、およびジベンゾフリル基が挙げられ、

アシル基の好ましい例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、p - クロロベンゾイル基、およびp-メトキシベンゾイル基が挙げられる。

【0071】

ケイ素含有基としては、たとえばシリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、および炭化水素置換シロキシ基が挙げられる。このうち炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0072】

Y

式 [I b] において、Y は、二つの配位子を結合する二価の基であり、具体的には、二価の基であって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ならびにハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれる基であり、好ましくは、炭素数 1 ~ 20 の二価の炭化水素基、または二価のケイ素含有基である。

【0073】

二価の炭化水素基としては、アルキレン基、置換アルキレン基およびアルキリデン基が挙げられ、その具体例としては、

メチレン、エチレン、プロピレンおよびブチレンなどのアルキレン基；

イソプロピリデン、ジエチルメチレン、ジプロピルメチレン、ジイソプロピルメチレン、ジブチルメチレン、メチルエチルメチレン、メチルブチルメチレン、メチル-t-ブチルメチレン、ジヘキシルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、ジトリルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレン、1-メチルエチレン、1,2-ジメチルエチレンおよび1-エチル-2-メチルエチレンなどの置換アルキレン基；ならびに

シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビシクロ[3.3.1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデンおよびジヒドロインダニリデンなどのシクロアルキリデン基ならびにエチリデン、プロピリデンおよびブチリデンなどのアルキリデン基が挙げられる。

【0074】

二価のケイ素含有基としては、

シリレン；ならびに

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、ジブチルシリレン、メチルブチルシリレン、メチル-t-ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジトリルシリ

10

20

30

40

50

レン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレンおよびシクロヘプタメチレンシリレンなどのアルキルシリレン基

が挙げられ、特に好ましくは、ジメチルシリレン基およびジブチルシリレン基などのジアルキルシリレン基が挙げられる。

【0075】

M

式 [I b] において、M は、第 4 族遷移金属原子であり、好ましくは Ti、Zr または Hf であり、より好ましくは Zr または Hf であり、特に好ましくは Zr である。

10

【0076】

X

式 [I b] において、X は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基およびリン含有基から選ばれる原子または基であり、少なくとも 1 つの X、好ましくはすべての X は、ハロゲン原子または炭化水素基である。

【0077】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素が挙げられ、特に好ましくは塩素が挙げられる。

以上、前記遷移金属化合物 (A) (一般式 [I b] で表される化合物) の構成、すなわち $R^{21} \sim R^{36}$ 、Y、M および X について、好ましい態様を説明した。本発明では、それぞれの好適態様の任意の組合せも好ましい態様である。

20

【0078】

好ましい前記遷移金属化合物 (A) (一般式 [I b] で表される化合物) としては、たとえば、特開平 8 - 225605 号の [0062]、[0073] および [0095] に列挙された化合物、特開 2013 - 224408 号の [0077] に列挙された化合物が挙げられる。ただし、前記遷移金属化合物 (A) は、上記例示の化合物に何ら限定されるものではない。

【0079】

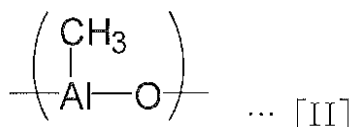
担体 (B)

本発明に用いられる担体 (B) は、前記遷移金属化合物 (A) を担持する担体であり、下記式 [II] で表される構造単位を含み Al 含量が 36 質量 % 以上である固体状アルミノキサン組成物 (以下「固体状ポリアルミノキサン組成物 (B) 」ともいう。) からなる。

30

【0080】

【化 9】



【0081】

前記固体状ポリアルミノキサン組成物 (B) は、たとえば、ポリアルキルアルミノキサンを含有し、かつトリアルキルアルミニウムまたはトリアリールアルミニウム (以下「トリアルキルアルミニウム等」ともいう。) を含有し、好ましくはプロピレン系重合体の製造用触媒に対する助触媒性能が優れるとの理由から、前記式 [II] で表される構成単位を含むポリアルキルアルミノキサンおよびトリメチルアルミニウムを含有し、より好ましくは、ポリメチルアルミノキサンおよびトリメチルアルミニウムを含有する。

40

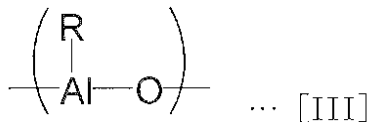
【0082】

前記固体状ポリアルミノキサン組成物 (B) に含まれるポリアルキルアルミノキサンは、下記一般式 [III] :

【0083】

50

【化 10】



【0084】

[式中、Rは、通常、炭素原子数2～20の炭化水素基を示し、好ましくは炭素原子数2～15の炭化水素基を示し、より好ましくは炭素原子数2～10の炭化水素基を示す。]で表される単位を含んでいてもよい。

【0085】

10

ポリアルキルアルミノキサンの構造は必ずしも明らかにされておらず、通常は、式[II]で表される単位および任意に一般式[III]で表される単位が2～50程度繰り返されている構成を含むと推定される。また、その単位の繋がり様は、たとえば、線状、環状あるいはクラスター状と種々であり、ポリアルキルアルミノキサンは、通常、これらのうちの1種からなるか、または、これらの混合物であると推定されている。

【0086】

20

式[III]におけるRとしての炭化水素基の具体例としては、エチル、プロピル、n-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、シクロオクチル、フェニル、トリルが挙げられる。

【0087】

トリアルキルアルミニウム等としては、メチル基を有するトリメチルアルミニウム、炭素原子数2～20の炭化水素基を有するトリアルキルアルミニウムまたはトリアリールアルミニウムが挙げられる。

【0088】

30

炭素原子数2～20の炭化水素基を有するトリアルキルアルミニウムの具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリ(n-ブチル)アルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ(n-アルキル)アルミニウム；

トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ(sec-ブチル)アルミニウム、トリ(tert-ブチル)アルミニウム、トリ(2-メチルブチル)アルミニウム、トリ(3-メチルブチル)アルミニウム、トリ(2-メチルペンチル)アルミニウム、トリ(3-メチルペンチル)アルミニウム、トリ(4-メチルペンチル)アルミニウム、トリ(2-メチルヘキシル)アルミニウム、トリ(3-メチルヘキシル)アルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウムが挙げられる。

40

【0089】

トリアリールアルミニウムとしては、たとえばトリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムが挙げられる。

前記トリアルキルアルミニウム等としては、ポリアルキルアルミノキサンの種類に関わらず、いずれのアルキル基を有するトリアルキルアルミニウムをも使用することができる。これらの中でも、トリメチルアルミニウムが、助触媒としての活性および原料調達の観点から好ましい。

【0090】

50

前記固体状ポリアルミノキサン組成物(B)としては、たとえば国際公開2010/0

55652号や、国際公開2014/123212号に開示された固体状ポリアルミノキサン組成物が挙げられる。

【0091】

本発明のプロピレン系重合体の製造方法においては、担体として、従来使用されることの多かった SiO_2 からなる担体（以下「シリカ担体」ともいう。）ではなく、アルミニウム含量が36質量%以上の前記固体状ポリアルミノキサン組成物（B）が使用される。遷移金属化合物（A）とアルミニウム含量が36質量%以上の固体状ポリアルミノキサン組成物（B）からなる担体を使用する本発明のプロピレン系重合体の製造方法によれば、同じ遷移金属化合物（A）を使用し、かつシリカ担体を使用する従来のプロピレン系重合体の製造方法を実施した場合と比べて、分子量の高いプロピレン系重合体を製造することができる。この理由としては、必ずしも定かではないが、アルミニウム含量が高い担体を使用すると、遷移金属化合物と助触媒成分であるアルミニウムとから形成されるカチオン錯体種の構造、例えば助触媒とカチオン錯体の距離等が変化し、モノマーのポリマー鎖への挿入反応が促進され、かつ/もしくはモノマーへの連鎖移動の割合が少なくなり分子量の向上に寄与していることが考えられる。この効果は、式[Ia]あるいは[Ib]で表される種々の遷移金属化合物（A）のそれぞれを用いた場合に得られるものである。すなわち、ある遷移金属化合物（A）を、前記担体（B）に担持して得た重合触媒を用いる場合に、同じ遷移金属化合物（A）をたとえばシリカ担体に担持して得た重合触媒を用いる場合よりも、高分子量のプロピレン系重合体を得られる。

10

【0092】

前記固体状ポリアルミノキサン組成物（B）のアルミニウム含量はポリアルミノキサン、およびトリアルキルアルミニウムの構造や、固体状ポリアルミノキサン組成物（B）中のポリアルミノキサンとトリアルキルアルミニウムとの割合により変動するが、上記観点からアルミニウム含量は36質量%以上であり、好ましくは40質量%以上であり、さらに好ましくは41質量%以上であり、特に好ましくは42質量%以上である。その上限は、たとえば47質量%であってもよい。

20

【0093】

前記固体状ポリアルミノキサン組成物（B）は、好ましくは以下の要件（i）および（ii）を満たす。

要件（i）：以下の方法（i）により測定した、25におけるn-ヘキサンに対する溶解度が2.0モル%未満、好ましくは1.0モル%以下、より好ましくは0.50モル%以下、特に好ましくは0.30モル%以下である。

30

【0094】

要件（ii）：以下の方法（ii）により測定した、25におけるトルエンに対する溶解度が2.0モル%未満、好ましくは1.0モル%以下、より好ましくは0.50モル%以下、特に好ましくは0.30モル%以下である。

【0095】

〔方法（i）〕

25に保持された50mLのn-ヘキサンに固体状ポリアルミノキサン組成物2gを加え、その後2時間の攪拌を行い、続いてろ過により、ろ液と残渣に分離して、ろ液中のアルミニウム濃度を、ICP発光分光分析法（ICP-AES）を用いて測定し、固体状ポリアルミノキサン組成物2gに相当するアルミニウム原子の量に対するろ液中に存在するアルミニウム原子の割合として溶解度を求める。

40

【0096】

〔方法（ii）〕

n-ヘキサンの代わりにトルエンを用いた以外は前記方法（i）と同様の方法により、溶解度を求める。具体的には、溶解度は、25に保持された50mLのトルエンに固体状ポリアルミノキサン組成物2gを加え、その後2時間の攪拌を行い、続いてろ過により、ろ液と残渣に分離して、ろ液中のアルミニウム濃度を、ICP発光分光分析法（ICP-AES）を用いて測定し、固体状ポリアルミノキサン組成物2gに相当するアルミニウ

50

μ原子の量に対するる液中に存在するアルミニウム原子の割合として溶解度を求める。

【0097】

本発明で用いられる固体状ポリアルミノキサン組成物(B)は25に保持されたn-ヘキサンおよびトルエンに対する溶解度が低いことが好ましい。プロピレン重合反応工程および/またはその触媒調製工程において、助触媒成分、主触媒成分、ないしは主触媒成分と助触媒成分との反応組成物の反応溶媒への溶出は、不定形プロピレン重合物を生成し、重合反応器等でのファウリングの一因となる。したがって、該組成物は、プロピレン重合反応工程および/またはその触媒調製工程で使用されるn-ヘキサンに代表される脂肪族炭化水素溶媒、およびトルエンに代表される芳香族炭化水素溶媒に対する溶解度は小さいほど良い。

10

【0098】

前記固体状ポリアルミノキサン組成物(B)は、好ましくは粒子状であり、比表面積が400~900m²/gの範囲にあることが好ましい。担体の比表面積は、オレフィン重合反応における触媒活性に大きく影響を与えることが知られており、比表面積が小さいと、主触媒となる遷移金属錯体の活性化効率が低下し、触媒活性が低下するおそれがある。一方、比表面積が高すぎると、一般に担体の細孔直径が小さくなるため、主触媒である遷移金属錯体が、担体に均一に担持されなくなることがあるおそれがある。上記のことから、比表面積は、400~900m²/gの範囲にあることが好ましく、420~800m²/gの範囲にあることがより好ましい。前記比表面積は、BET吸着等温式を用い、固体表面におけるガスの吸着および脱着現象を利用して求めることができる。

20

【0099】

粒子状の前記固体状ポリアルミノキサン組成物(B)は、体積基準のメジアン径(中位径、D50)が0.1~100μmの範囲であることが好ましい。プロピレン重合(多量化)触媒成分として使用する場合、平均粒径が100μmより大きくなると、粗大ポリマー粒子が多く生成し、ポリマー排出口や、ポリマー移送ラインの閉塞などのトラブルを引き起こすおそれがある。一方、平均粒径が0.1μmより小さくなると、微小ポリマー粒子が多く生成し、静電気による帯電付着の問題が発生しやすくなるだけでなく、沈降性やろ過性の悪化により、生産効率が低下する問題が発生するおそれがある。上記のことから、体積基準のメジアン径(中位径、D50)は0.1~100μmの範囲であることが好ましく、より好ましくは0.5~80μmの範囲であり、更に好ましくは1.0~60μmの範囲であり、特に好ましくは5.0~55μmの範囲である。体積基準のメジアン径(中位径、D50)は、たとえば、Microtrac社製のMT3300EX IIを利用し、レーザー回折・散乱法により求めることができる。具体的な方法は、試験例に記載する。

30

【0100】

国際公開第2010/055652号には、下式で示される粒子状の固体状ポリアルミノキサン組成物の粒子径の均一性を表す指標が記載されている。

$$\text{均一性指数} = \sum X_i |D_{50} - D_i| / D_{50} \sum X_i$$

[Xiは粒子径分布測定における粒子iのヒストグラム値、D50は体積基準のメジアン径、Diは粒子iの体積基準径を示す。]

40

この指標では、値が大きくなるほど分布が広いことを示す。

【0101】

本発明の製造方法において、重合工程の安定運転性の観点から、前記固体状ポリアルミノキサン組成物(B)の粒度分布は狭いほうが好ましく、前記均一性指数は、好ましくは、0.45以下、さらに好ましくは0.40以下、特に好ましくは0.27以下である。前記均一性指数の下限は、固体状ポリアルミノキサン組成物(B)が自己会合により粒子状に形成されることを考慮すると、例えば0.15でよい。

【0102】

なお、前記担体(B)は、好ましくは固体状ポリアルミノキサン組成物(B)以外の固体状担体を含むしない。固体状ポリアルミノキサン組成物(B)以外の固体状担体として

50

は、たとえば、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、塩化マグネシウムなどの固体状無機担体、またはポリスチレンビーズなどの固体状有機担体が挙げられる。

【0103】

〔プロピレン重合用触媒〕

本発明で用いられるプロピレン重合用触媒は、前記遷移金属化合物(A)および前記担体(B)を含有する。前記遷移金属化合物(A)は、前記担体(B)に担持されている。

【0104】

前記プロピレン重合用触媒は、さらに、(C)(C-1)有機金属化合物および(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(以下「化合物(C)」ともいう。)を含有することが好ましい。

10

【0105】

以下、化合物(C)について具体的に説明する。

化合物(C)

《有機金属化合物(C-1)》

有機金属化合物(C-1)としては、例えば、一般式(C-1a)で表される有機アルミニウム化合物(C-1a)、一般式(C-1b)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物(C-1b)、一般式(C-1c)で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物(C-1c)等の、第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が挙げられる。

20

【0106】

(C-1a) : $R_a m A l (O R_b)_n H_p X_q$

式(C-1a)中、 R_a および R_b はそれぞれ独立に炭素数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基であり、 X はハロゲン原子であり、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ を満たす数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。有機アルミニウム化合物(C-1a)としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ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、ジイソブチルアルミニウムヒドライド等のジアルキルアルミニウムヒドライド、トリシクロアルキルアルミニウムが挙げられる。

【0107】

(C-1b) : $M_2 A l R_a_4$

式(C-1b)中、 M_2 はLi、NaまたはKであり、 R_a は炭素数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基である。錯アルキル化物(C-1b)としては、例えば、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ が挙げられる。

30

【0108】

(C-1c) : $R_a R_b M_3$

式(C-1c)中、 R_a および R_b はそれぞれ独立に炭素数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基であり、 M_3 はMg、ZnまたはCdである。化合物(C-1c)としては、例えば、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ*n*-ブチルマグネシウム、エチル*n*-ブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ*n*-ブチル亜鉛、ジフェニル亜鉛が挙げられる。

40

【0109】

有機金属化合物(C)のなかでは、有機アルミニウム化合物(C-1a)が好ましい。

有機金属化合物(C)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0110】

《有機アルミニウムオキシ化合物(C-2)》

有機アルミニウムオキシ化合物(C-2)としては、例えば、従来公知のアルミノキサンであってもよく、特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼンに対して不溶性または難溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。従来公知のアルミノキサンは、例えば、下記(1)~(4)の方法によって製造することができ、通常、炭

50

化水素溶媒の溶液として得られる。

【0111】

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば、塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物等の炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

【0112】

(2) ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の媒体中で、トリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

10

【0113】

(3) デカン、ベンゼン、トルエン等の媒体中で、トリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等の有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0114】

(4) トリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウムと、アルコール、ケトン、およびカルボン酸等の炭素 - 酸素結合を持つ有機化合物とを反応させて生成する化合物を、熱分解反応等の非加水分解的転化をする方法。

【0115】

なお、上記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また、回収された上記アルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

20

【0116】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、有機アルミニウム化合物(C-1a)として例示したものと同一の有機アルミニウム化合物が挙げられる。これらの中でも、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

【0117】

その他、有機アルミニウムオキシ化合物(C-2)としては、例えば、修飾メチルアルミノキサンが挙げられる。修飾メチルアルミノキサンとは、トリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムとを用いて調製されるアルミノキサンである。このような化合物は、一般にMMAOと呼ばれている。MMAOは、米国特許第4960878号明細書および米国特許第5041584号明細書で挙げられている方法で調製することができる。また、東ソー・ファインケム社等からもトリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとを用いて調製された、Rがイソブチル基であるアルミノキサンが、MMAOやTMAOといった名称で商業生産されている。

30

【0118】

このようなMMAOは、各種溶媒への溶解性および保存安定性を改良したアルミノキサンであり、具体的には上記のようなベンゼンに対して不溶性または難溶性のものとは違い、脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素に溶解するという特徴を持つ。

40

【0119】

さらに、有機アルミニウムオキシ化合物(C-2)としては、例えば、ホウ素原子を含む有機アルミニウムオキシ化合物や、国際公開第2005/066191号、国際公開第2007/131010号に例示されているようなハロゲンを含むアルミノキサン、国際公開第2003/082879号に例示されているようなイオン性アルミノキサンを挙げることもできる。

化合物(C-2)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0120】

各成分の使用法および添加順序

プロピレン重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のよう

50

な方法が例示される。以下では、遷移金属化合物 (A)、担体 (B)、化合物 (C)「成分 (A) ~ (C)」ともいう。

(1) 成分 (A) を成分 (B) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

(2) 成分 (A) と成分 (B) に担持した触媒成分と、
成分 (C) とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(3) 成分 (A) と成分 (C) とを成分 (B) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0121】

上記の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2種は予め接触されていてもよい。

成分 (C) が担持されている上記 (3) の方法においては、必要に応じて担持されていない成分 (C) を、任意の順序で添加してもよい。この場合、成分 (C) は、同一でも異なってもよい。また、成分 (B) に成分 (A) が担持された固体触媒成分、成分 (B) に成分 (A) および成分 (C) が担持された固体触媒成分においては、プロピレンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに触媒成分が担持されていてもよい。

10

【0122】

成分 (B) に成分 (A) や成分 (C) を担持させる方法は本発明の効果を奏する限り、特に限定されないが、成分 (B) を溶媒中に分散させた状態で担持させることが好ましい。

【0123】

溶媒としては極性溶媒、芳香族系溶媒、炭化水素系溶媒を挙げることができるが、特に芳香族系溶媒または炭化水素系溶媒が好ましい。極性溶媒としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテルなどを挙げることができる。芳香族系溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等を挙げることができる。炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の溶媒を挙げることができる。2種以上溶媒を任意の割合で混合し使用しても良い。

20

【0124】

成分 (B) に成分 (A) や成分 (C) を担持させる際の温度は特に限定されないが、通常 -50 ~ 120 であり、好ましくは -20 ~ 100 であり、最も好ましくは 0 ~ 70 である。

30

【0125】

成分 (A) は、前記プロピレン重合用触媒の質量を基準とする割合〔すなわち、成分 (A) の質量 (g) / プロピレン重合用触媒の質量 (g) × 100 (質量%)〕が 0.01 ~ 50 質量%、好ましくは 0.01 ~ 30 質量%、より好ましくは 0.1 ~ 20 質量%、最も好ましくは 0.5 ~ 10 質量% となる量で用いることができる。

【0126】

[プロピレン系重合体の製造方法]

本発明のプロピレン系重合体の製造方法は、前記プロピレン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合する工程 (重合工程) を有する。また「プロピレン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合する」とは、上記 (1) ~ (3) の各方法のように、任意の方法でプロピレン重合用触媒の各成分を重合器に添加してプロピレンを重合する態様を包含する。

40

【0127】

重合工程では好ましくはプロピレンのみが重合されるが、プロピレンと共に少量の他のモノマーが重合 (共重合) されてもよい。他のモノマーとしては、エチレンおよび炭素数 4 ~ 30 の α-オレフィン、たとえば 1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-イコセンが挙げられる。

【0128】

50

本発明では、重合は、溶液重合、懸濁重合等の液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化水素媒体としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。不活性化水素媒体は1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。特に、重合に供給されうる液化プロピレン自身を溶媒として用いる、いわゆるバルク重合法が好ましい。

【0129】

前記プロピレン重合用触媒を用いてプロピレンの重合を行うに際して、プロピレン重合用触媒を構成しうる各成分の使用量は以下のとおりである。

成分(A)は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-10} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。成分(C-1)は、成分(C-1)と成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(C-1)/M〕が通常1~50,000、好ましくは10~20,000、特に好ましくは50~10,000となるような量で用いることができる。成分(C-2)は、成分(C-2)中のアルミニウム原子と成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔Al/M〕が通常10~30,000、好ましくは20~10,000となるような量で用いることができる。

【0130】

本発明の製造方法において、前記重合工程における重合温度は、通常-50~+200、好ましくは0~180であり；重合圧力は、通常常圧~10MPaゲージ圧、好ましくは常圧~5MPaゲージ圧である。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる二段以上に分けて行うこともできる。得られるプロピレン系重合体の分子量は、重合系に水素等を存在させるか、重合温度を変化させるか、または成分(C)の使用量により調節することができる。

【0131】

特に水素は、触媒の重合活性を向上させる効果や、重合体の分子量を増加または低下させる効果が得られることがあり、好ましい添加物であるといえる。系内に水素を添加する場合、その量はプロピレン1モルあたり0.00001~100NL程度が適当である。系内の水素濃度は、水素の供給量を調整する以外にも、水素を生成または消費する反応を系内で行う方法や、膜を利用して水素を分離する方法、水素を含む一部のガスを系外に放出することによっても調整することができる。

【0132】

本発明の製造方法は、重合中に系内に帯電防止剤を添加して実施してもよい。帯電防止剤としてはポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールジステアレート、エチレンジアミン-PEG-PPG-ブロックコポリマー、ステアリルジエタノールアミン、ラウリルジエタノールアミン、アルキルジエタノールアミド、ポリオキシアルキレン(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールブロック共重合体(PEG-PPG-PEG))などが好ましく、特にポリオキシアルキレン(PEG-PPG-PEG)が好ましい。これらの帯電防止剤は、遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子(M)の1モルに対する質量(g)の比(g/mol)が通常100~10,000、好ましくは100~1,000となるような量で用いられる。

【0133】

本発明の製造方法で得られたプロピレン系重合体に対しては、上記方法で合成した後に、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を行ってよい。

【0134】

〔プロピレン系重合体〕

本発明の製造方法により製造されるプロピレン系重合体としては、好ましくはプロピレン単独重合体が挙げられる。前記プロピレン系重合体は、プロピレン以外の前記他のモノ

10

20

30

40

50

マー由来の構成単位を少量含んでいてもよい（すなわち、プロピレンを主成分とする共重合体であってもよい。）が、他のモノマー由来の構成単位の含量は、好ましくは5モル%以下、より好ましくは1モル%未満、さらに好ましくは0.1モル%以下である。ただし、プロピレン由来の構成単位の含量と前記他のモノマー由来の構成単位の含量との合計を100モル%とする。これらの含量は、核磁気共鳴分光法や、基準となる物質がある場合には赤外分光法等により測定することができる。

【0135】

前記プロピレン系重合体において、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で測定される重量平均分子量は、好ましくは5,000～500万、より好ましくは1万～300万、特に好ましくは1万～200万である。重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比である分子量分布（ M_w/M_n ）は、好ましくは1.0～10.0、より好ましくは1.0～8.0、特に好ましくは1.5～6.0である。

10

【0136】

前記プロピレン系重合体において、極限粘度〔 〕は、好ましくは0.1～12dl/g、より好ましくは0.1～10dl/g、さらに好ましくは0.2～8dl/gである。

【実施例】

【0137】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

20

〔各種物性の測定法〕

極限粘度（〔 〕）

離合社製自動粘度測定装置VMR-053PCおよび改良ウベローデ型毛細管粘度計を用い、デカリン、135での比粘度 s_p を求め、下記式より極限粘度（〔 〕）を算出した。

$$〔 〕 = s_p / \{ C (1 + K \cdot s_p) \} \quad (C : \text{溶液濃度} [g / dl]、K : \text{定数})$$

【0138】

担持触媒中のジルコニウム含量

担持触媒中のジルコニウム含量は、島津製作所社製のICP発光分光分析装置（ICP-S-8100型）を用いて測定した。サンプルは硫酸および硝酸にて湿式分解した後、定容（必要に応じて過および希釈を含む）したものを検液とし、濃度既知の標準試料を用いて作成した検量線から定量を行った。

30

【0139】

担体中のアルミニウム含量

担体中のアルミニウム含量は、担体粒子を島津製作所社製ICPS（登録商標）-8100を用いたICP発光分光分析法（ICP-AES）に供して測定した。

【0140】

担体の溶解度

担体として固体状ポリアルミノキサン組成物を用いた場合、固体状ポリアルミノキサン組成物の25におけるn-ヘキサン、トルエンおよびテトラヒドロフランに対する溶解度の測定は、特公平7-42301号公報に記載の方法に準じて実施した。具体的には、乾燥させた固体状ポリアルミノキサン組成物の、溶媒に対する溶解度を測定した。

40

【0141】

n-ヘキサン等の各溶媒に対する溶解度は、以下のように測定した。まず、25に保持された50mLの各溶媒に固体状ポリアルミノキサン組成物2gを加え、その後2時間の攪拌を行い、続いてG-4ガラス製フィルターを用いて溶液部を分離して、このろ液中のアルミニウム濃度を測定した。該方法で得られる溶解割合は、試料として用いた固体状ポリアルミノキサン組成物2gに相当するアルミニウム原子の量に対する上記ろ液中に存在するアルミニウム原子の割合として決定した。トルエンの溶解度は上記ヘキサンをトルエンに代えて測定した。

50

なお、固体状ポリアルミノキサン組成物を乾燥させるに際しては、25 で減圧乾燥を行い、重量変化が認められない時点まで乾燥の終点とした。

【0142】

担体の体積基準のメジアン径 (D50) および粒度分布

固体状ポリアルミノキサン組成物の体積基準のメジアン径 (中位径、D50) および粒度分布は、Microtrac社製のMicrotrac MT3300EX IIを利用し、レーザー回折・散乱法により求めた。粒度分布測定には固体状ポリアルミノキサン組成物を、窒素流通下、湿潤デシケーター中で事前に失活させたサンプルを用いた。分散媒には主にメタノールを用いた。

【0143】

担体粒子の均一性

担体粒子の均一性を下記式で表される均一性指数により評価した。

$$\text{均一性指数} = \frac{\sum X_i |D_{50} - D_i|}{D_{50} \sum X_i}$$

[式中、 X_i は粒子径分布測定における粒子 i のヒストグラム値、 D_{50} は体積基準のメジアン径、 D_i は粒子 i の体積基準径を示す。]

担体粒子の X_i 、 D_{50} および D_i は、Microtrac社製のMT3300EX IIを利用し、レーザー回折・散乱法により測定した。

【0144】

測定には固体状ポリアルミノキサン組成物を、窒素流通下、湿潤デシケーター中で事前に失活させたサンプルを用いた。分散媒には主にメタノールを用いた。

特に断りのない限り、全ての実施例は乾燥窒素雰囲気下、乾燥溶媒を用いて行った。

【0145】

[遷移金属化合物の合成]

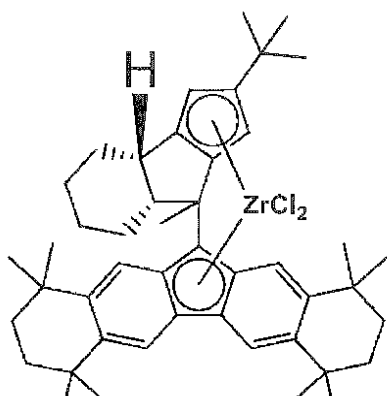
[合成例1]

(8-オクタメチルフルオレン-12'-イル-(2-tert-ブチル-8-メチル-3,3b,4,5,6,7,7a,8-オクタヒドロシクロペンタ[a]インデン))ジルコニウムジクロライド (以下「触媒A」ともいう。)の合成

WO2014/050816の実施例5Bに従い、下式で表される遷移金属化合物(その鏡像異性体を含む。)からなる触媒Aを合成した(下式において、 $ZrCl_2$ 部分が紙面手前に、架橋部が紙面奥側に存在するものとする。)。なお、1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-2,3,4,7,8,9,10,12-オクタヒドロ-1H-ジベンゾ[b,h]フルオレンを「オクタメチルフルオレン」と記載した。

【0146】

【化11】



【0147】

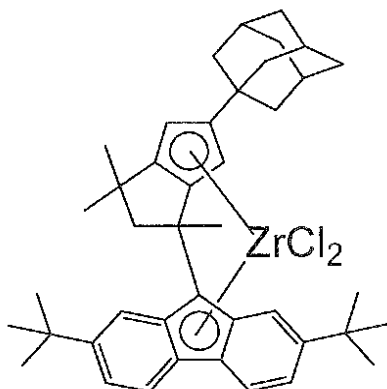
[合成例2]

[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-(1-アダマンチル)-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド (以下「触媒B」ともいう。)の合成

WO2014/142111の合成例2に従い、下式で表される遷移金属化合物からなる触媒Bを合成した。

【0148】

【化12】



10

【0149】

[合成例3]

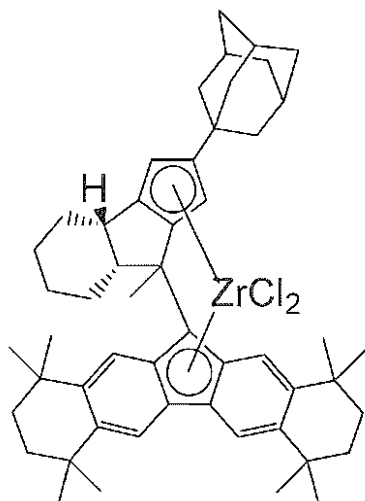
(8-オクタメチルフルオレン-12'-イル-(2-(アダマンタン-1-イル)-8-メチル-3,3b,4,5,6,7,7a,8-オクタヒドロシクロペンタ[a]インデン))ジルコニウムジクロライド (以下(以下「触媒C」ともいう。))の合成

20

WO2014/050817の合成例4に従い、下式で表される遷移金属化合物からなる(その鏡像異性体を含む)触媒Cを合成した(下式において、ZrCl₂部分が紙面手前に、架橋部が紙面奥側に存在するものとする)。

【0150】

【化13】



30

【0151】

[合成例4]

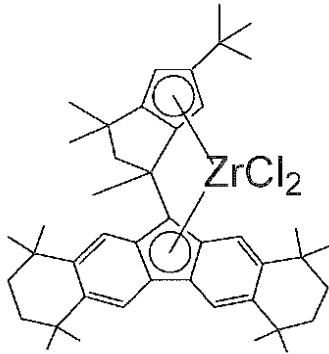
[3-オクタメチルフルオレン-12'-イル-(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド (以下「触媒D」ともいう。))の合成

40

WO2014/050817の比較合成例1に従い、下式で表される遷移金属化合物からなる触媒Dを合成した。

【0152】

【化14】



10

【0153】

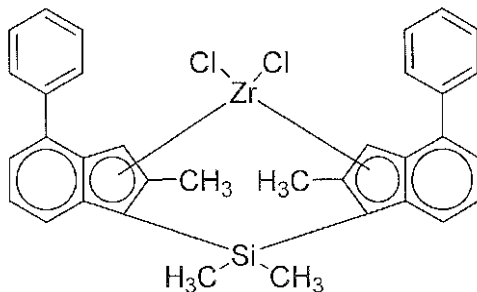
〔合成例5〕

rac-ジメチルシリルピス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド(以下「触媒E」ともいう。)の合成

特許第3737134号の[0085]～[0091]の記載に従い、下式で表される遷移金属化合物からなる触媒Eを合成した。

【0154】

【化15】



20

【0155】

〔担持触媒の調製〕

30

〔調製例1〕

使用する固体状ポリアルミノキサン組成物は公知の手法(国際公開第2014/123212号)に基づいて調製した。具体的には、攪拌機付の200mLガラス製フラスコにトルエン57mL、アルベマール社製20wt%ポリメチルアルミノキサントルエン溶液(A1濃度=3.04mmol/mL、35mL、106.3mmol)を加えた後、攪拌しながら70℃に昇温した。続いてアセトフェノン(Acetophenone)(1.79g、14.9mmol)のトルエン溶液(18.6mL)を120分かけて添加した。添加後70℃で60分間攪拌した後、1.0℃/分の昇温速度で95℃まで昇温し、95℃で8時間反応させた。80℃まで降温後、上澄み液(75mL)をデカンテーションで除去した。析出した固体状ポリアルミノキサンはトルエン(45mL)を用いて80℃で3回洗浄した後、トルエンを加えて全量を100mLに調製して、固体状ポリアルミノキサン組成物のトルエンスラリーを得た。得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の紛体を脱水ヘキサン20mLで3回洗浄した。洗浄後の紛体を6時間減圧乾燥して固体状ポリアルミノキサン組成物を得た。得られた固体状ポリアルミノキサン組成物中のアルミニウム含有量を測定したところ、アルミニウム含有量は44.4質量%であった。

40

【0156】

得られた固体状ポリアルミノキサン組成物の溶媒に対する溶解度を測定した。25℃におけるn-ヘキサンに対する溶解度は0.04モル%未満、トルエンに対する溶解度は0.05モル%未満であった。

50

【0157】

さらに粒度分布を測定した。体積基準のメジアン径 (D50) は 29.7 μm 、均一性指数は 0.236 であった。

次いで、十分に窒素置換した 100 mL の 3 口フラスコに攪拌棒を装着し、これに先の固体状ポリアルミノキサン組成物 0.505 g 及び脱水トルエン 20 mL を添加した。ここに、合成例 1 で得られた触媒 A を 26.9 mg 含むトルエン溶液 5.4 mL を加え、室温で 1 時間攪拌した。得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体を脱水トルエン 10 mL で 1 回、次いで脱水ヘキサン 10 mL で 3 回洗浄した。洗浄後の粉体を 2 時間減圧乾燥して 0.509 g の粉体からなる担持触媒を得た。これをミネラルオイルと混合して、担持触媒濃度が 9.95 wt % のスラリーを得た。

10

【0158】

[調製例 2]

使用する固体状ポリアルミノキサン組成物は公知の手法 (国際公開第 2014/123212 号) に基づいて調製した。具体的には、攪拌機付の 1 L ガラス製オートクレーブにトルエン 55 mL、アルベマール社製 20 wt % ポリメチルアルミノキサントルエン溶液 (Al 濃度 = 2.97 mmol/mL、192 mL、570.2 mmol) を加えた後、攪拌しながら 70 に昇温した。続いてベンズアルデヒド (9.10 g、85.8 mmol) のトルエン溶液 (24.5 mL) を 80 分かけて添加した。添加後 70 で 10 分間攪拌した後、1.0 / 分の昇温速度で 140 まで昇温し、140 で 4 時間反応させた。80 まで降温後、上澄み液 (125 mL) をデカンテーションで除去した。析出した固体状ポリアルミノキサンはトルエン (400 mL) を用いて 80 で 2 回洗浄した後、トルエンを加えて全量を 300 mL に調製して、固体状ポリアルミノキサン組成物のトルエンスラリーを得た。

20

【0159】

得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体を脱水ヘキサン 20 mL で 3 回洗浄した。洗浄後の粉体を 6 時間減圧乾燥して固体状ポリアルミノキサン組成物を得た。得られた固体状ポリアルミノキサン組成物中のアルミニウム含有量を測定したところ、アルミニウム含有量は 43.3 質量% であった。

【0160】

得られた固体状ポリアルミノキサン組成物の溶媒に対する溶解度を測定した。25 における n - ヘキサンに対する溶解度は 0.05 モル% 未満、トルエンに対する溶解度は 0.05 モル% 未満であった。

30

【0161】

さらに粒度分布を測定した。体積基準のメジアン径 (D50) は 22.7 μm 、均一性指数は 0.278 であった。

次いで、先の固体状ポリメチルアルミノキサン組成物のトルエンスラリー (Al 濃度 = 1.65 mmol/mL、2.45 mL、4.05 mmol) およびトルエン 16.5 mL を反応器に採取した。ここに、合成例 2 で得られた触媒 B を 10.0 mg 含むトルエン溶液 1.00 mL を加え、室温で 1 時間攪拌した。得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体を脱水トルエン 5 mL で 2 回、次いで脱水ヘキサン 5 mL で 2 回洗浄した。洗浄後の粉体を 2 時間減圧乾燥して 0.235 g の粉体からなる担持触媒を得た。これをミネラルオイルと混合して、担持触媒濃度が 5.00 wt % のスラリーを得た。

40

【0162】

[調製例 3]

先の調製例 2 で得られた固体状ポリメチルアルミノキサン組成物のトルエンスラリー (Al 濃度 = 1.65 mmol/mL、2.45 mL、4.05 mmol) およびトルエン 16.5 mL を反応器に採取した。ここに、合成例 3 で得られた触媒 C を 10.0 mg 含むトルエン溶液 1.00 mL を加え、室温で 1 時間攪拌した。得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体を脱水トルエン 5 mL で 2 回、次いで脱水ヘキサン 5 mL で 2 回洗浄した。洗浄後の粉体を 2 時間減圧乾燥して 0.244 g の粉体からなる担持

50

触媒を得た。これをミネラルオイルと混合して、担持触媒濃度が4.94wt%のスラリーを得た。

【0163】

[調製例4]

先の調製例2で得られた固体状ポリメチルアルミノキサン組成物のトルエンスラリー(Al濃度=1.65mmol/mL、2.45mL、4.05mmol)およびトルエン16.5mLを反応器に採取した。ここに、合成例4で得られた触媒Dを10.0mg含むトルエン溶液1.00mLを加え、室温で1時間攪拌した。得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体を脱水トルエン5mLで2回、次いで脱水ヘキサン5mLで2回洗浄した。洗浄後の粉体を2時間減圧乾燥して0.241gの粉体からなる担持触媒を得た。これをミネラルオイルと混合して、担持触媒濃度が4.99wt%のスラリーを得た。

10

【0164】

[調製例5]

使用する固体状ポリアルミノキサン組成物は公知の手法(国際公開第2014/123212号)に基づいて調製した。具体的には、攪拌機付の1Lガラス製オートクレーブにトルエン83mL、アルベマール社製20wt%ポリメチルアルミノキサントルエン溶液(Al濃度=3.01mmol/mL、167mL、502.7mmol)を加えた後、攪拌しながら70℃に昇温した。続いて2-フェニル-2-プロパノール(10.2g、75.3mmol)のトルエン溶液(21.5mL)を80分かけて添加した。添加後70℃で10分間攪拌した後、1.0℃/分の昇温速度で140℃まで昇温し、140℃で4時間反応させた。80℃まで降温後、上澄み液(125mL)をデカンテーションで除去した。析出した固体状ポリアルミノキサンはトルエン(400mL)を用いて80℃で2回洗浄した後、トルエンを加えて全量を300mLに調製して、固体状ポリアルミノキサン組成物のトルエンスラリーを得た。

20

【0165】

得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体を脱水ヘキサン20mLで3回洗浄した。洗浄後の粉体を6時間減圧乾燥して固体状ポリアルミノキサン組成物を得た。得られた固体状ポリアルミノキサン組成物中のアルミニウム含有量を測定したところ、アルミニウム含有量は44.3質量%であった。

30

【0166】

得られた固体状ポリアルミノキサン組成物の溶媒に対する溶解度を測定した。25℃におけるn-ヘキサンに対する溶解度は0.05mol%未満、トルエンに対する溶解度は0.05mol%未満であった。

【0167】

さらに粒度分布を測定した。体積基準のメジアン径(D50)は26.9μm、均一性指数は0.229であった。

次いで、先の固体状ポリメチルアルミノキサン組成物のトルエンスラリー(Al濃度=1.77mmol/mL、2.30mL、4.06mmol)およびトルエン16.7mLを反応器に採取した。ここに、合成例2で得られた触媒Bを10.0mg含むトルエン溶液1.00mLを加え、室温で1時間攪拌した。得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体を脱水トルエン5mLで2回、次いで脱水ヘキサン5mLで2回洗浄した。洗浄後の粉体を2時間減圧乾燥して0.227gの粉体からなる担持触媒を得た。これをミネラルオイルと混合して、担持触媒濃度が5.01wt%のスラリーを得た。

40

【0168】

[調製例6]

先の調製例5で得られた固体状ポリメチルアルミノキサン組成物のトルエンスラリー(Al濃度=1.77mmol/mL、2.30mL、4.06mmol)およびトルエン16.7mLを反応器に採取した。ここに、合成例3で得られた触媒Cを10.0mg含むトルエン溶液1.00mLを加え、室温で1時間攪拌した。得られたスラリーをフィル

50

ター濾過し、フィルター上の粉体を脱水トルエン 5 mL で 2 回、次いで脱水ヘキサン 5 mL で 2 回洗浄した。洗浄後の粉体を 2 時間減圧乾燥して 0.214 g の粉体からなる担持触媒を得た。これをミネラルオイルと混合して、担持触媒濃度が 4.99 wt % のスラリーを得た。

【0169】

[調製例 7]

先の調製例 1 で得られた固体状ポリメチルアルミノキサン組成物 0.4995 g およびトルエン 30 mL を反応器に採取した。ここに、合成例 5 で得られた触媒 E を 22.1 mg 含むトルエン溶液 3.0 mL を加え、35 で 1 時間攪拌した。得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体を脱水トルエン 10 mL で 2 回、次いで脱水ヘキサン 10 mL で 2 回洗浄した。洗浄後の粉体を 2 時間減圧乾燥して 0.458 g の粉体からなる担持触媒を得た。これをミネラルオイルと混合して、担持触媒濃度が 10.0 wt % のスラリーを得た。

10

【0170】

[比較調製例 1]

WO2014/050816 の [0253] に記載された方法で、シリカ担持メチルアルミノキサンを得た。シリカ担持メチルアルミノキサン中の Al 濃度は 18.0 質量%であった。

【0171】

十分に窒素置換した 100 mL の 3 口フラスコに攪拌棒を装着し、これにシリカ担持メチルアルミノキサン (Al = 18.0 質量%) 0.588 g を加えた。ここに室温で脱水トルエン 27.4 mL を加え、攪拌しながら合成例 1 で得られた触媒 A を 13.2 mg 含むトルエン溶液 2.64 mL を加え、1 時間攪拌した。得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体を脱水トルエン 10 mL で 1 回、次いで脱水ヘキサン 10 mL で 3 回洗浄した。洗浄後の粉体を 2 時間減圧乾燥して 0.4175 g の粉体からなる担持触媒を得た。これをミネラルオイルと混合して、担持触媒濃度が 9.98 wt % のスラリーを得た。

20

【0172】

[プロピレン重合]

[実施例 1]

十分に窒素置換した内容量 3.4 L の SUS 製オートクレーブに、調製例 1 で調製した担持触媒のスラリー 612 mg とトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (Al = 0.5 M) 1.5 mL との混合物を装入した。次いで液体プロピレン 750 g を装入し、十分に攪拌しながら 70 で 40 分間重合を行った。得られたポリマーは 80 で 10 時間、減圧乾燥を行った。結果を表 1 に示す。

30

【0173】

[比較例 1]

比較調製例 1 で調製した担持触媒のスラリーに替えて比較調製例 1 で調製した担持触媒のスラリー 1000 mg を使用したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0174】

[実施例 2]

十分に窒素置換した内容量 3.4 L の SUS 製オートクレーブに、調製例 2 で調製した担持触媒のスラリー 1052 mg とトリエチルアルミニウムのデカン溶液 (Al = 0.5 M) 1.5 mL との混合物を装入した。次いで液体プロピレン 600 g を装入し、十分に攪拌しながら 70 で 40 分間重合を行った。得られたポリマーは 80 で 10 時間、減圧乾燥を行った。結果を表 1 に示す。

40

【0175】

[実施例 3]

十分に窒素置換した内容量 3.4 L の SUS 製オートクレーブに、調製例 3 で調製した担持触媒のスラリー 1309 mg とトリエチルアルミニウムのデカン溶液 (Al = 0.5

50

M) 1.5 mLとの混合物を装入した。次いで液体プロピレン600gを装入し、十分に攪拌しながら70 で40分間重合を行った。得られたポリマーは80 で10時間、減圧乾燥を行った。結果を表1に示す。

【0176】

[実施例4]

十分に窒素置換した内容量3.4LのSUS製オートクレーブに、調製例4で調製した担持触媒のスラリー1571mgとトリエチルアルミニウムのデカン溶液(A1=0.5M)1.5mLとの混合物を装入した。次いで液体プロピレン600gを装入し、十分に攪拌しながら70 で40分間重合を行った。得られたポリマーは80 で10時間、減圧乾燥を行った。結果を表1に示す。

10

【0177】

[実施例5]

十分に窒素置換した内容量3.4LのSUS製オートクレーブに、調製例5で調製した担持触媒のスラリー727.8mgとトリエチルアルミニウムのデカン溶液(A1=0.5M)1.5mLとの混合物を装入した。次いで液体プロピレン600gを装入し、十分に攪拌しながら70 で40分間重合を行った。得られたポリマーは80 で10時間、減圧乾燥を行った。結果を表1に示す。

【0178】

[実施例6]

十分に窒素置換した内容量3.4LのSUS製オートクレーブに、調製例6で調製した担持触媒のスラリー1913mgとトリエチルアルミニウムのデカン溶液(A1=0.5M)1.5mLとの混合物を装入した。次いで液体プロピレン600gを装入し、十分に攪拌しながら70 で40分間重合を行った。得られたポリマーは80 で10時間、減圧乾燥を行った。結果を表1に示す。

20

【0179】

[実施例7]

十分に窒素置換した内容量3.4LのSUS製オートクレーブに、調製例7で調製した担持触媒のスラリー165mgとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(A1=0.5M)1.5mLとの混合物を装入した。次いで液体プロピレン600gを装入し、十分に攪拌しながら70 で40分間重合を行った。得られたポリマーは80 で10時間、減圧乾燥を行った。結果を表1に示す。

30

【0180】

【表1】

表1

	触媒種	担体種	担体中のAl含量 質量%	担持触媒のスラリー			収量 g	触媒活性 g/g-cat.	[η] dl/g
				スラリー量 g	スラリー濃度 wt%	触媒量 mg			
実施例1	触媒A	固体状ポリアルミノキサン	44.4	0.612	9.95	60.9	20.4	334	4.10
比較例1	触媒A	シリカ担持メチルアルミノキサン	18	1.000	9.98	99.8	29.9	300	3.92
実施例2	触媒B	固体状ポリアルミノキサン	43.3	1.052	5.00	52.6	190	3613	4.04
実施例3	触媒C	固体状ポリアルミノキサン	43.3	1.309	4.94	64.6	36.5	564	3.81
実施例4	触媒D	固体状ポリアルミノキサン	43.3	1.571	4.99	78.4	78.3	998	2.81
実施例5	触媒B	固体状ポリアルミノキサン	44.3	0.728	5.01	36.5	149	4087	4.05
実施例6	触媒C	固体状ポリアルミノキサン	44.3	1.913	4.99	95.5	103	1073	3.46
実施例7	触媒E	固体状ポリアルミノキサン	44.4	0.165	10.0	16.5	270	16370	6.84

40

【0181】

遷移金属化合物(A)として触媒Aを、担体として担体(B)(アルミニウム含量が36%以上の固体状ポリアルミノキサン組成物(B))を用いた実施例1は、遷移金属化合物(A)として同じ触媒Aを用いたものの担体としてシリカ担体を用いた比較例1に比べて、得られたポリマーの[η]が大きいことがわかる。これら実施例1と比較例1との対比、および「発明を実施するための態様」の中で説明した、担体(B)(固体状ポリアルミノキサン組成物(B))の使用に基づく高分子量化の効果発現の推定メカニズムによれば、遷移金属化合物(A)として触媒B、触媒C、触媒Dまたは触媒Eが用いられた実施

50

例 2 ~ 7 において担体を前記担体 (B) からシリカ担体等に変更した場合には、得られるポリマーの [] は小さくなると推定される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AA03P CA01 DA09 FA10 FA18 GB05
4J128 AA01 AB00 AC28 AD06 AD08 AD11 AD13 BA01A BA01B BB01A
BB01B BC15B BC25A CB25A CB52A CB53A EA01 EB04 EC01 FA01
GA04 GB07