

## 明 細 書

発明の名称：

プロピレン系ブロック共重合体およびその製造方法ならびにオレフィン重合用固体状チタン触媒成分

### 技術分野

[0001] 本発明は、プロピレン系ブロック共重合体およびその製造方法ならびにオレフィン重合用固体状チタン触媒成分に関する。

### 背景技術

[0002] プロピレン系樹脂は、日用雑貨、台所用品、包装用フィルム、家電製品、機械部品、電気部品、自動車部品など、種々の分野で利用されている。

[0003] また、用途に応じて、プロピレン系重合体にゴム成分、非晶性または低結晶性エチレン・プロピレン共重合体（EPR）、および非晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などを直接重合させて耐衝撃性などを向上させたプロピレン系ブロック共重合体が用いられることがある。しかし、プロピレン系ブロック共重合体は、重合器の内壁に付着したり、保管時に重合体同士が付着したりしやすいことが知られている。

[0004] そこで、たとえば特許文献1などには、プロピレン系重合体に上記ゴム成分を重合させる際に、流動改質剤をフィードするなどして、プロピレン系ブロック共重合体の流動性を高める方法が報告されている。

[0005] また、特許文献2には、プロピレン系ブロック重合体を製造する固体状チタン触媒成分の形状を制御することで、多量のゴム成分を導入する方法が示唆されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2017-132870号公報

特許文献2：特開2002-356507号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、特許文献1に記載の方法によってプロピレン系ブロック共重合体を製造しても、重合器の内壁への付着を十分に抑制することはできていなかった。
- [0008] また、特許文献2には、高いゴム含有量でありながらも流動性に優れたプロピレン系ブロック共重合体を得られるとの開示があるが、実施例に開示されている高いゴム含量のプロピレン系ブロック共重合体のゴム成分は、実験データから計算した結果、エチレン単位の含有率が比較的低い（比較的硬く、流動しにくい）ゴム成分であることが示唆された。
- [0009] 本発明は、上記従来技術の課題に鑑みなされたものであり、重合器の内壁への付着を十分に抑制することができるプロピレン系ブロック共重合体、当該プロピレン系ブロック共重合体の製造方法、および当該プロピレン系ブロック共重合体を製造するための固体状チタン触媒成分を提供することをその目的とする。好ましくは前記のプロピレン系ブロック共重合体は、エチレン単位の含有率が比較的高い、流動しやすいゴム成分であっても、重合器の内壁への付着を十分に制御できるプロピレン系ブロック共重合体である。

### 課題を解決するための手段

- [0010] [1] 常温の100gの共重合体を、内径11.9mmのステンレス鋼製ロートを用いて落下させたときの落下秒数X（秒）と、
- 10kgの荷重下、80℃で24時間保持した後の100gの共重合体を、内径11.9mmのロートを用いて落下させたときの落下秒数Y（秒）と、
- から以下の式により算出される流動性の評価値が、40%以下である、
- $$\text{流動性の評価値 (\%)} = \{ (Y/X) - 1 \} \times 100$$
- プロピレン系ブロック共重合体。
- [2] 23℃のn-デカンに可溶な成分(Dsol)と23℃のn-デカンに難溶な成分(Dinsol)との合計100質量%に対する、Dsolの含有量が、30質量%以上40質量%以下である、[1]に記載のプロピレン系ブロック共重合体。

〔3〕前記D s o lにおけるエチレン単位の含有率が36.0モル%以上である、〔2〕に記載のプロピレン系ブロック共重合体。

〔4〕式（Ⅰ）で表される第1細孔分布指数が2以上であるマグネシウム化合物（ⅠⅠ-0）を含む固体状化合物（S）と、

$$\text{第1細孔分布指数} = x / y \quad \cdots (Ⅰ)$$

（式（Ⅰ）中、 $x$ は水銀ポロシメーターで測定した細孔径0.001～0.1  $\mu\text{m}$ の累積細孔容積、 $y$ は水銀ポロシメーターで測定した0.1～1.0  $\mu\text{m}$ の累積細孔容積である。）

式（ⅠⅤ）で表されるチタン化合物と、



（式（ⅠⅤ）中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、 $g$ は $0 \leq g \leq 4$ を満たす整数である。）

電子供与体と、

を接触させて製造される固体状チタン触媒成分（i）の存在下において、プロピレンおよび任意に他の $\alpha$ -オレフィンを重合させて結晶性プロピレン系（共）重合体を作製する第1重合工程と、

上記第1重合工程で作製された結晶性プロピレン系（共）重合体と、ゴム成分、非晶性または低結晶性エチレン・プロピレン共重合体（EPR）、および非晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる群から選択される1の重合体の原料とを重合させる第2重合工程と、

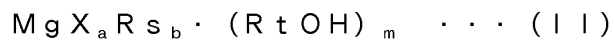
を有する、

プロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

〔5〕前記第1重合工程および前記第2重合工程は、いずれも、水素の存在下で重合を行わせる工程である、〔4〕に記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

〔6〕前記マグネシウム化合物（ⅠⅠ-0）が、下記の（ⅠⅠ）式で規定される固体状錯体化合物であり、式（ⅠⅠ）において $a$ が0の場合、式（ⅠⅤ）において $g$ は4ではない、〔4〕または〔5〕に記載のプロピレン系ブ

ロック共重合体の製造方法。



(式 (I I) 中、X はハロゲン原子であり、R<sub>s</sub> はヘテロ原子含有炭化水素基であり、R<sub>t</sub> はヘテロ原子を含んでもよい炭素水素基であり、m は  $2 \leq m \leq 3$  を満たす実数であり、a は  $0 \leq a \leq 2$  を満たす整数であり、b は  $0 \leq b \leq 2$  を満たす整数であり、a と b の和は 2 である。)

[7] 式 (I) で表される第 1 細孔分布指数が 2 以上であるマグネシウム化合物 (I I - 0) を含む固体状化合物 (S) と、

$$\text{第 1 細孔分布指数} = x / y \cdots (I)$$

(式 (I) 中、x は水銀ポロシメーターで測定した細孔径  $0.001 \sim 0.1 \mu m$  の累積細孔容積、y は水銀ポロシメーターで測定した  $0.1 \sim 1.0 \mu m$  の累積細孔容積である。)

式 (I V) で表されるチタン化合物と、



(式 (I V) 中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、g は  $0 \leq g \leq 4$  を満たす整数である。)

電子供与体と、

を接触させて製造される固体状チタン触媒成分。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、重合器の内壁への付着を十分に抑制することができるプロピレン系ブロック共重合体、および当該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。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1] 図 1 は、本発明のプロピレン系ブロック共重合体について流動性の評価値を得るために使用するロートを示す模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0013] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体は、常温の  $100 g$  の共重合体を、内径  $11.9 mm$  のステンレス鋼製ロートを用いて落下させたときの

落下秒数 $X$ （秒）と、

10kgの荷重下、80℃で24時間保持した後の100gの共重合体を、内径11.9mmのロートを用いて落下させたときの落下秒数 $Y$ （秒）と、から以下の式により算出される流動性の評価値が、40%以下である。

$$\text{流動性の評価値 (\%)} = \{ (Y/X) - 1 \} \times 100$$

[0014] 具体的には、上記ロートは、図1に示す形状を有するロートである。このロートは、JIS K 6720（1998年）の付属書図2に記載された「かさ比重測定装置」と同様の形状を有し、ただし、最上部の径（図1に示す $a$ の長さ）が94.9mm、円錐台状部の高さ（図1に示す $b$ の長さ）が114mm、粒子落下部分の内径（図1に示す $c$ の長さ）が11.9mmの、円錐台形をしたロートである。なお、円錐台形の斜面の傾き（図1に示す $d$ の角度）は、20°である。

[0015] 上記プロピレン系ブロック共重合体は、金属、特にステンレス鋼製の重合器や流路などを流動するとき、重合器の内壁や流路壁などに付着しにくい特性を有する。

[0016] 1. プロピレン系ブロック共重合体

上記プロピレン系ブロック共重合体は、プロピレン系重合体にゴム成分、非晶性または低結晶性エチレン・プロピレン共重合体（EPR）、および非晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などを直接重合させてなる共重合体である。本願のプロピレン系ブロック共重合体は、好ましくは、粒子形状であり、さらに好ましくは後述する重合時に形成されるプロピレン系ブロック共重合体粒子である。

[0017] 上記プロピレン系ブロック共重合体は、プロピレン由来の構造単位を含むブロック共重合体であれば特に制限されないが、剛性、耐衝撃性および成形加工性にバランスよく優れ、外観が良好な成形体を容易に得ることができる等の点から、ゴム成分を含む共重合体であることが好ましく、23℃の $n$ -デカンに可溶な成分（以下「Dsol成分」ともいう。）と、23℃の $n$ -デカンに難溶な成分（以下「Dinsol」ともいう。）とを有する共重合

体であることがより好ましい。

- [0018] なお、D s o l 成分は、プロピレン系ブロック共重合体を150℃のn-デカン中で2時間加熱溶解させた後、23℃まで降温後にn-デカン溶液側に溶解している成分のことをいい、プロピレン系ブロック共重合体におけるこれ以外の成分がD i n s o l 成分である。
- [0019] 上記D s o l 成分は、上記ゴム成分が主成分となる成分とすることができ、プロピレンと、エチレンおよび炭素数4以上20以下の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上の $\alpha$ -オレフィンと、の共重合体ゴム成分が主成分となる成分であることが好ましい。より具体的には、上記D s o l 成分のゴム成分量は、50質量%より多く、80質量%以上100質量%以下であることが好ましく、90質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。
- [0020] 上記炭素数4以上20以下の $\alpha$ -オレフィンの例には、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、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、および1-エイコセンなどが含まれる。共重合される $\alpha$ -オレフィンは、エチレンまたは炭素数4以上10以下の $\alpha$ -オレフィンから選択される $\alpha$ -オレフィンであることが好ましく、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、および1-デセンから選択される $\alpha$ -オレフィンであることがより好ましい。
- [0021] 上記D s o l 成分に含まれるエチレンおよび炭素数4以上20以下の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上の $\alpha$ -オレフィン由来の構造単位量は、後述する結晶性プロピレン系（共）重合体成分や、デカン不溶成分（D i n s o l 成分）に含まれるエチレンまたは炭素数4以上20以下の $\alpha$ -オレフィン由来の構造単位量よりも多く、通常上記共重合体ゴムの25mol%以上である。
- [0022] 特に、エチレン単位を含むD s o l 成分は、ガラス転移温度が低くなる傾向があるので、上記D s o l 成分は、エチレン単位を多く含むが好ましい。上記D s o l 成分中の好ましいエチレン単位の含有率の下限値は30モル%

、より好ましくは36.0モル%、さらに好ましくは40モル%である。一方、好ましい上限値は70モル%、より好ましくは65モル%、さらに好ましくは60モル%である。

[0023] エチレン単位の含有率が比較的高くなると、ゴム成分のガラス転移温度が低下し、結晶性も低下するので、ゴム成分が柔らかく、特に高温で流動しやすくなる傾向がある。本発明においては、このような流動しやすいゴム成分を多く含むプロピレン系ブロック共重合体であっても、後述する重合器やサイロ内での重合体の付着が起こりにくいので、生産性に優れると考えられる。

[0024] プロピレン系ブロック共重合体中のD s o l成分の含有量は、剛性および耐衝撃性にバランスよく優れる成形体を容易に得るなどの観点から、D s o l成分とD i n s o l成分との合計100質量%に対し、5質量%以上50質量%以下であることが好ましく、10質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、25質量%以上50質量%以下であることがさらに好ましく、30質量%以上40質量%以下であることが特に好ましい。

[0025] D s o l成分の極限粘度 $[\eta]$ は、耐衝撃性、高流動性、高熔融弾性にバランス良く優れる組成物を容易に得、かつ、外観が良好な成形体を容易に得るなどの点から、 $1.5\text{ dl/g}$ 以上 $10.0\text{ dl/g}$ 以下であることが好ましく、 $2.0\text{ dl/g}$ 以上 $7.0\text{ dl/g}$ 以下であることがより好ましい。

[0026] 上記 $[\eta]$ は、 $20\text{ mg}$ のプロピレン系ブロック共重合体を $15\text{ ml}$ のデカリンに溶解し、 $135^\circ\text{C}$ のオイルバス中で比粘度 $\eta_{sp}$ を測定し、このデカリン溶液に $5\text{ ml}$ のデカリン溶媒を追加して希釈後、同様にして比粘度 $\eta_{sp}$ を測定するという操作をさらに3回繰り返して得られる、濃度と比粘度との関係を示す関係式において、濃度(C)を0に外挿した時の $\eta_{sp}/C$ の値とすることができる。

[0027] 上記D i n s o l成分は、結晶性プロピレン系(共)重合体成分を主成分とする成分である。より具体的には、上記D i n s o l成分中の結晶性プロ

ピレン系（共）重合体成分量は、50質量%より多く、80質量%以上100質量%以下であることが好ましく、90質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。

[0028] 上記結晶性プロピレン系（共）重合体成分は、結晶性プロピレン単体重合体、または、プロピレンと、エチレンおよび炭素数4以上20以下の $\alpha$ -オレフィンからなる $\alpha$ -オレフィンのうち1種以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。ただし、上記 $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位の量は、上記結晶性プロピレン系（共）重合体成分の1.5mol%以下である。

[0029] プロピレン系ブロック共重合体中のDinsol成分の含有量は、剛性および耐衝撃性にバランスよく優れる成形体を容易に得ることができる等の点から、Dsol成分とDinsol成分との合計100質量%に対し、50質量%以上95質量%以下であることが好ましく、50質量%以上90質量%以下であることがより好ましく、50質量%以上75質量%以下であることがさらに好ましく、60質量%以上70質量%以下であることが特に好ましい。

[0030] 上記炭素数4以上20以下の $\alpha$ -オレフィンの例には、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、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、および1-エイコセンなどが含まれる。共重合される $\alpha$ -オレフィンは、エチレンまたは炭素数4以上10以下の $\alpha$ -オレフィンから選択される $\alpha$ -オレフィンであることが好ましく、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、および1-デセンから選択される $\alpha$ -オレフィンであることがより好ましい。

[0031] 上記プロピレン系ブロック共重合体の、230℃、2.16kg荷重で測定したメルトフローレート（MFR）は、5g/10分以上300g/10分以下とすることができ、5g/10分以上200g/10分以下であることが好ましい。

[0032] MFRが上記範囲にあると、上記プロピレン系ブロック共重合体は流動性

に優れるため、射出成形を容易に行うことができる組成物が上記プロピレン系ブロック共重合体から得られる。また、当該組成物からは、耐衝撃性により優れ、自動車部品等に好適に用いることができる成形体を容易に得ることができる。

[0033] 上記組成物の全質量に対する上記プロピレン系ブロック共重合体の含有量は、剛性と耐衝撃性とのバランスにより優れる成形体を容易に得る観点から、58質量%以上90質量%以下であることが好ましく、60質量%以上90質量%以下であることがより好ましい。

[0034] なお、上記組成物は、上記プロピレン系ブロック共重合体以外の樹脂、耐光安定剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、酸化防止剤、脂肪酸金属塩、軟化剤、分散剤、充填剤、着色剤、顔料、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、天然油、合成油、ワックスなどのその他の成分を含んでもよい。

[0035] 2. プロピレン系ブロック共重合体の製造

上記プロピレン系ブロック重合体は、はじめに上記D i n s o l成分を構成する成分、特に上記結晶性プロピレン系（共）重合体を合成し、続けて、上記D s o l成分を構成する成分、特に上記ゴム成分を、上記D i n s o l成分を構成する成分に重合させることで得られる。このとき、以下の固体状化合物（S）を出発材料として製造される固体状チタン触媒成分（i）を触媒として上記D i n s o l成分を構成する成分の合成および上記D s o l成分を構成する成分の重合を行うことで、上述した流動性の評価値を40以下とすることができる。上記の固体状化合物は、後述するような固体状化合物であることが好ましい。

[0036] 2-1. 固体状チタン触媒成分（i）の製造

上記固体状チタン触媒成分（i）は、下記式（I）で表される第1細孔分布指数が2以上である固体状化合物（S）と、チタン化合物と、を接触させて、製造することができる。このとき、得られる重合体の分子量を大きくしたり、分子量分布を制御しやすくしたりする観点から、さらに電子供与体を

接触させて、固体状チタン触媒成分（i）に電子供与体を含ませてもよい。

[0037] 第1細孔分布指数 =  $x/y$  . . . (1)

[0038] 式（1）中、 $x$ は水銀ポロシメーターで測定した細孔径0.001～0.1  $\mu\text{m}$ の累積細孔容積、 $y$ は水銀ポロシメーターで測定した0.1～1.0  $\mu\text{m}$ の累積細孔容積である。

[0039] 上記の第1細孔分布指数の好ましい下限値は、2.0であり、より好ましくは2.1であり、さらに好ましくは2.2である。一方、上限値は特に限定されないが、好ましくは1.2であり、よりに好ましくは1.0であり、さらに好ましくは0.8であり、特に好ましくは0.7である。

[0040] 上記の式（1）は、相対的に小さな細孔径すなわち、0.001～0.1  $\mu\text{m}$ の細孔が、相対的に大きな細孔径すなわち0.1～1.0  $\mu\text{m}$ の細孔よりも相当量多いことを示唆するパラメーターである。もしくは、相対的に小さく、且つ、深い形状の細孔が多い傾向を示唆するパラメーターと考えることもできる。

[0041] また、固体状化合物（S）において、下記式（1'）で表される第2細孔分布指数は、0.5を超える値であることが好ましい。第2細孔分布指数は、より好ましくは0.56以上であり、さらに好ましくは0.58以上であり、特に好ましくは0.60以上であり、殊に好ましくは0.62以上である。上限値は、勿論1である。より好ましくは0.745である。

[0042] 第2細孔分布指数 =  $x_{\alpha}/x_{\beta}$  . . . (1')

[0043] 式（1'）中、 $x_{\alpha}$ は水銀ポロシメーターで測定した細孔径0.01～0.1  $\mu\text{m}$ の累積細孔容積、 $x_{\beta}$ は水銀ポロシメーターで測定した0.001～1.0  $\mu\text{m}$ の累積細孔容積である。

[0044] 第2細孔分布指数は、本発明の触媒では、0.01～0.1  $\mu\text{m}$ の細孔が、その容積ベースでメインの存在であることを示している。本発明の特徴である優れた粒子流動性には、この細孔径の存在に大きく影響されるであることが容易に推察できる。

[0045] なお、本発明にかかる固体状化合物の細孔径0.001～1.0  $\mu\text{m}$ の細

孔容積は、本発明の目的の範囲内であれば、特に限定されるものではない。好ましくは、 $50\text{ mm}^3/\text{g}$ 以上、 $1500\text{ mm}^3/\text{g}$ 以下である。より好ましい下限値は $80\text{ mm}^3/\text{g}$ 、さらに好ましくは $100\text{ mm}^3/\text{g}$ 、特に好ましくは $120\text{ mm}^3/\text{g}$ である。一方、より好ましい上限値は $1000\text{ mm}^3/\text{g}$ 、さらに好ましくは $800\text{ mm}^3/\text{g}$ 、特に好ましくは $500\text{ mm}^3/\text{g}$ である。

このような細孔容積の範囲内であれば、前記のブロッキング性の抑制などの好ましい効果が表れやすい傾向がある。

[0046] 本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、例えば重合器やサイロの内壁への融着が起こり難い特徴を有するが、それを実現するためには、上記の式(1)の規定が重要と本発明者らは考えている。その機構は現時点では定かでないが、以下のような推測が可能であろう。

[0047] 原料である固体状化合物の形状は、固体状チタン触媒成分(i)にも引き継がれる傾向があると言われている。そのため、このような規定を満たす形状の固体状化合物(S)は、相対的に小さな特定のサイズの細孔径の割合が多いため、おそらくその表面積の広さに基づく表面の摩擦抵抗によって、ゴム成分の表面へのブリードが起こり難い可能性があるかと本発明者らは考えている。

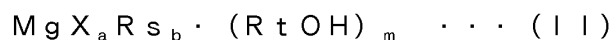
[0048] 一方、余りに細孔径が小さすぎると、例えば火山が爆発する様なゴム成分の表面への拡散が起こりやすいのではないかと考えられる。また、細孔径が大きすぎると、他の細孔と内部で貫通してしまい、ゴム成分がかえって表面に染み出しやすい可能性も考えられる。

[0049] このため、本発明者らは、特定の細孔径の範囲の細孔の割合が高いことが、本発明の効果を発現する重要な要件であると考えている。

[0050] 2-1-1. 固体状化合物(S)

固体状化合物(S)は、マグネシウム化合物(II-O)を含む態様であることを特徴とする。好ましいマグネシウム化合物は後述する原料錯体に用いられるマグネシウム化合物である。

[0051] 好ましい固体状化合物 (S) は、式 (11) で表される組成を有する固体状化合物の構造を有する。

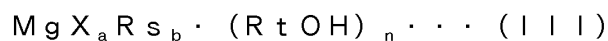


[0052] 式 (11) 中、X はハロゲン原子であり、R<sub>s</sub> はヘテロ原子含有炭化水素基であり、R<sub>t</sub> はヘテロ原子を含んでもよい炭素水素基であり、m は 2、0 ≤ m ≤ 3、3 を満たす実数であり、a は 0 ≤ a ≤ 2 を満たす整数であり、b は 0 ≤ b ≤ 2 を満たす整数であり、a と b の和は 2 である。

[0053] 式 (11) における R<sub>s</sub> は、アルコキシ基、アリーロキシ基およびカルボキシレート基などとしてすることができる。

[0054] 式 (11) における R<sub>t</sub>OH で表される構造は、R<sub>t</sub>OH で表されるアルコールに由来する構造である。上記アルコールの例には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、およびドデカノールなどを含む脂肪族アルコール、シクロヘキサノール、およびメチルシクロヘキサノールなどを含む脂環族アルコール、ベンジルアルコール、およびメチルベンジルアルコールなどを含む芳香族アルコール、ならびに、n-ブチルセルソルブなどを含むアルコキシ基を有する脂肪族アルコールなどが含まれる。

[0055] 式 (11) で表される固体状化合物 (S) は、例えば、式 (111) で表される錯体（原料錯体という場合がある）と、炭化水素溶媒と、を含むスラリー状の液体に、液温 25℃ 以上 80℃ 以下で不活性ガスを連続的に接触させることで、製造することができる。



[0056] 式 (111) 中、X、R<sub>s</sub> および R<sub>t</sub> は式 (11) における X、R<sub>s</sub> および R<sub>t</sub> と同一であり、n は 0.45 ≤ m/n ≤ 0.99 を満たす実数である。

[0057] 上記原料錯体は、塩化マグネシウム、および臭化マグネシウムなどを含む

ハロゲン化マグネシウム、メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、およびフェノキシ塩化マグネシウムなどを含むアルコキシマグネシウムハライド、エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、および2-エチルヘキソキシマグネシウムなどを含むアルコキシマグネシウム、フェノキシマグネシウムなどを含むアリーロキシマグネシウム、ならびに、ステアリン酸マグネシウムなどを含むマグネシウムのカルボン酸塩などのマグネシウム化合物と、上述した $R-OH$ で表されるアルコール、特に上記マグネシウム化合物を溶解させるアルコールと、を公知の方法で接触させて、製造することができる。

[0058] 上記原料錯体および炭化水素溶媒を含むスラリー状の液体に、液温 $25^{\circ}\text{C}$ 以上 $80^{\circ}\text{C}$ 以下で不活性ガスを連続的に接触させることで、原料錯体からアルコール成分( $R-OH$ )を穏やかに除去して、固体状化合物(S)が製造される。

[0059] 上記不活性ガスは、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどを含む希ガス、メタン、エタン、およびプロパンなどを含む炭化水素ガス、ならびに、窒素などの、チタン化合物や有機金属化合物と実質的に反応しないガスであればよい。

[0060] 上記スラリー状の液体のスラリー濃度は特に制限はないが、流動性や固体状化合物(S)の保護的な機能を考慮すると、 $10\text{ g/L}$ 以上 $200\text{ g/L}$ 以下であることが好ましく、 $30\text{ g/L}$ 以上 $150\text{ g/L}$ 以下であることがより好ましい。

[0061] 上記スラリー状の液体の、上記接触時の液温は、不活性ガスによるアルコールの除去効率を高める観点から $25^{\circ}\text{C}$ 以上とし、固体状化合物(S)の変質を抑制する観点から $80^{\circ}\text{C}$ とする。上記観点からは、上記接触時の液温は、 $25^{\circ}\text{C}$ 以上 $80^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $40^{\circ}\text{C}$ 以上 $70^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましい。

[0062] 上記不活性ガスの供給速度は、 $1\text{ L}$ の上記スラリー状の液体あたり、 $5\text{ NL/hr}$ 以上 $300\text{ NL/hr}$ 以下であることが好ましく、 $5\text{ NL/hr}$ 以

上40NL/hr以下であることがよりに好ましく、5NL/hr以上30NL/hr以下であることがさらに好ましく、5NL/hr以上25NL/hr以下であることが特に好ましく、7NL/hr以上20NL/hr以下であることが殊に好ましい。上記供給速度が5NL/hr以上であると、不活性ガスによるアルコールの除去効率を十分に高めることができる。

[0063] 上記不活性ガスの供給時間は、1時間以上60時間以下であることが好ましく、3時間以上40時間以下であることがより好ましく、3時間以上36時間以下であることがさらに好ましく、3時間以上20時間以下であることが特に好ましく、5時間以上15時間以下であることが殊に好ましい。上記供給速度が1時間以上であると、不活性ガスによるアルコールの除去効率を十分に高めることができる。

[0064] 上記の不活性ガスの供給時に、系内を攪拌翼などで攪拌するなどの方法で、系内を均質化することもできる。不活性ガスの供給方法や供給位置の工夫によっては、不活性ガスによって、系内を攪拌に類似するような均質な状態を形成することもできる。例えば、不活性ガスの噴き出し口を系内下部に設置することや、不活性ガスの噴き出し口を系内に多数配置する方法が挙げられる。

[0065] 上記スラリー濃度、接触時の液温、不活性ガスの供給速度、および不活性ガスの供給時間を適切に調整することで、式(1)で表される第1細孔分布指数が2以上である固体状化合物(S)を製造することができる。

[0066] 上記の方法は、炭化水素化合物を用いた液相環境での反応となるため、温度やアルコールの除去を担うと考えられる不活性ガスの使用量などを比較的精密に制御することが可能であるので、前記の(1)式を満たすような高度に制御された構造の固体状化合物(S)を形成するうえで有効な方法である。

[0067] 上記の方法以外に、気相でのアルコールの除去方法も用いることが出来る。形状の制御し易さと言う観点では、前記の液相環境での調製方法が好ましい。

## [0068] 2-1-2. チタン化合物

固体状化合物 (S) と接触させて、上記固体状チタン触媒成分 (i) を製造するための、チタン化合物は、式 (IV) で表される組成を有する。



[0069] 式 (IV) 中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、g は  $0 \leq g \leq 4$  を満たす整数 (式 (I) において a が 0 の場合、g = 4 を除く) である。

[0070] 式 (IV) における R の例には、メチル基、エチル基、プロピル基、およびブチル基などが含まれる。

[0071] 式 (IV) で表されるチタン化合物の例には、 $\text{TiCl}_4$ 、および  $\text{TiBr}_4$  などを含むテトラハロゲン化チタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、および  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$  などを含むトリハロゲン化アルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、および  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  などを含むジハロゲン化アルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、および  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$  などを含むモノハロゲン化アルコキシチタン、ならびに、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、および  $\text{Ti}(\text{O}-2\text{-エチルヘキシル})_4$  などを含むテトラアルコキシチタンなどが含まれる。これらのうち、テトラハロゲン化チタンが好ましく、四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) がより好ましい。

## [0072] 2-1-3. 電子供与体

上記電子供与体は、芳香族カルボン酸エステル、脂環族カルボン酸エステルおよびポリエーテル化合物などとすることができる。

[0073] 特に、上記電子供与体は、式 (V) または式 (VI) で表される脂環式多価カルボン酸エステルおよびポリエーテル化合物などが好ましい。



[0074] 式 (V) および式 (VI) 中、 $\text{R}^d$  は炭素原子数 5 以上 20 以下の脂環族炭

化水素であり、R<sup>e</sup>は炭素原子数6以上15以下の炭化水素基であり、pは2または3の整数である。

[0075] 式(V)で示される脂環式多価カルボン酸エステルの例には、シクロヘキシル-1, 2-ジヘキサノエート、シクロヘキシル-1, 2-ジオクタノエート、シクロヘキシル-1, 2-ジデカノエート、シクロヘキシル-1, 2-ジドデカノエート、シクロヘキシル-1, 2-ジヘプタノエート、3, 6-ジメチルシクロヘキシル-1, 2-ジオクタネート、3, 6-ジメチルシクロヘキシル-1, 2-デセネート、3, 6-ジメチルシクロヘキシル-1, 2-ドデセネート、3-メチル-6-プロピルシクロヘキシル-1, 2-ジオクタネート、3-メチル-6-プロピルシクロヘキシル-1, 2-ジデセネート、および3-メチル-6-プロピルシクロヘキシル-1, 2-ジドデセネートなどが含まれる。

[0076] 式(VI)で示される脂環式多価カルボン酸エステルの例には、3, 6-ジメチルシクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジオクチル、3, 6-ジメチルシクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジデシル、3-メチル-6-エチルシクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジオクチル、3-メチル-6-エチルシクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジデシル、3-メチル-6-n-プロピルシクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジオクチル、3-メチル-6-n-プロピルシクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジデシル、3, 6-ジエチルシクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジオクチル、および3, 6-ジエチルシクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジドデシルなどを含む、環状骨格が炭化水素基などで置換された脂環式多価カルボン酸エステル、ならびに、シクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジ-n-ヘキシル、シクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジヘプチル、シクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジオクチル、シクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジデシル、およびシクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸ジドデシルなどを含む、環状骨格がカルボン酸エステル以外の置換基を有さない脂環式多価カルボン酸エステルなどが含まれる。

[0077] 上記ポリエーテル化合物は、芳香族カルボン酸エステルまたは複数の炭素原子を介して両側に配置された2個以上のエーテル結合を有する化合物である。上記ポリエーテル化合物の例には、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、および2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル) 1, 3-ジメトキシプロパンなどの1, 3-ジエーテル類などが含まれる。

[0078] 2-1-4. 固体状化合物(S)とチタン化合物と電子供与体との接触  
固体状化合物(S)と、式(IV)で表されるチタン化合物と、任意に上記電子供与体とを接触させることにより、上記固体状チタン触媒成分(i)を製造することができる。

[0079] これらの成分を接触させるとき、脂肪族カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、アミン、シラン化合物、および磷酸エステルなどの電子供与体をさらに接触させることで、固体状チタン触媒成分(i)の高い触媒活性を維持させたまま、得られるプロピレン系ブロック共重合体の立体規則性を高めることができる。

[0080] 上記接触は、たとえば下記(P-1)～(P-3)などの公知の方法で行うことができる。

(P-1) 固体状化合物(S)のスラリーと、液状の上記チタン化合物と、好ましくは1種以上の上述した電子供与体とを、不活性化炭化水素溶媒の共存下で、懸濁状態で接触させる

(P-2) 固体状化合物(S)のスラリーと、液状の上記チタン化合物と、好ましくは1種以上の上述した電子供与体とを、複数回に分けて接触させる

(P-3) 固体状化合物(S)のスラリーと、液状の上記チタン化合物と、好ましくは1種以上の上述した電子供与体とを、不活性化炭化水素溶媒の共存下で、懸濁状態で、複数回にわけて接触させる

## [0081] 2-2. プロピレン系ブロック共重合体の製造

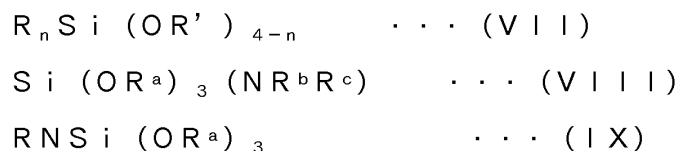
上述したプロピレン系ブロック共重合体は、上記固体状チタン触媒成分 (i)、好ましくは上記オレフィン重合用触媒、の存在下で、プロピレンおよび任意に他の $\alpha$ -オレフィンを重合させて、結晶性プロピレン系(共)重合体を作製する第1重合工程、および、上記第1重合工程で作製された結晶性プロピレン系(共)重合体と、ゴム成分、非晶性または低結晶性エチレン・プロピレン共重合体(EPR)、および非晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の原料とを重合させる第2重合工程、を経て製造することができる。

[0082] 上記第1重合工程および第2重合工程は、いずれも、バルク重合法、溶解重合法および懸濁重合法などを含む液相重合法、ならびに気相重合法のいずれの重合法により行ってもよい。

[0083] 上記第1重合工程および第2重合工程において、上記固体状チタン触媒成分(i)に、第1族元素、第2族元素および第13族元素からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含む有機金属化合物(ii)をさらに接触させて、オレフィン重合用触媒としてもよい。その際、電子供与体(iii)をさらに接触させてもよい。

[0084] 上記有機金属化合物(ii)の例には、有機アルミニウム化合物などの第13族元素を含む化合物、第1族元素とアルミニウムとの錯アルキル化物、および第2族元素を含む有機金属化合物などが含まれる。

[0085] 電子供与体(iii)の例には、式(VII)で表される有機ケイ素化合物、式(VIII)で表されるシラン化合物、および式(IX)で表される化合物などが含まれる。



[0086] 式(VII)中、RおよびR'は炭化水素基であり、nは $0 < n < 4$ の整数である。

[0087] 式(VIII)中、R<sup>a</sup>は炭素原子数1以上6以下の炭化水素基であり、R

<sup>b</sup>は炭素原子数 1 以上 12 以下の炭化水素基または水素であり、<sup>c</sup>R は炭素原子 1 以上 12 以下の炭化水素基である。

[0088] 式 (IX) 中、<sup>a</sup>R は炭素原子数 1 以上 6 以下の炭化水素基であり、<sup>N</sup>R は、パーヒドロキノリノ基、パーヒドロイソキノリノ基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリノ基、およびオクタメチレンイミノ基などの環状アミノ基である。

[0089] 式 (VII) で示される有機ケイ素化合物の例には、ジイソプロピルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン、*t*-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなどが含まれる。

[0090] 式 (VIII) で表されるシラン化合物の例には、ジメチルアミノトリエトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ジエチルアミノトリ*n*-プロポキシシラン、ジ*n*-プロピルアミノトリエトキシシラン、メチル*n*-プロピルアミノトリエトキシシラン、*t*-ブチルアミノトリエトキシシラン、エチル*n*-プロピルアミノトリエトキシシラン、エチル*iso*-プロピルアミノトリエトキシシラン、およびメチルエチルアミノトリエトキシシランなどが含まれる。

[0091] 式 (IX) で表される化合物の例には、(パーヒドロキノリノ) トリエトキシシラン、(パーヒドロイソキノリノ) トリエトキシシラン、(1, 2,

3, 4-テトラヒドロキノリノ) トリエトキシシラン、(1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリノ) トリエトキシシラン、およびオクタメチレンイミノトリエトキシシランなどが含まれる。

[0092] 上記接触の際の反応温度は、 $-30^{\circ}\text{C}$ 以上 $150^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $-25^{\circ}\text{C}$ 以上 $130^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $-25^{\circ}\text{C}$ 以上 $120^{\circ}\text{C}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0093] 上記第1重合工程および第2重合工程において用いられる固体状チタン触媒成分(i)の量は、チタン原子に換算して、重合容積1リットルあたり0.0001ミリモル以上0.5ミリモル以下とすることができ、0.005ミリモル以上0.1ミリモル以下とすることが好ましい。

[0094] 上記第1重合工程および第2重合工程において用いられる有機金属化合物(ii)の量は、重合系中のチタン原子1モルに対して、1モル以上2000モル以下とすることができ、5モル以上500モル以下であることが好ましい。

[0095] 上記第1重合工程および第2重合工程において用いられる電子供与体(iii)の量は、重合系中の有機金属化合物(ii)1モルに対して、0.001モル以上50モル以下とすることができ、0.01モル以上30モル以下であることが好ましく、0.05モル以上20モル以下であることがより好ましい。

[0096] 上記第1重合工程および第2重合工程における重合温度は、 $20^{\circ}\text{C}$ 以上 $200^{\circ}\text{C}$ 以下とすることができ、 $30^{\circ}\text{C}$ 以上 $100^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上 $90^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましい。

[0097] 上記第1重合工程および第2重合工程における圧力(ゲージ圧)は、常圧から9.8MPa以下とすることができ、0.20MPa以上4.9MPa以下であることが好ましい。

[0098] 上記第1重合工程および第2重合工程において、得られる重合体の分子量を下げてメルトフローレート(MFR)およびD<sub>sol</sub>の極限粘度 $[\eta]$ を所望の範囲に調整するために、水素の存在下で重合を行ってもよい。

[0099] 上記第2重合工程においては、たとえば、ゴム成分の原料となるプロピレンと、エチレンおよび炭素数4以上20以下の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上の $\alpha$ -オレフィンと、を、第1重合工程で得られた結晶性プロピレン系（共）重合体に重合させればよい。たとえば、ゴム成分をプロピレン-エチレン共重合体ゴムとするときは、エチレン／（エチレン＋プロピレン）ガス比を、5モル％以上80モル％以下とすることが好ましく、10モル％以上70モル％以下とすることがより好ましく、15モル％以上60モル％以下とすることがさらに好ましい。

[0100] なお、上記第1重合工程および第2重合工程の前に、より高い触媒濃度で予備重合を行ってもよい。

### 実施例

[0101] 以下、実施例を参照して本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例の記載に限定されない。

[0102] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下の実施例において、メルトフローレート、プロピレン重合体の嵩密度、デカン可溶成分量等は下記の方法によって測定した。

[0103] （1）メルトフローレート（MFR）

メルトフローレート（MFR）は、ASTM D1238E規格に準拠し、測定温度230℃で測定した。

[0104] （2）嵩密度（BD）

嵩密度（BD）は、JIS K-6721規格に従って測定した。

[0105] （3）デカン可溶成分量（dsol）、エチレン単位含有率

ガラス製の測定容器に、プロピレン重合体約3グラム（ $10^{-4}$ グラムの単位まで測定した。また、この質量を、下式においてb（グラム）と表した。）  
）、デカン500ml、およびデカンに可溶で且つ後述する減圧乾燥時に実質的に留去される沸点を有する耐熱安定剤を少量装入した。これを、窒素雰囲気下、スターラーで攪拌しながら2時間で150℃まで昇温してプロピレン重合体を溶解させ、150℃で2時間保持した後、8時間掛けて23℃ま

で徐冷した。得られたプロピレン重合体の析出物を含む液を、磐田ガラス社製 25 G-4 規格のガラスフィルターにて減圧濾過した。濾液の 100 ml を採取し、これを減圧乾燥してデカン可溶成分の一部を得て、この質量を  $10^{-4}$  グラムの単位まで測定した（この質量を、下式において a（グラム）と表した。）。この操作の後、デカン可溶成分量を下記式によって決定した。

$$\text{デカン可溶成分含有率} = 100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$$

[0106] また、エチレン由来単位の含有率は、前記減圧乾燥で得られたデカン可溶成分を用い、125 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR（ブルカー・バイオスピニング社製、装置名 AVANCE III cryo-500）で測定し、常法によりエチレン由来の単位、プロピレン由来の単位を特定して、その吸収強度比から特定した。

[0107] （4）極限粘度（ $[\eta]$ ：[dl/g]）

デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した。サンプル約 20 mg をデカリン 15 ml に溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度  $\eta_{sp}$  を測定した。このデカリン溶液にデカリン溶媒を 5 ml 追加して希釈後、同様にして比粘度  $\eta_{sp}$  を測定した。この希釈操作をさらに 2 回繰り返して、濃度（C）を 0 に外挿した時の  $\eta_{sp}/C$  の値を極限粘度として求めた。

[0108] （5）固体状化合物のマグネシウム含有率

固体状化合物のマグネシウム含有率を、高周波プラズマ発光分析（ICP-AES）法で、下記の方法で測定した。なお、高周波プラズマ発光分析装置には島津製作所製 ICP S-8100 型装置（商品名）を用いた。

[0109] （内部標準物質を使用した検量線の作成）

酸化イットリウム（和光純薬社製特級）、Mg 標準液（和光純薬社製原子吸光分析用 1,000 ppm 溶液または関東化学社製原子吸光分析用 1,000 ppm 溶液）、および硫酸（和光純薬社製特級）を用い、濃度の明確な酸化イットリウムと Mg とを含む溶液を複数種調製した。これを ICP-AES 測定することで、酸化イットリウムを内部標準物質とする Mg 濃度測定のための検量線を常法により作成した。

## [0110] (固体状化合物のマグネシウム含有率の測定)

窒素雰囲気下で、固体状化合物約200mgを0.1mgの単位まで精秤した(この質量を( $\alpha$ )と示す)。これを蒸留水および硫酸に溶解させ、更に酸化イットリウムの溶液を所定量加えた。これを容量( $\beta$ )のメスフラスコに移して、蒸留水でメスアップして、試料溶液とした。上記試料溶液をICP-AES測定し、上記検量線を利用して、試料溶液のMg濃度を測定した( $\gamma$ )。これらの結果から、下記式によって固体状化合物中のMg含有率(M)を算出した。

$$M = (\beta \times \gamma) / \alpha$$

[0111] なお、固体状チタン触媒成分(i)のチタン含有率、マグネシウム含有率も上記の方法に準じた方法で求めることができる。

## [0112] (6) 細孔容積、第1細孔分布指数、第2細孔分布指数、細孔容積

細孔容積は、水銀ポロシメーター(商品名:PoreMaster 60GT、カンタクローム社製)により測定した。得られたデータを装置付属の解析ソフト(商品名:Poremaster for Windows)により解析し、細孔径0.001~0.1および0.1~1.0 $\mu$ mの累積値を求めた。また、その値を下式中のx(0.001~0.1 $\mu$ m)、y(0.1~1.0 $\mu$ m)として、下記式(1)により第1細孔分布指数を求め、下記式(1')により第2細孔分布指数を求めた。

$$\text{第1細孔分布指数} = x / y \quad \dots (1)$$

式(1)中、xは水銀ポロシメーターで測定した細孔径0.001~0.1 $\mu$ mの累積細孔容積、yは水銀ポロシメーターで測定した0.1~1.0 $\mu$ mの累積細孔容積である。

$$\text{第2細孔分布指数} = x_{\alpha} / x_{\beta} \quad \dots (1')$$

式(1')中、 $x_{\alpha}$ は水銀ポロシメーターで測定した細孔径0.01~0.1 $\mu$ mの累積細孔容積、 $x_{\beta}$ は水銀ポロシメーターで測定した0.001~1.0 $\mu$ mの累積細孔容積である。

## [0113] (7) プロピレン系ブロック共重合体の流動性評価

得られたブロック共重合体の流動性は一定量の重合体を加熱・荷重処理した前後の落下秒数比によって評価した。評価には、図1に示す形状を有するロートを用いた。このロートは、最上部の径（図1に示すaの長さ）が94.9 mm、高さ（図1に示すbの長さ）が114 mm、前記重合体を落下させる部分の内径（図1に示すcの長さ）が11.9 mmのロートである。100 gの共重合体の落下秒数を内径11.9 mmの金属製（ステンレス鋼製）ロートを用いて測定し、その値を下記式中のX（秒）とした。この重合体を10 kgの荷重下、80℃で24時間保持し、再度、上記の金属製ロートを用いて100 gの共重合体の落下秒数を測定し、その値を下記式中のY（秒）とした。XとYの比を下記式にて算出し、得られた値を流動性評価の指標とした。

$$\text{落下秒数比 (\%)} = \{ (Y/X) - 1 \} \times 100$$

[0114] [固体状化合物の作製]

実施例で用いた固体状化合物は以下の方法により調整した。

[0115] 塩化マグネシウム1モルに対してエタノールが2～3モル配位した原料錯体とデカンの懸濁物を250 rpmで撹拌しながら、乾燥窒素を液中にバブリングさせることで固体状化合物を得た。第1細孔分布指数および第2細孔分布指数を求めるため、得られた固体状化合物の一部をろ過した後、ヘキサン洗浄および減圧乾燥を行い、水銀ポロシメーターを用いて細孔容積を測定した。固体状化合物S-1～S-5およびCS-1～CS-4を製造した際のスラリー濃度、温度、時間、乾燥窒素供給速度、細孔容積、第1細孔分布指数および第2細孔分布指数を表1に示す。なお、CS-2～CS-4を製造した際には、50℃で5時間撹拌およびバブリングさせた後、60℃に昇温して1時間撹拌およびバブリングさせた。

[0116]

[表1]

|      | 固体状<br>錯体化合物 | スラリー<br>濃度 | 温度    | 時間  | 乾燥室素<br>供給速度* |           | 細孔容積<br>mm <sup>3</sup> /g | 第1<br>細孔分布<br>指数 | 第2<br>細孔分布<br>指数 |
|------|--------------|------------|-------|-----|---------------|-----------|----------------------------|------------------|------------------|
|      |              | g/L        | °C    | hr  | NL/hr         | NL/(hr·L) |                            |                  |                  |
| 実施例1 | S-1          | 100        | 45    | 37  | 11            | 28        | 208                        | 2.4              | 0.644            |
| 実施例2 | S-2          | 100        | 45    | 35  | 11            | 28        | 211                        | 3.1              | 0.645            |
| 実施例3 | S-3          | 100        | 45    | 23  | 11            | 28        | 215                        | 4.1              | 0.721            |
| 実施例4 | S-4          | 100        | 45    | 23  | 8             | 20        | 152                        | 5.6              | 0.750            |
| 実施例5 | S-5          | 100        | 48    | 14  | 11            | 28        | 168                        | 6.3              | 0.744            |
| 比較例1 | CS-1         | 30         | 60    | 7   | 6             | 15        | 236                        | 0.5              | 0.292            |
| 比較例2 | CS-2         | 30         | 50⇒60 | 5⇒1 | 6             | 15        | 227                        | 1.1              | 0.467            |
| 比較例3 | CS-3         | 30         | 50⇒60 | 5⇒1 | 6             | 15        | 189                        | 1.3              | 0.513            |
| 比較例4 | CS-4         | 30         | 50⇒60 | 5⇒1 | 6             | 15        | 208                        | 1.7              | 0.548            |

\* NL/hr : 1時間当たり、供給した標準状態での不活性ガス体積

NL/(hr·L) : 1時間当たりかつスラリー1リットル当たり、供給した標準状態での不活性ガス体積

#### [0117] [固体状チタン触媒成分の作製]

水銀ポロシメーターを用いて測定した細孔径0.001～1.0μmの範囲の細孔容積から、上記式(1)により算出した第1細孔分布指数が2.4である固体状化合物(S-1)を、Mg原子に換算して23ミリモル量、-20℃に保持した四塩化チタン100mL中に攪拌下、全量導入した。この混合液を6.5時間かけて80℃に昇温し、80℃に達したところで電子供与体(e-1)としてシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ-2-エチルヘキシル(トランス率75%)を添加した。さらにこれを30分間かけて110℃に昇温し、110℃になったところで電子供与体(e-2)として2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパンを添加した。110℃を維持したまま30分間同温度にて保持した。反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を100mLの四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110℃で15分間加熱反応を行った。この工程を2回繰り返した。再び熱濾過にて固体部を採取し、100℃デカンおよびヘキサンで、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分(C-1)はデカンスラリーとして保存したが、この内の一部を、触媒組成を調べる目的で乾燥した。結果を表2に示す。

[0118] 固体状化合物(S-1)の代わりに、固体状化合物(S-2)～(S-5)または(CS-1)～(CS-4)を用いた以外は同様にして、固体状チ

タン触媒成分（C-2）～（C-5）および（CC-1）～（CC-4）を得た。結果を表2に示す。

[0119] [表2]

|      | 固体状チタン触媒成分 | 固体状錯体化合物 | 第1細孔分布指数 | 電子供与体(e-1)                   | 電子供与体(e-2)                     | Ti          | Mg          | e-1         | e-2         | Oct         |
|------|------------|----------|----------|------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|      |            |          |          |                              |                                | (mg/g-cat.) | (mg/g-cat.) | (mg/g-cat.) | (mg/g-cat.) | (mg/g-cat.) |
| 実施例1 | C-1        | S-1      | 2.4      | シクロヘキサニル1,2-ジカルボニルジ2-エチルヘキシル | 2-イソプロピル-2-イソチアル-1,3-ジメチルシクロペン | 27          | 200         | 49          | 58          | <1          |
| 実施例2 | C-2        | S-2      | 3.1      | シクロヘキサニル1,2-ジカルボニルジ2-エチルヘキシル | 2-イソプロピル-2-イソチアル-1,3-ジメチルシクロペン | 26          | 200         | 46          | 55          | <1          |
| 実施例3 | C-3        | S-3      | 4.1      | シクロヘキサニル1,2-ジカルボニルジ2-エチルヘキシル | 2-イソプロピル-2-イソチアル-1,3-ジメチルシクロペン | 29          | 200         | 46          | 58          | <1          |
| 実施例4 | C-4        | S-4      | 5.6      | シクロヘキサニル1,2-ジカルボニルジ2-エチルヘキシル | 2-イソプロピル-2-イソチアル-1,3-ジメチルシクロペン | 27          | 200         | 44          | 62          | <1          |
| 実施例5 | C-5        | S-5      | 6.3      | シクロヘキサニル1,2-ジカルボニルジ2-エチルヘキシル | 2-イソプロピル-2-イソチアル-1,3-ジメチルシクロペン | 27          | 190         | 47          | 64          | <1          |
| 比較例1 | CC-1       | CS-1     | 0.5      | シクロヘキサニル1,2-ジカルボニルジ2-エチルヘキシル | 2-イソプロピル-2-イソチアル-1,3-ジメチルシクロペン | 26          | 200         | 58          | 40          | 3           |
| 比較例2 | CC-2       | CS-2     | 1.1      | シクロヘキサニル1,2-ジカルボニルジ2-エチルヘキシル | 2-イソプロピル-2-イソチアル-1,3-ジメチルシクロペン | 25          | 200         | 47          | 58          | <1          |
| 比較例3 | CC-3       | CS-3     | 1.3      | シクロヘキサニル1,2-ジカルボニルジ2-エチルヘキシル | 2-イソプロピル-2-イソチアル-1,3-ジメチルシクロペン | 27          | 190         | 42          | 49          | <1          |
| 比較例4 | CC-4       | CS-4     | 1.7      | シクロヘキサニル1,2-ジカルボニルジ2-エチルヘキシル | 2-イソプロピル-2-イソチアル-1,3-ジメチルシクロペン | 26          | 190         | 44          | 53          | 1           |

[0120] [プロピレン系ブロック共重合体の作製]

内容積2リットルの攪拌機付き重合装置に、室温で500gのプロピレンおよび水素5.3NLを加えた。その後、さらにトリエチルアルミニウム0.5ミリモル、シクロヘキサニルメチルジメトキシシラン0.05ミリモル、および固体状チタン触媒成分（C-1）をチタン原子換算で0.004ミリモル加えた。これを速やかに70℃まで昇温し、70℃で20分重合した後、降温させながらプロピレンをパージした。その後窒素置換を数回繰り返した。そして、水素0.08NLを加えた後、エチレン／（エチレン＋プロピレン）＝44モル％のガス比とし、全圧0.4MPaで気相重合を行った。デカン可溶成分量（dsol）が30～35％に達するまで重合した。反応終了後、少量のメタノールにて反応停止し、エチレン／プロピレン混合ガスをパージした。更に得られた重合体粒子を室温で一晩、減圧乾燥してプロピレン系ブロック共重合体（P-1）を得た。得られた重合体の重合活性、MFR、BD、dsol、共重合部 $[\eta]$ 、落下秒数比を表3に示す。

[0121] [実施例1～5、比較例1～4]

固体状チタン触媒成分（C-1）の代わりに、固体状チタン触媒成分（C-2）～（C-5）または（CC-1）～（CC-4）を用いた以外はプロピレン系ブロック共重合体（P-1）の作製と同様にして、プロピレン系ブロック重合体（P-2）～（P-5）および（CP-1）～（CP-4）を得た。結果を表3に示す。

[0122] [表3]

|       | プロピレン系<br>ブロック<br>共重合体 | 固体状チタン<br>触媒成分 | 重合活性         | MFR     | BD   | C10 sol. | 共重合部<br>[η] | 共重合部<br>エチレン含<br>量 | 落下<br>秒数<br>比 |
|-------|------------------------|----------------|--------------|---------|------|----------|-------------|--------------------|---------------|
|       |                        |                | Kg-PP/g-cat. | g/10min | g/ml | 質量%      | dl/g        | mol%               | -             |
| 実施例7  | P-1                    | C-1            | 31.3         | 18.0    | 0.43 | 31.4     | 2.8         | 41                 | 11.0          |
| 実施例8  | P-2                    | C-2            | 33.9         | 14.5    | 0.44 | 32.3     | 2.8         | 40                 | 24.6          |
| 実施例9  | P-3                    | C-3            | 32.8         | 12.5    | 0.45 | 34.4     | 2.6         | 40                 | 29.3          |
| 実施例10 | P-4                    | C-4            | 33.3         | 14.0    | 0.44 | 31.3     | 2.8         | 40                 | 27.5          |
| 実施例11 | P-5                    | C-5            | 33.9         | 14.5    | 0.43 | 32.1     | 2.9         | 40                 | 19.0          |
| 比較例5  | CP-1                   | CC-1           | 29.7         | 18.0    | 0.46 | 29.8     | 2.4         | 40                 | 75.4          |
| 比較例6  | CP-2                   | CC-2           | 33.3         | 22.0    | 0.45 | 30.9     | 2.4         | 41                 | 50.2          |
| 比較例7  | CP-3                   | CC-3           | 27.5         | 26.0    | 0.42 | 31.0     | 2.2         | 40                 | 75.0          |
| 比較例8  | CP-4                   | CC-4           | 31.7         | 19.0    | 0.45 | 31.3     | 2.5         | 40                 | 63.9          |

[0123] 固体状チタン触媒成分（C-1）～（C-5）を用いると、流動性の評価値が40%以下であるプロピレン系ブロック共重合体を作製することができた。

[0124] 本出願は、2018年3月7日出願の日本国出願第2018-040597号に基づく優先権を主張する出願であり、当該出願の明細書および特許請求の範囲に記載された内容は本出願に援用される。