

明 細 書

発明の名称：

オレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、マグネシウム、チタン、内部電子供与体およびハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分を、プロピレンなどのオレフィン類の重合に供することが知られており、上記固体触媒成分、有機アルミニウム化合物および有機ケイ素化合物から成るオレフィン類重合用触媒の存在下に、オレフィン類を重合もしくは共重合させる方法が数多く提案されている。

[0003] 例えば、特許文献1（特開昭55-149307号公報）には、マグネシウムジアルコキシドと該マグネシウムジアルコキシドに対して0.1倍モル量以上のアルコールとを接触反応させて得られるエチレン重合用固体触媒成分が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭55-149307号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1記載の固体触媒成分を含む重合用触媒を用いてオレフィン重合反応を行った場合、上記固体触媒成分に含まれる微粉量が多く、また、重合時に反応熱によって粒子破壊が生じるために、得られる重合体中に微粉が多く含まれ、生成した重合体の移送時に配管の閉塞をもたらす

等のプロセス障害の原因となることが判明した。

オレフィン類の重合を円滑に行うためには、粒径 $75\ \mu\text{m}$ 未満の微粉や粒径 $2800\ \mu\text{m}$ を超える粗粉の量が低減された、粒度分布の狭いオレフィン類重合体を高い収率で製造し得る重合用触媒が望まれている。

[0006] また、特許文献 1 記載の固体触媒成分を含む重合用触媒を用いてオレフィン重合反応を行った場合、得られる重合体中には、固体触媒成分の分散媒として用いた有機溶媒や、オレフィンモノマー等の揮発性有機成分（以下、適宜「VOC」と称する）が含有され、これ等の VOC は、反応容器から脱ガスし、その後に生成重合体を取り出して、後処理系に移送する際等に揮発して不活性ガス循環系、或いは大気中へ放出される場合がある。

上記大気中への VOC の放出量を低減するために、VOC が発生した反応容器を加熱し、予め反応容器内から VOC を揮発除去した後、生成重合体を取り出す等の対応が考えられるが、得られる重合体がプロピレンーエチレン共重合体等である場合、反応容器を加熱すると、共重合体粒子の内部に含有されていたゴム成分等が粒子外部に滲み出してベタつきを生じ、得られた共重合体の流動性を低下させてしまうことが判明した。

[0007] このような状況下、本発明は、オレフィン類重合用触媒に用いたときに、高い重合活性の下でオレフィン類を重合させることができ、微粉含有量、粗粉含有量および揮発性有機成分（VOC）含有量が低減されたオレフィン類重合体を高収率で得ることのできるオレフィン類重合用固体触媒成分を提供するとともに、該固体触媒成分を用いたオレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記技術課題を解決すべく、本発明者が鋭意検討を重ねた結果、ジアルコキシマグネシウム（a）と、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソプロパノール、イソブタノールおよびt-ブタノールから選ばれる少なくとも1種のアルコール（b）とを、前記ジアルコキシマグネシウム100質量部に対して前記アルコールが合計で0.5～1.5質量部となるよ

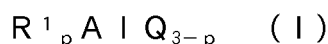
うに不活性有機溶媒に懸濁させ、次いで内部電子供与体（c）およびハロゲン化チタン化合物（d）を接触してなることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分により、上記技術課題を解決し得ることを見出し、本知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、

（1）ジアルコキシマグネシウム（a）と、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソプロパノール、イソブタノールおよびt-ブタノールから選ばれる少なくとも1種のアルコール（b）とを、前記ジアルコキシマグネシウム100質量部に対して前記アルコールが合計で0.5～1.5質量部となるように不活性有機溶媒に懸濁させ、次いで内部電子供与体（c）およびハロゲン化チタン化合物（d）を接触してなることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分、

（2）（α）前記（1）に記載の固体触媒成分と、

（β）下記一般式（I）



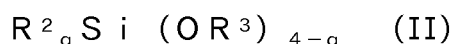
（式中、 R^1 は、炭素数1～6のヒドロカルビル基を示し、 R^1 が複数存在する場合、各 R^1 は同一であっても異なってもよく、 Q は水素原子、炭素数1～6のヒドロカルビルオキシ基、あるいはハロゲン原子を示し、 Q が複数存在する場合、各 Q は同一であっても異なってもよく、 p は $0 < p \leq 3$ の実数である。）で表される有機アルミニウム化合物と、

（γ）外部電子供与性化合物と

を含有することを特徴とするオレフィン類重合用触媒、

（3）前記（γ）外部電子供与性化合物が、

下記一般式（II）



（式中、 R^2 は炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、炭素数6～15の芳香族炭化水素基または炭素数6～15の置換基を有

する芳香族炭化水素基を示し、 R^2 が複数存在する場合、各 R^2 は同一であつても異なつていてもよく、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、または置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示し、 R^3 が複数存在する場合、各 R^3 は同一であつても異なつていてもよく、 q は $0 \leq q \leq 3$ の整数である。)で表される有機ケイ素化合物および下記一般式 (III)

$$(R^4R^5N)_sSiR^{6-4-s} \quad (III)$$

(式中、 R^4 および R^5 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ビニル基、炭素数3～20のアルケニル基、炭素数3～20のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、または炭素数6～20のアリール基を示し、 R^4R^5N 基を構成する R^4 および R^5 は互いに同一であつても異なつていてもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。 R^4R^5N 基が複数存在する場合、各 R^4R^5N 基は互いに同一であつても異なつていてもよい。 R^6 は炭素数1～20のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、ビニルオキシ基、炭素数3～20のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニルオキシ基、炭素数3～20のシクロアルキル基若しくはアリールオキシ基を示し、 R^6 が複数存在する場合、各 R^6 は同一であつても異なつていてもよい。 s は1～3の整数である。)

で表されるアミノシラン化合物

から選ばれる一種以上である上記 (2) に記載のオレフィン類重合用触媒、

(4) 前記 (γ) 外部電子供与性化合物が、フエニルトリメトキシシラン、

ノーゾチ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、シク

ロヘキシルトリメトキシシラン、フエニルトリエトキシシラン、ノーゾチル

トリエトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシル

トリエトキシシラン、 t -ノーゾチルメチルジメトキシシラン、 t -ノーゾチルエチ

ルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメ

トキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチ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、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、*t*-ブチルメチルビス（エチルアミノ）シラン、ジシクロヘキシルビス（エチルアミノ）シラン、ジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシランまたはジエチルアミノトリエトキシシランである上記（３）に記載のオレフィン類重合用触媒、

（５）前記（γ）外部電子供与性化合物が、下記一般式（IV）



（式中、 R^8 および R^9 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、ビニル基、炭素数３～１２のアルケニル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、炭素数６～１２の芳香族炭化水素基若しくはハロゲン置換芳香族炭化水素基、置換基を有する炭素数７～１２の芳香族炭化水素基、炭素数１～１２のアルキルアミノ基または炭素数２～１２のジアルキルアミノ基を示し、互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。 R^7 および R^{10} は、炭素数１～１２のアルキル基、ビニル基、炭素数３～１２のアルケニル基、炭素数３～６のシクロアルキル基、炭素数６～１２の芳香族炭化水素基若しくはハロゲン置換芳香族炭化水素基または置換基を有する炭素数７～１２の芳香族炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。）

で表されるジエーテル化合物から選ばれる一種以上である上記（２）に記載のオレフィン類重合用触媒、

（６）前記ジエーテル化合物が、２-イソプロピル-２-イソブチル-１，３-ジメトキシプロパンまたは９，９-ビス（メトキシメチル）フルオレンである上記（５）に記載のオレフィン類重合用触媒、および

（７）上記（２）～（６）のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合を行うことを特徴とするオレフィン類重合体の製造

方法

を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、オレフィン類重合用触媒に用いたときに、高い重合活性の下でオレフィン類を重合させることができ、微粉含有量、粗粉含有量および揮発性有機成分（VOC）含有量が低減されたオレフィン類重合体を高収率で得ることのできるオレフィン類重合用固体触媒成分を提供することができる。とともに、該固体触媒成分を用いたオレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法を提供することができる。

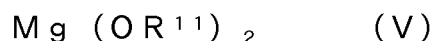
発明を実施するための形態

[0011] 先ず、本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分（以下、適宜、固体触媒成分という）について説明する。

[0012] 本発明に係る固体触媒成分は、ジアルコキシマグネシウム（a）と、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソプロパノール、n-ブタノールおよびt-ブタノールから選ばれる少なくとも1種のアルコール（b）とを、前記ジアルコキシマグネシウム100質量部に対して前記アルコールが合計で0.5～1.5質量部となるように不活性有機溶媒に懸濁させ、次いで内部電子供与体（c）およびハロゲン化チタン化合物（d）を接触してなることを特徴とするものである。

本発明に係る固体触媒成分は、上記特定の製造方法により規定されるものであることから、以下、本発明の固体触媒成分を規定する製造方法に基づいて詳述するものとする。

[0013] 本発明に係る固体触媒成分において、ジアルコキシマグネシウム（a）としては、下記一般式（V）



（式中、 R^{11} は炭素数1～4の直鎖アルキル基、イソプロピル基またはイソブチル基であり、二つの R^{11} は同一であっても異なってもよい）で表されるジアルコキシマグネシウムが好ましい。

より具体的には、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、メトキシエトキシマグネシウム、エトキシプロポキシマグネシウム、エトキシブトキシマグネシウム等が挙げられる。中でも好ましいものはメトキシエトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、エトキシプロポキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウムを挙げることができ、ジエトキシマグネシウムが好ましい。

上記ジアルコキシマグネシウムは、単独あるいは2種以上併用することもできる。

これ等のジアルコキシマグネシウムは、例えば、金属マグネシウムを、ハロゲンあるいはハロゲン含有金属化合物等の存在下にアルコールと反応させることにより作製することができる。

[0014] ジアルコキシマグネシウム (a) は、通常、顆粒状または粉末状のものであり、特に球状、楕円形状あるいは馬鈴薯形状のものを好適に使用することができる。

上記ジアルコキシマグネシウム (a) の中でも、長軸径 l と短軸径 w との比 (l/w) の平均値 (球形度) が2以下であるものが好ましく、1~2であるものがより好ましく、1~1.5であるものがさらに好ましい。

ジアルコキシマグネシウム (a) として、球状、楕円形状あるいは馬鈴薯形状のジアルコキシマグネシウムを使用した場合、より良好な粒子形状と狭い粒度分布を有する重合体粉末が得られ、重合反応時における生成重合体粉末の取扱い操作性を容易に向上させることができる。

[0015] 本発明に係る固体触媒成分において、ジアルコキシマグネシウム (a) は、平均粒径が、10~100 μm であるものが好ましく、10~70 μm であるものがより好ましく、20~60 μm であるものがさらに好ましい。

ジアルコキシマグネシウム (a) の平均粒径が上記範囲内にあることにより、得られる固体触媒成分の流動性を向上させることができる。

[0016] 本発明に係る固体触媒成分において、ジアルコキシマグネシウム (a) は、微粉および粗粉が少なく、かつ、粒度分布の狭いものが好ましい。具体的

には、ジアルコキシマグネシウム（a）は、体積統計値の粒度分布（体積基準積算粒度分布）で、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の粒子の合計数が粒子全体の20%以下であるものが好ましく、10%以下であるものがより好ましく、一方で、粒径が $100\mu\text{m}$ 超である粒子の合計数が粒子全体の20%以下であるものが好ましく、10%以下であるものがより好ましい。

[0017] なお、本出願書類において、ジアルコキシマグネシウム（a）の粒径および粒度分布は、窒素雰囲気下、レーザー光散乱・回折法粒度測定機（日機装（株）製、MICROTRAC HRA Model: 9320-X100）を用い、脱水エタノールを分散媒としてジアルコキシマグネシウム（a）を均一分散させた状態で、標準モード（ $0.12\sim 704\mu\text{m}$, 100ch）による自動測定を行ったときに得られる、体積統計値の粒度および粒度分布（体積基準積算粒度および体積基準積算粒度分布）を意味し、また、本出願書類において、ジアルコキシマグネシウムの（a）の平均粒径は、上記測定により得られた体積基準積算粒度で50%の粒径（D50）を意味するものとする。

[0018] 本発明に係る固体触媒成分において、ジアルコキシマグネシウム（a）は、比表面積が、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であるものが好ましく、 $10\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ であるものがより好ましく、 $10\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ であるものがさらに好ましい。

ジアルコキシマグネシウム（a）の比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、固体触媒成分の反応性を容易に制御することができる。

[0019] なお、本出願書類において、ジアルコキシマグネシウム（a）の比表面積は、予め測定試料を 50°C で2時間真空乾燥した上で、Moun tech社製Automatic Surface Area Analyzer HM model-1230を用い、窒素とヘリウムとの混合ガスの存在下、BET法（自動測定）により測定した値を意味するものとする。

[0020] 本発明に係る固体触媒成分において、ジアルコキシマグネシウム（a）は、嵩密度が、 $0.1\sim 0.6\text{g}/\text{ml}$ であるものが好ましく、 $0.2\sim 0.$

6 g/m^lであるものがより好ましく、0.2～0.5 g/m^lであるものがさらに好ましく、0.2～0.4 g/m^lであるものが一層好ましい。

ジアルコキシマグネシウム（a）の嵩密度が上記範囲内にあることにより、ジアルコキシマグネシウム（a）の粒子内に適度な細孔容積と細孔径とを保持することができ、このために、円滑に触媒化できるとともに得られた触媒を重合に供する際に、均一な重合反応を進行させやすく、特にプロピレンおよび、エチレン等のブロック共重合を行う際に、所謂ゴム成分をジアルコキシマグネシウム（a）の粒子内部に保持し易くなる。

[0021] ジアルコキシマグネシウム（a）は、従来公知の方法で調製することができ、例えば、特開昭58-41832号公報、同62-51633号公報、特開平3-74341号公報、同4-368391号公報、同8-73388号公報などに記載の方法により作製することができる。

[0022] 本発明に係る固体触媒成分は、先ず、ジアルコキシマグネシウム（a）とともに、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソプロパノール、イソブタノールおよびt-ブタノールから選ばれる少なくとも1種のアルコール（b）が不活性有機溶媒中に懸濁されてなるものである。

上記アルコールとしては、エタノール、イソプロパノール、イソブタノールおよびt-ブタノールから選ばれる少なくとも一種が好ましい。

[0023] アルコール（b）は、ジアルコキシマグネシウム（a）100質量部に対して合計で0.5～1.5質量部となるように不活性有機溶媒に懸濁され、ジアルコキシマグネシウム（a）100質量部に対して合計で0.7～1.5質量部となるように不活性有機溶媒に懸濁されることが好ましく、ジアルコキシマグネシウム（a）100質量部に対して合計で1.0～1.5質量部となるように不活性有機溶媒に懸濁されることがより好ましく、ジアルコキシマグネシウム（a）100質量部に対して合計で1.0～1.3質量部となるように不活性有機溶媒に懸濁されることがさらに好ましい。

[0024] ジアルコキシマグネシウム（a）100質量部に対するアルコール（b）の懸濁量が上記範囲内にあることにより、高い重合活性の下でオレフィン類

を重合させることができ、微粉含有量、粗粉含有量および揮発性有機成分（VOC）含有量が低減されたオレフィン類重合体を高収率で得ることのできるオレフィン類重合用固体触媒成分を提供することができる。

なお、ジアルコキシマグネシウム試料としては、ジアルコキシマグネシウム（a）とともに、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソプロパノール、イソブタノールおよびt-ブタノールから選ばれる少なくとも1種のアルコールを少量含有するものも存在するが、このようなジアルコキシマグネシウム試料を使用する場合には、試料中に元々存在するアルコール量と別途添加するアルコール量の合計が上記範囲内になるように調整しつつ不活性有機溶媒に懸濁する。

[0025] 本発明に係る固体触媒成分において、ジアルコキシマグネシウム（a）およびアルコール（b）の懸濁液を構成する不活性有機溶媒としては、炭化水素化合物が好適であり、具体的には、ヘキサン、ヘプタン、デカン、2，2-ジメチルブタン、2，3-ジメチルブタン、2，2-ジメチルヘキサン等の脂肪族炭化水素化合物や、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素化合物や、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物等を挙げることができ、これ等の炭化水素化合物のうち、沸点が70℃～150℃の炭化水素化合物が好ましく、ヘプタン、デカン、トルエン、キシレンがより好ましい。

[0026] ジアルコキシマグネシウム（a）およびアルコール（b）を不活性有機溶媒に懸濁する場合、不活性有機溶媒の使用量は、特に制限されないが、ジアルコキシマグネシウム（a）1g当たり、1～100mlであることが好ましく、1～50mlであることがより好ましく、3～50mlであることがさらに好ましく、3～10mlであることが一層好ましく、不活性有機溶媒の使用量が上記範囲内にあることにより、懸濁液の粘度を低減することができる。

[0027] ジアルコキシマグネシウム（a）およびアルコール（b）を含む懸濁液の調製に際し、ジアルコキシマグネシウム（a）、アルコール（b）および不

活性有機溶媒の接触順序は特に制限されず、例えば、

(i) ジアルコキシマグネシウム (a) とアルコール (b) とを接触させ、次いで不活性有機溶媒を接触させる。

(ii) ジアルコキシマグネシウム (a) と不活性有機溶媒を接触させ、次いでアルコール (b) を接触させる。

(iii) アルコール (b) と不活性有機溶媒を接触させ、次いでジアルコキシマグネシウム (a) を接触させる等の接触順序が挙げられる。

上記接触順序 (i) ~ (iii) のうち、接触順序 (ii) または (iii) が、ジアルコキシマグネシウム (a) にアルコール (b) を均一に接触できることから、好適である。

[0028] 上述した懸濁液を調製する際の温度については、特に限定されないが、アルコール (b) および不活性有機溶媒の沸点以下の温度で接触させることが、アルコール (b) および不活性有機溶媒の過剰な蒸発を抑える上で好適であり、50℃以下の温度で接触させることが、ジアルコキシマグネシウム (a) の粒子の一部崩壊や変質を抑制できる点で好適である。

また、接触後に得られた懸濁液を20℃以下の温度に維持することも、好適である。

[0029] 本発明に係る固体触媒成分は、上記ジアルコキシマグネシウム (a) とアルコール (b) とを不活性有機溶媒に懸濁させた後、内部電子供与体 (c) およびハロゲン化チタン化合物 (d) に接触してなるものである。

[0030] 本発明に係る固体触媒成分において、内部電子供与体 (c) としては、固体触媒成分に使用される公知のものを挙げることができ、例えば、酸無水物、酸ハライド、ジエーテル化合物、酸アミド類、ニトリル類、エーテルカーボネート化合物等や、モノカルボン酸エステル化合物、ジカルボン酸エステル化合物等のエステル類や、酸素原子あるいは窒素原子を含有する有機化合物等から選ばれる一種以上が挙げられる。

好ましくは、ジエーテル化合物、エーテルカーボネート化合物、ジカルボン酸エステル化合物等が挙げられる。

[0031] 上記内部電子供与体 (c) がジエーテル化合物である場合、ジエーテル化合物としては、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、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、9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレン等が挙げられる。

エーテルカーボネート化合物としては、(2-エトキシエチル)メチルカーボネート、(2-エトキシエチル)エチルカーボネート、(2-エトキシエチル)フェニルカーボネート等が挙げられる。

エステル類としては、マレイン酸ジエステル、マロン酸ジエステル、アルキル置換マロン酸ジエステル、ハロゲン置換マロン酸ジエステル、エチルシクロペンチルマロン酸ジメチル、エチルシクロペンチルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジメチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル等のジアルキルマロン酸ジエステルおよび、ベンジリデンマロン酸ジメチル、ベンジリデンマロン酸ジエチル等のベンジリデンマロン酸ジエステル、コハク酸ジエステル、アルキル置換コハク酸ジエステル、ハロゲン置換コハク酸ジエステル、シクロアルカンジカルボン酸エステル、シクロアルケンカルボン酸ジエステル、芳香族ジカルボン酸ジエステル等が挙げられる。

シクロアルカンジカルボン酸エステルとしては、シクロアルカンジカルボン酸ジエステル構造を有する化合物が好ましく、シクロヘキサンジカルボン酸ジ n -ブチル、シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、シクロヘキサンジカルボン酸ジヘキシル、シクロヘキサンジカルボン酸ジヘプチル、シクロヘキサンジカルボン酸ジオクチル、シクロヘキサンジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、シクロペンタンジカルボン酸ジイソブチル、シクロペンタンジカルボン酸ジヘプチル、シクロヘプタンジカルボン酸ジイソブチルおよびシクロヘプタンジカルボン酸ジヘプチル等が挙げられる。

シクロアルケンカルボン酸ジエステルとしては、テトラヒドロフタル酸ジ

エチル、テトラヒドロフタル酸ジプロピル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、テトラヒドロフタル酸ジブチル、テトラヒドロフタル酸ジイソブチル等が挙げられる。

芳香族ジカルボン酸ジエステルとしては、フタル酸ジエステル、アルキル置換フタル酸ジエステル、ハロゲン置換フタル酸ジエステルなどの芳香族ジカルボン酸ジエステルが挙げられる。具体的にはフタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸エチル-*n*-プロピル、フタル酸エチルイソプロピル、フタル酸エチル-*n*-ブチル、フタル酸エチルイソブチルなどが挙げられる。

[0032] 本発明に係る固体触媒成分において、ハロゲン化チタン化合物（d）としては、チタンハライドもしくはアルコキシチタンハライドから選ばれる一種以上を挙げることができる。

具体的には、チタンハライドとしては、チタンテトラクロライド、チタンテトラブロマイド、チタンテトラアイオダイド等のチタンテトラハライド等が挙げられる。

アルコキシチタンハライドとしては、メトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、プロポキシチタントリクロライド、*n*-ブトキシチタントリクロライド、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジプロポキシチタンジクロライド、ジ-*n*-ブトキシチタンジクロライド、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリプロポキシチタンクロライド、トリ-*n*-ブトキシチタンクロライド等が挙げられる。

[0033] 本発明に係る固体触媒成分は、更にポリシロキサン（e）を含んでもよい。

ポリシロキサン（e）は、主鎖にシロキサン結合（-Si-O-Si-結合）を有する、シリコンオイルとも総称される重合体であり、鎖状、部分水素化、環状あるいは変性ポリシロキサンを挙げることができる。

[0034] 鎖状ポリシロキサンとしては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等を挙げることができ、部分水素化ポリシロキサンとしては、水素化率10～80%のメチルヒドロジェンポリシロキサンを挙げることができ、環状ポリシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、2, 4, 6-トリメチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン等を挙げることができ、変性ポリシロキサンとしては、高級脂肪酸基置換ジメチルシロキサン、エポキシ基置換ジメチルシロキサン、ポリオキシアルキレン基置換ジメチルシロキサン等を挙げることができる。

これ等のポリシロキサン (e) のうち、デカメチルシクロペンタシロキサン、およびジメチルポリシロキサンが好ましく、デカメチルシクロペンタシロキサンが特に好ましい。

[0035] ポリシロキサン (e) は、常温で液状あるいは粘稠状のものが好ましく、具体的には、25℃における粘度が、 $0.02 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{s}$ (2～10000センチストークス) であるものが好ましく、 $0.02 \sim 5 \text{ cm}^2/\text{s}$ (2～500センチストークス) であるものがより好ましく、 $0.03 \sim 5 \text{ cm}^2/\text{s}$ (3～500センチストークス) であるものがさらに好ましい。

[0036] 本発明に係る固体触媒成分がポリシロキサン (e) を含むことにより、オレフィン類重合用触媒に用いたときに、得られる重合体の立体規則性あるいは結晶性を向上させることができ、さらには得られる重合体中に含まれる微粉を低減することができる。

ポリシロキサン (e) は、内部電子供与体 (c) またはハロゲン化チタン化合物 (d) と同時に上記懸濁液に接触させるか、内部電子供与体 (c) またはハロゲン化チタン化合物 (d) とは独立に上記懸濁液に接触させればよい。

[0037] 本発明の固体触媒成分は、ジアルコキシマグネシウム (a) と、アルコール (b) とを、不活性有機溶媒に懸濁させて得られた懸濁液に、内部電子供

与体（c）およびハロゲン化チタン化合物（d）を接触してなるものである。

[0038] 上記懸濁液に対する内部電子供与体（c）およびハロゲン化チタン化合物（d）の接触は、不活性ガス雰囲気下、水分等を除去した状況下で、攪拌機を具備した容器中で、攪拌しながら行うことが好ましく、さらに、複数回、内部電子供与体（c）や、内部電子供与体（c）およびハロゲン化チタン化合物（d）を接触させることによって、固体触媒成分の性能を向上させることができる。

上記接触は、不活性有機溶媒の存在下に行うことが望ましい。

[0039] ジアルコキシマグネシウム（a）1モルあたりの内部電子供与体（c）の接触量は、0.3モル以下であることが好ましく、0.03～0.3モルであることがより好ましく、0.06～0.3モルであることがさらに好ましい。

ジアルコキシマグネシウム（a）1モルあたりの内部電子供与体（c）の接触量が上記範囲内にあることにより、本発明に係る固体触媒成分を用いてオレフィン類を重合させたときに、固体触媒の重合活性と得られる重合体の立体規則性のバランスを向上させることができる。

[0040] ジアルコキシマグネシウム（a）1モルあたりのハロゲン化チタン化合物（d）の接触量は、0.5～100モルであることが好ましく、0.5～50モルであることがより好ましく、1～50モルであることがさらに好ましく、1～10モルであることが一層好ましい。

ジアルコキシマグネシウム（a）1モルあたりのハロゲン化チタン化合物（d）の接触量が上記範囲内にあることにより、ジアルコキシマグネシウムのハロゲン化が円滑に行なわれるとともに、活性点形成に必要な有効なチタンが供給されるため、オレフィン類重合用触媒に用いたときに、高い重合活性を示す固体触媒成分を得ることができる。

[0041] また、上記懸濁液に対する内部電子供与体（c）およびハロゲン化チタン化合物（d）を接触させる際の温度は、特に制限されず、単に接触させて攪

拌混合する場合や、分散あるいは懸濁させて変性処理する場合には、室温付近の比較的低温域の温度であって差し支えなく、接触後に各成分を反応させて生成物を得る場合には、40～130℃が好ましく、60～130℃がより好ましく、60～120℃がさらに好ましく、80～120℃が一層好ましい。

接触時の温度が40～130℃であることにより、反応を十分に進行させつつ、溶媒の過度の蒸発を抑制することができる。

上記懸濁液に対する内部電子供与体（c）およびハロゲン化チタン化合物（d）を接触させる時間は、1分以上が好ましく、10分以上がより好ましく、30分以上がさらに好ましい。

[0042] 本発明に係る固体触媒成分は、チタン原子を0.1～20質量%含むものが好ましく、0.1～10質量%含むものがより好ましく、1.0～10質量%含むものがさらに好ましい。

本発明に係る固体触媒成分は、マグネシウム原子を10～25質量%含むものが好ましく、15～25質量%含むものがより好ましく、20～25質量%含むものがさらに好ましい。

本発明に係る固体触媒成分は、ハロゲン原子を20～75質量%含むものが好ましく、30～75質量%含むものがより好ましく、40～75質量%含むものがさらに好ましく、45～75質量%含むものが特に好ましい。

本発明に係る固体触媒成分は、内部電子供与体（c）を、0.5～30質量%含むものが好ましく、1～30質量%含むものがより好ましく、1～25質量%含むものがさらに好ましく、2～25質量%含むものが一層好ましく、2～20質量%含むものがより一層好ましい。

[0043] なお、本出願書類において、固体触媒成分中のチタン原子の含有率およびマグネシウム原子の含有率は、JIS 8311-1997「チタン鉱石中のチタン定量方法」に記載の方法（酸化還元滴定）に準じて測定した値を意味し、ハロゲン原子の含有率は、固体触媒成分を硫酸と純水の混合溶液で処理して水溶液とした後、所定量を分取し、硝酸銀標準溶液でハロゲン原子を

滴定する硝酸銀滴定法によって測定した値を意味し、内部電子供与体の含有率は、固体触媒を加水分解した後、芳香族溶剤を用いて内部電子供与体を抽出し、この溶液をガスクロマトグラフィー-FID (Flame Ionization Detector, 水素炎イオン化型検出器) 方法によって測定した値を意味する。

[0044] 本発明に係る固体触媒成分は、上記特定の製造方法により規定されるものである。本発明に係る固体触媒成分は、上記特定の製造方法により好適に作製することができる。

[0045] 本発明に係る固体触媒成分は、オレフィン類重合用触媒に用いたときに、高い重合活性の下でオレフィン類を重合させることができ、微粉含有量、粗粉含有量および揮発性有機成分 (VOC) 含有量が低減されたオレフィン類重合体を高収率で得ることのできるオレフィン類重合用固体触媒成分を提供することができる。

なお、本出願書類において、重合用触媒の触媒活性、得られる重合体の微粉含有量および粗粉含有量を含む粒度分布や、得られる重合体の揮発性有機成分 (VOC) 含有量は、後述する方法により測定される値を意味するものとする。

[0046] 次に、本発明のオレフィン類重合用触媒について説明する。

本発明のオレフィン類重合用触媒は、

(α) 本発明の固体触媒成分と、

(β) 下記一般式 (I)



(式中、 R^1 は、炭素数1～6のヒドロカルビル基を示し、 R^1 が複数存在する場合、各 R^1 は同一であっても異なってもよく、 Q は水素原子、炭素数1～6のヒドロカルビルオキシ基、あるいはハロゲン原子を示し、 Q が複数存在する場合、各 Q は同一であっても異なってもよく、 p は $0 < p \leq 3$ の実数である。)

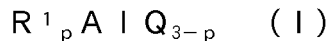
で表される有機アルミニウム化合物と、

(γ) 外部電子供与性化合物と

を含有することを特徴とするものである。

[0047] 本発明のオレフィン類重合用触媒において、(α) 本発明の固体触媒成分の詳細については、上述したとおりである。

[0048] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、(β) 下記一般式 (1)



(式中、 R^1 は、炭素数1～6のヒドロカルビル基を示し、 R^1 が複数存在する場合、各 R^1 は同一であっても異なってもよく、 Q は水素原子、炭素数1～6のヒドロカルビルオキシ基、あるいはハロゲン原子を示し、 Q が複数存在する場合、各 Q は同一であっても異なってもよく、 p は $0 < p \leq 3$ の実数である。)

で表される有機アルミニウム化合物を含有する。

[0049] 一般式 (1) で表わされる有機アルミニウム化合物において、 R^1 としては、エチル基、イソブチル基等が好ましく、 Q としては、水素原子、塩素原子、臭素原子、エトキシ基、フェノキシ基が好ましく、 p は、2、2.5又は3が好ましく、特に3が好ましい。

[0050] このような有機アルミニウム化合物として、具体例には、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、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ブロマイド等のハロゲン化アルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のアルキルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のアルキルアルミニウムアルコキシドを挙げることができ、なかでもジエチルアルミニウムクロライド等のハロゲン化アルキルアルミニウム、また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が好ましく、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムであることがより好ましい。これらのアルミニウム化合物

は、一種以上を使用することができる。

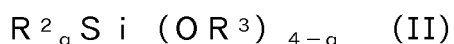
[0051] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、一般式（I）で表わされる有機アルミニウム化合物を含有することにより、内部電子供与体の一部が抽出され、外部電子供与性化合物が挿入され易くなると共に、固体触媒成分を予備活性化することができる。

[0052] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、（α）本発明の固体触媒成分と、（β）上記一般式（I）で表される有機アルミニウム化合物とともに、（γ）外部電子供与性化合物を含む。

[0053] 本発明のオレフィン類重合用触媒において、（γ）外部電子供与性化合物としては、酸素原子あるいは窒素原子を含有する有機化合物を挙げることができる。例えば、アルコール類、フェノール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、酸ハライド類、アルデヒド類、アミン類、アミド類、ニトリル類、イソシアネート類、有機ケイ素化合物、特にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物またはSi-N-C結合を有するアミノシラン化合物等、ジエーテル類から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0054] 上記（γ）外部電子供与性化合物としては、安息香酸エチル、p-メトキシ安息香酸エチル、p-エトキシ安息香酸エチル、p-トルイル酸メチル、p-トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル等のエステル類、Si-O-C結合を含む有機ケイ素化合物、Si-N-C結合を含むアミノシラン化合物、2位に置換基を有する1,3-ジエーテル化合物が好ましく、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、Si-N-C結合を有するアミノシラン化合物、2位に置換基を有する1,3-ジエーテル化合物から選ばれる少なくとも一種が特に好ましい。

[0055] Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式（II）



（式中、 R^2 は炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、炭素数6～15の芳香族炭化水素基または炭素数6～15の置換基を有

する芳香族炭化水素基を示し、 R^2 が複数存在する場合、各 R^2 は同一であっても異なってもよく、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、または置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示し、 R^3 が複数存在する場合、各 R^3 は同一であっても異なってもよく、 q は $0 \leq q \leq 3$ の整数である。)で表される有機ケイ素化合物が挙げられる。

[0056] $\text{Si}-\text{N}-\text{C}$ 結合を有するアミノシラン化合物としては、下記一般式 (III)



(式中、 R^4 および R^5 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ビニル基、炭素数3～20のアルケニル基、炭素数3～20のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基または炭素数6～20のアリール基を示し、 $R^4 \text{R}^5 \text{N}$ 基を構成する R^4 および R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。 $R^4 \text{R}^5 \text{N}$ 基が複数存在する場合、各 $R^4 \text{R}^5 \text{N}$ 基は互いに同一であっても異なってもよい。 R^6 は炭素数1～20のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、ビニルオキシ基、炭素数3～20のアルケニルオキシ基、炭素数3～20のシクロアルキル基若しくはシクロアルキルオキシ基または炭素数6～20のアリール基若しくはアリールオキシ基を示し、 R^6 が複数存在する場合、各 R^6 は同一であっても異なってもよい。 s は1～3の整数である。)

で表されるアミノシラン化合物が挙げられる。

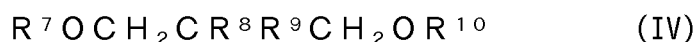
[0057] 上記有機ケイ素化合物およびアミノシラン化合物として、具体的には、フェニルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン、フェニルアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルコキシシラン、アルキル(シクロアルキル)アルコキシシラン、(アルキルアミノ)アルコキシシラン、アルキル(アルキルアミノ)アルコキシシラン、シクロアルキル(アルキルアミノ)

アルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、テトラキス（アルキルアミノ）シラン、アルキルトリス（アルキルアミノ）シラン、ジアルキルビス（アルキルアミノ）シラン、トリアルキル（アルキルアミノ）シラン等を挙げることができ、具体的には、フェニルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ビス（2-エチルヘキシル）ジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルエチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチ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、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ビス（エチルアミノ）メチルエチルシラン、*t*-ブチルメチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（エチルアミノ）ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（メチルアミノ）（メチルシクロペンチルアミノ）メチルシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ビス（シクロヘキシルアミノ）ジメトキシシラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、ビス（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、エチル（イソキノリノ）ジメトキシシラン、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、トリメチルシリルトリメトキシシラン、またはトリメチルシリルトリエトキシシラン等が挙げられ、中でも、フェニルトリメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルエチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチ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、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、*t*-ブチルメチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（エチルアミノ）ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシラン、またはジエチルアミノトリエトキシシ

ラン等が好ましく用いられる。

[0058] また、該有機ケイ素化合物は、一般式 (II) で表わされる有機ケイ素化合物および一般式 (III) で表わされるアミノシラン化合物からそれぞれ選ばれる二種以上であってもよい。

[0059] また、2位に置換基を有する1, 3-ジエーテル化合物としては、下記一般式 (IV)



(式中、 R^8 および R^9 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基若しくはハロゲン置換芳香族炭化水素基、置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基、炭素数1～12のアルキルアミノ基または炭素数2～12のジアルキルアミノ基を示し、互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。 R^7 および R^{10} は、炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基若しくはハロゲン置換芳香族炭化水素基または置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。) で表されるジエーテル化合物から選ばれる一種以上が好ましい。

[0060] 具体的には、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、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、9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレン等が挙げられ、中でも、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレン等が挙げられる。

[0061] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、上記一般式 (II) で表わされる有機

ケイ素化合物、一般式 (III) で表わされる有機ケイ素化合物および上記一般式 (IV) で表わされるジエーテル化合物の中から二種以上を組み合わせ含有させてもよい。

[0062] 本発明のオレフィン類重合用触媒において、(α) 本発明の固体触媒成分、(β) 上記一般式 (I) で表される有機アルミニウム化合物および(γ) 外部電子供与性化合物の含有割合は特に制限されず、通常、(α) 本発明の固体触媒成分 1 モル当たり、(β) 上記一般式 (I) で表される有機アルミニウム化合物を、1～2000モル含有することが好ましく、50～2000モル含有することがより好ましく、50～1000モル含有することがさらに好ましく、10～1000モル含有することが一層好ましい。

また、本発明のオレフィン類重合用触媒において、(β) 上記一般式 (I) で表される有機アルミニウム化合物 1 モル当たり、(γ) 外部電子供与性化合物を、0.002～10モル含有することが好ましく、0.002～2モル含有することがより好ましく、0.01～2モル含有することがさらに好ましく、0.01～0.5モル含有することが一層好ましい。

[0063] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、(α) 本発明の固体触媒成分、(β) 上記一般式 (I) で表される有機アルミニウム化合物および(γ) 外部電子供与性化合物が予め所望割合で混合されてなるものであってもよいし、(α) 本発明の固体触媒成分、(β) 上記一般式 (I) で表される有機アルミニウム化合物および(γ) 外部電子供与性化合物が、使用時に混合されてなるものであってもよい。

[0064] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、(α) 本発明の固体触媒成分、(β) 上記一般式 (I) で表される有機アルミニウム化合物および(γ) 外部電子供与性化合物を上記割合で含有するものであることにより、重合活性と立体規則性のバランスに優れた重合体を得ることができる。

[0065] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、(α) 本発明の固体触媒成分、(β) 上記一般式 (I) で表される有機アルミニウム化合物および(γ) 外部電子供与性化合物を所望割合で混合することにより、容易に調製することがで

[0069] 本発明のオレフィン類重合体の製造方法においては、重合対象となるオレフィン類を含む重合系内に、先ず、(β)上記一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物を所望量添加した後、(γ)外部電子供与性化合物を所望量添加し、最後に(α)本発明の固体触媒成分を所望量添加することが好ましい。

[0070] 本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類の重合は、有機溶媒の存在下でも不存在下でも行うことができ、またプロピレン等のオレフィン類は、気体および液体のいずれの状態でも用いることができる。

[0071] 本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、重合温度は200℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましく、重合圧力は10MPa以下が好ましく、5MPa以下がより好ましい。

重合方法としては、連続法であってもよいし、バッチ式であってもよく、更に、重合反応は1段で行なってもよいし、2段以上で行なってもよい。

[0072] また、本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、(α)本発明の固体触媒成分、(β)上記一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物および(γ)外部電子供与性化合物を含有する重合用触媒を用いてオレフィン類を重合(本重合)するにあたり、本発明のオレフィン類重合用触媒を構成する成分の一部または全部を用いてオレフィン類を予備重合してもよい。

[0073] 上記予備重合を行う場合、重合対象となるオレフィン類としても、本重合の際に用いるオレフィン類の一部であってもよいし全部であってもよい。

[0074] 上記予備重合を行う場合、重合用触媒の構成成分およびオレフィン類の接触順序は特に制限されないが、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内に、先ず(β)上記一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物を添加し、次いで(α)本発明の固体触媒成分を添加した後、プロピレン等のオレフィン類を1種以上添加して接触させることが好ましい。

上記予備重合において、(γ)外部電子供与性化合物を使用する場合、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内に先ず(β)上記一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物を添加し、次いで(γ)外部電子供与性化合物を添加した後、さらに(α)本発明の固体触媒成分を添加した後、プロピレン等のオレフィン類を1種以上添加して接触させることが好ましい。

[0075] 上記予備重合を行うことにより、触媒活性を容易に向上させ、立体規則性

および粒子性状に優れた重合体を容易に得ることができる。

[0076] また、プロピレンブロック共重合体等のブロック共重合体を製造する場合は、2段階以上の多段重合を行い、通常第1段目で重合用触媒の存在下にプロピレン等のオレフィン類を重合し、第2段目でエチレンおよびプロピレン等のその他のオレフィン類を共重合することにより作製することができる。

[0077] 例えば、第1段目にプロピレン等のオレフィン類を重合した場合、第2段目あるいはこれ以降の重合時にプロピレン以外の α -オレフィンを共存あるいは単独で重合させることも可能であり、上記 α -オレフィンの例としては、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。

具体的には、第1段目にポリプロピレン部の割合が20～80質量%になるように重合温度および重合時間を調整して重合を行ない、次いで第2段目において、エチレンおよびプロピレンあるいは他の α -オレフィンを導入し、エチレン-プロピレンゴム（EPR）などのゴム部割合が20～80質量%になるように重合することが好ましい。

[0078] ブロック共重合体の製造時において、第1段目および第2段目における重合温度は、共に200℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましい。また、ブロック共重合体の製造時において、重合圧力は10MPa以下が好ましく、5MPa以下がより好ましい。

また、各重合段階における重合時間（連続重合の場合は滞留時間）は、通常1分～5時間であることが好ましい。

[0079] 重合方法としては、シクロヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素化合物の溶媒を使用するスラリー重合法、液化プロピレン等の溶媒を使用するバルク重合法、実質的に溶媒を使用しない気相重合法が挙げられる。重合方法としては、バルク重合法または気相重合法が好ましい。

[0080] 本発明のオレフィン類重合体の製造方法は、本発明の固体触媒成分を含むオレフィン類重合用触媒を使用するものであることから、高い重合活性の下でオレフィン類を重合させることができ、微粉含有量、粗粉含有量および揮

発性有機成分（VOC）含有量が低減されたオレフィン類重合体を高収率で得ることができる。

実施例

[0081] 以下、本発明の実施例および比較例と対比しつつ具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例および比較例により制限されるものではない。

[0082] （実施例１）

（１）固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量５００ｍｌの丸底フラスコに四塩化チタン７０ｍｌ、トルエン５０ｍｌを装入して混合溶液を形成し、液温を－１０℃に保持した。次いで、窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量２００ｍｌの丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム（平均粒径５７μｍ、嵩密度０．３３ｇ／ｍｌ、エタノール含有割合０質量％）２０ｇ、トルエン７０ｍｌ、エタノール０．２５ｍｌ（ジエトキシマグネシウム１００質量部に対して１．０質量部）を装入して懸濁液を形成し、さらにフタル酸ジ－ｎ－ブチル２６．３ミリモル（７．０ｍｌ）を添加した。

この懸濁液を、予め液温－１０℃に保持しておいた前記の混合溶液中に全量添加した後、フラスコ内温を－１０℃から１１０℃まで昇温し、１１０℃において３時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、得られた固体生成物を１００℃のトルエン１６７ｍｌで４回洗浄した。その後、新たに常温のトルエン１２３ｍｌ、四塩化チタン２０ｍｌを添加し１１０℃まで昇温し、２時間攪拌しながら反応させ、反応終了後、上澄みを除去した後、４０℃のｎ－ブタン１２５ｍｌで８回洗浄することにより、目的とする固体触媒成分を得た。

この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は２．８質量％、マグネシウム原子の含有率は１８．４質量％、ハロゲン原子の含有率は６１．４質量％、内部電子供与体の合計含有率は１３．０質量％であった。

[0083] なお、本実施例および以下に示す実施例、比較例において、ジエトキシマグネシウム中のエタノール含有量は、以下の方法で測定した値を意味する。

<ジエトキシマグネシウム中のエタノール含有量測定>

予め窒素置換し、空質量を測定済みの100mlナス型フラスコに、窒素雰囲気下でジエトキシマグネシウムを約10g分取し、秤量値M(g)を記録した。次いで、真空ポンプ((株)アルバック製、型番G-100D)を用い、常温で1時間の減圧乾燥を行った後、更に50℃まで昇温して、50℃で2時間減圧乾燥を行った。常温まで冷却後、ナス型フラスコ内部を窒素ガスで常圧に戻してから得られた減圧乾燥物の秤量値N(g)を測定し、下記式により、ジエトキシマグネシウム中のアルコール含有量を算出した。

$$\text{ジエトキシマグネシウム中のアルコール含有量(質量\%)} = \left[\frac{M(g) - N(g)}{M(g)} \right] \times 100$$

[0084] (2) オレフィン類重合用触媒1aの調製

窒素ガスで完全に置換された内容積2.0リットルの攪拌機付オートクレーブに、トリエチルアルミニウム1.32ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.13ミリモルおよび上記(1)で得た固体触媒成分をチタン原子換算で0.0026ミリモル装入し、オレフィン類重合用触媒1aを調製した。

[0085] (3) ポリプロピレンの製造

上記(2)で調製したオレフィン類重合用触媒1aを含む攪拌機付オートクレーブに対し、水素ガス2.0リットルと液化プロピレン1.4リットルを装入し、20℃で5分間予備重合を行なった後に昇温し、70℃で1時間重合反応を行うことにより、重合体(ポリプロピレン)を製造した。

得られた重合体において、以下の方法により、固体触媒成分1g当たりの重合活性、得られた重合体のキシレン可溶分(XS)、得られた重合体のMFR(MFR)、平均粒径、微粉量、粗粉量、粒度分布指数(SPAN)、嵩密度を測定した。結果を表1に示す。

[0086] <固体触媒成分1g当たりの重合活性>

固体触媒成分1g当たりの重合活性は、下記の計算により求めた。

$$\text{重合活性(g-p.p/g-触媒)} = \text{得られた重合体の質量(g)} / \text{オレフ}$$

イン類重合用触媒に含まれる固体触媒成分の質量 (g)

[0087] <重合体のキシレン可溶分 (XS : 質量%) >

攪拌装置を具備したフラスコ内に、4.0 gの重合体と、200 mlのp-キシレンを装入し、外部温度をキシレンの沸点以上 (約150℃) とすることにより、フラスコ内部のp-キシレンの温度を沸点下 (137~138℃) に維持しつつ、2時間かけて重合体を溶解した。その後23℃まで冷却し、不溶解成分と溶解成分とを濾過分別した。上記溶解成分の溶液を採取し、加熱減圧乾燥によりp-キシレンを留去して得た残留物をキシレン可溶分 (XS) とし、その質量から、重合体 (ポリプロピレン) に対する相対値 (質量 (wt) %) を求めた。

[0088] <重合体のメルトフローレート (MFR) >

重合体の熔融流れ性を示すメルトフローレート (MFR) は、ASTM D 1238、JIS K 7210に準じて測定した。

[0089] <重合体の粒度分布、微粉量、粗粉量、平均粒径および粒度分布指数>

デジタル画像解析式粒子径分布測定装置 (カムサイザー、(株)堀場製作所製) を用い、下記の測定条件において重合体の体積基準積算粒度分布の自動測定を行ない、粒径75 μm未満の微粉量 (質量 (wt) %)、粒径2800 μmを超える粗粉量 (質量 (wt) %) および粒度分布指数 (SPAN) の測定値を得た。

(測定条件)

ファネル位置	: 6 mm
カメラのカバーエリア	: ベーシックカメラ3%未満、ズームカメラ10%未満
目標カバーエリア	: 0.5%
フィーダ幅	: 40 mm
フィーダコントロールレベル	: 57、40秒
測定開始レベル	: 47
最大コントロールレベル	: 80

コントロールの基準 : 20
画像レート : 50% (1 : 2)
粒子径定義 : 粒子1粒ごとにn回測定したマーチン径の
最小値
S P H T (球形性) フィッティング : 1
クラス上限値 : 対数目盛とし 32 μm ~ 4000 μm の範
囲で50点を選択

[0090] なお、粒度分布指数 (S P A N) は、以下の算出式により算出した。

粒度分布指数 (S P A N) = (体積基準積算粒度で90%の粒径 - 体積基
準積算粒度で10%の粒径) / (体積基準積算粒度で50%の粒径)

[0091] <嵩密度 (B D) >

重合体の嵩密度 (B D) は、J I S K 6721に従って測定した。

[0092] (4) オレフィン類重合用触媒 (エチレン-プロピレン共重合触媒) 1 b の
調製

窒素ガスで完全に置換された内容積2.0リットルの攪拌機付オートクレ
ーブに、トリエチルアルミニウム2.4ミリモル、シクロヘキシルメチルジ
メトキシシラン0.24ミリモルおよび上記(1)で得た固体触媒成分をチ
タン原子換算で0.003ミリモル装入し、オレフィン類重合用触媒 (エチ
レン-プロピレン共重合触媒) 1 b を調製した。

[0093] (5) エチレン-プロピレン共重合体の製造

上記(4)で調製したオレフィン類重合用触媒1 bを含む攪拌機付オート
クレーブに対し、液化プロピレン15モルと水素ガス0.20MPa (分圧
) を装入し、20℃で5分間予備重合を行なった後に昇温し、70℃で75
分間、1段目のホモポリブレン (ホモPP) 重合反応を行なった後、常圧に
戻し、次いでリアクター内を窒素置換してからオートクレーブの計量を行な
い、オートクレーブの風袋質量を差し引いてホモ段 (1段目) の重合活性を
算出した。

尚、重合性能評価およびホモ段ポリマー性能 (MFR、BD) 評価用とし

て、生成した一部のポリマーを分取した。なお、このポリマーのMFRは30 (g/10分)であり、BDは0.39であった。

次に、エチレン／プロピレン／水素を、それぞれモル比が1.0／1.0／0.043となるようリアクター内に投入した後、70℃まで昇温し、エチレン／プロピレン／水素を、それぞれリットル／分が2／2／0.086の割合となるように導入しつつ、1.2MPa、70℃、1時間の条件で反応させることにより、エチレン－プロピレン共重合を得た。

得られたエチレン－プロピレン共重合体において、共重合 (ICP) 活性 (g-ICP / (g-cat・時間))、ブロック率 (質量%)、VOC含有量 (質量ppm) を以下の方法により測定した。結果を表2に示す。

[0094] <エチレン・プロピレンブロック共重合活性 (g-ICP / (g-cat・時間)) >

エチレン・プロピレンブロック共重合体形成時における共重合 (ICP) 活性および得られた共重合体のブロック率は、以下の式により算出した。

共重合 (ICP) 活性 (g-ICP / (g-cat・時間)) = ((I (g) - G (g)) / オレフィン類重合用触媒に含まれる固体触媒成分の質量 (g)) / 1.0 (時間)

ここで、Iは共重合反応終了後のオートクレーブ質量 (g)、GはホモPP重合終了後、未反応モノマーを除去した後のオートクレーブ質量 (g) である。

[0095] <ブロック率 (質量%) >

ブロック率 (質量%) = { (I (g) - G (g)) / (I (g) - F (g)) } × 100

ここで、Iは共重合反応終了後のオートクレーブ質量 (g)、GはホモPP重合終了後、未反応モノマーを除去した後のオートクレーブ質量 (g)、Fはオートクレーブ質量 (g) である。

[0096] <VOC含有量の測定>

上記共重合反応により得られた共重合体を、室温で12時間風乾した後に

200 g 分取し、内容積2リットルのオートクレーブに挿入して、真空ポンプ（（株）アルバック製、型番G-100D、到達真空度 10^{-3} Torr）により70℃、2時間の減圧乾燥を行なった。次いで、オートクレーブ内をプロピレンガスで0.5 MPaに加圧し、0.1 MPaまで減圧する操作を合計3回繰り返し行なった後、オートクレーブ内をプロピレンガスで0.8 MPaまで加圧し、70℃に昇温して1時間保持した。その後、3分間で大気圧まで減圧した後、5分以内に重合体をフラスコに全量回収し、VOC成分を含有させた重合体の質量P（g）を測定した。

上記のフラスコを70℃に加温しながら、ロータリーエバポレーターを用いて乾燥を行い、3時間毎にフラスコ質量を測定し、フラスコ質量が恒量に到達した時点で、乾燥させた重合体の質量S（g）を記録した。

重合体1 gあたりのVOC含有量は、以下の式により算出した。

$$\text{重合体 1 g あたりの VOC 含有量 (質量 ppm)} = \left[\{ P (g) - S (g) \} / 200 (g) \right] \times 1000000$$

[0097]（実施例2）

実施例1の「（1）固体触媒成分の調製」において、フタル酸ジ-n-ブチル 7.0 mlの代わりに、フタル酸ジ-n-プロピル 6.1 ml（26.3ミリモル）を用いた以外は、実施例1と同様にして、固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は2.5質量%、マグネシウム原子の含有率は19.1質量%、ハロゲン原子の含有率は62.8質量%、内部電子供与体の合計含有率は12.2質量%であった。

上記固体触媒成分を用いる以外は実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0098]（実施例3）

実施例1の「（1）固体触媒成分の調製」において、エタノールの添加量を0.33 ml（ジエトキシマグネシウム100質量部に対して1.3質量部）に変更した以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。こ

の固体触媒成分において、チタン原子の含有率は3.2質量%、マグネシウム原子の含有率は19.0質量%、ハロゲン原子の含有率は62.6質量%、内部電子供与体の合計含有率は12.3質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0099] (実施例4)

実施例1の「(1) 固体触媒成分の調製」において、エタノールの添加量を0.13ml (ジエトキシマグネシウム100質量部に対して0.5質量部)に変更した以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は2.8質量%、マグネシウム原子の含有率は18.8質量%、ハロゲン原子の含有率は60.0質量%、内部電子供与体の合計含有率は13.0質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0100] (実施例5)

実施例1の「(1) 固体触媒成分の調製」において、フタル酸ジ-n-ブチル 7.0ml をフタル酸ジエチル 5.4ml (26.3ミリモル)に変更した以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は2.8質量%、マグネシウム原子の含有率は18.8質量%、ハロゲン原子の含有率は60.4質量%、内部電子供与体の合計含有率は13.9質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

す。

[0101] (実施例6)

実施例1の「(1) 固体触媒成分の調製」において、フタル酸ジ-n-ブチル 7.0 ml をジイソブチルマロン酸ジメチル 6.4 ml (26.3 ミリモル) に変更した以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は3.0質量%、マグネシウム原子の含有率は17.9質量%、ハロゲン原子の含有率は60.9質量%、内部電子供与体の合計含有率は14.9質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0102] (実施例7)

実施例1の「(1) 固体触媒成分の調製」において、フタル酸ジ-n-ブチル 7.0 ml をジイソブチルマロン酸ジエチル 7.5 ml (26.3 ミリモル) に変更した以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は3.2質量%、マグネシウム原子の含有率は17.8質量%、ハロゲン原子の含有率は61.2質量%、内部電子供与体の含有率は合計14.5質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0103] (実施例8)

実施例1の「(1) 固体触媒成分の調製」において、フタル酸ジ-n-ブチル 7.0 ml をフタル酸ジイソブチル 7.1 ml (26.3 ミリモル) に変更した以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は2.8質量%、マグネシウム

原子の含有率は18.3質量%、ハロゲン原子の含有率は61.2質量%、内部電子供与体の合計含有率は12.9質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0104] (実施例9)

実施例1の「(1) 固体触媒成分の調製」において、エタノール0.25 mlをイソプロパノール0.26 ml (ジエトキシマグネシウム100質量部に対して1.0質量部)に変更した以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は2.7質量%、マグネシウム原子の含有率は19.0質量%、ハロゲン原子の含有率は62.1質量%、内部電子供与体の合計含有率は12.2質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0105] (実施例10)

実施例1の「(1) 固体触媒成分の調製」において、エタノール0.25 mlをイソブタノール0.25 ml (ジエトキシマグネシウム100質量部に対して1.0質量部)に変更した以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は3.1質量%、マグネシウム原子の含有率は18.3質量%、ハロゲン原子の含有率は61.7質量%、内部電子供与体の合計含有率は13.0質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共

重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0106] (実施例11)

実施例1の「(1) 固体触媒成分の調製」において、ジエトキシマグネシウム20gをエタノール含有量が0.30質量%であるジエトキシマグネシウム(平均粒径 $54\mu\text{m}$ 、嵩密度 $0.32\text{g}/\text{ml}$)20gに変更し、トルエン50mlをトルエン70mlに変更して懸濁液を調製し(このとき、該懸濁液はジエトキシマグネシウム100質量部に対して合計で1.3質量%のエタノールを含有する)、それ以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は2.5質量%、マグネシウム原子の含有率は19.3質量%、ハロゲン原子の含有率は62.3質量%、内部電子供与体の合計含有率は12.0質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0107] (実施例12)

実施例1の「(1) 固体触媒成分の調製」に代えて、以下の方法により固体触媒成分を調製した。

すなわち、窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量500mlの丸底フラスコに四塩化チタン70ml、トルエン50mlを装入して混合溶液を形成し、液温を -10°C に保持した。次いで、窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量200mlの丸底フラスコに、エタノール含有量が0質量%であるジエトキシマグネシウム(平均粒径 $43\mu\text{m}$ 、嵩密度 $0.32\text{g}/\text{ml}$)20gおよび、エタノールを0.36容積%含有させたトルエン70mlを装入して懸濁液を形成した(このとき、該懸濁液はジエトキシマグネシウム100質量部に対して1.0質量部のエタノールを含有す

る。)。この懸濁液を、予め液温 -10°C に保持しておいた前記の混合溶液中に全量添加した後、フラスコ内温を -10°C から 110°C まで昇温し、 110°C においてフタル酸ジ-*n*-プロピル 26.3 ミリモル(6.1m l)を添加後、 110°C を維持しつつ 3 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、上澄みをデカンテーションにより除去し、得られた固体生成物を 100°C のトルエン 200m l で 4 回洗浄した。その後、新たにトルエン 120m l および四塩化チタン 20m l を添加し、 110°C を維持しつつ 2 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、上澄みをデカンテーションにより除去し、 40°C の*n*-ヘプタン 125m l で 8 回洗浄し、減圧乾燥することにより、目的とする固体触媒成分を得た。

この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は 2.9 質量%、マグネシウム原子の含有率は 18.4 質量%、ハロゲン原子の含有率は 61.0 質量%、内部電子供与体の合計含有率は 12.2 質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0108] (実施例13)

実施例1の「(1) 固体触媒成分の調製」において、エタノールの添加量を 0.18m l (ジエトキシマグネシウム 100 質量部に対して 0.7 質量部)に変更した以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は 2.7 質量%、マグネシウム原子の含有率は 18.9 質量%、ハロゲン原子の含有率は 62.5 質量%、内部電子供与体の合計含有率は 12.7 質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0109] (比較例 1)

実施例 1 の「(1) 固体触媒成分の調製」において、エタノールの添加量を 0.76 ml (ジエトキシマグネシウム 100 質量部に対して 3.0 質量部) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は 3.6 質量%、マグネシウム原子の含有率は 18.7 質量%、ハロゲン原子の含有率は 63.6 質量%、内部電子供与体の合計含有率は 11.8 質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例 1 と同様にして重合用触媒を 2 種類調製し、実施例 1 と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造して各種物性を測定したが、得られた重合体は何れも塊状の凝集体となっており、粒度分布および VOC 含有量の測定を行うことができなかった。結果を表 1 および表 2 に示す。

[0110] (比較例 2)

実施例 1 の「(1) 固体触媒成分の調製」において、エタノールの添加量を 0.40 ml (ジエトキシマグネシウム 100 質量部に対して 1.6 質量部) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は 3.2 質量%、マグネシウム原子の含有率は 18.9 質量%、ハロゲン原子の含有率は 63.2 質量%、内部電子供与体の合計含有率は 12.1 質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例 1 と同様にして重合用触媒を 2 種類調製し、実施例 1 と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

[0111] (比較例 3)

実施例 1 の「(1) 固体触媒成分の調製」において、エタノールの添加量を 0.05 ml (ジエトキシマグネシウム 100 質量部に対して 0.2 質量部) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は 2.8 質量%、マグネシウム

ム原子の含有率は18.6質量%、ハロゲン原子の含有率は62.4質量%、内部電子供与体の合計含有率は12.2質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0112] (比較例4)

実施例1の「(1) 固体触媒成分の調製」において、エタノールを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は2.7質量%、マグネシウム原子の含有率は18.7質量%、ハロゲン原子の含有率は62.2質量%、内部電子供与体の合計含有率は12.4質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0113] (実施例14)

実施例1の「(2) オレフィン類重合用触媒1aの調製」において、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.13ミリモルをジエチルアミノトリエトキシシラン0.13ミリモルに変更し、実施例1の「(4) オレフィン類重合用触媒1bの調製」において、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.24ミリモルをジエチルアミノトリエトキシシラン0.24ミリモルに変更した以外は、実施例1と同様にして重合用触媒を2種類調製し、実施例1と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

[0114] (実施例15)

実施例1の「(2) オレフィン類重合用触媒1aの調製」において、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.13ミリモルをジシクロペンチルビ

ス（エチルアミノ）シラン 0.26 ミリモルに変更し、実施例 1 の「（４）オレフィン類重合用触媒 1 b の調製」において、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.24 ミリモルをジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シラン 0.48 ミリモルに変更した以外は、実施例 1 と同様にして重合用触媒を 2 種類調製し、実施例 1 と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレンープロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

[0115] （実施例 1 6）

実施例 1 の「（２）オレフィン類重合用触媒 1 a の調製」において、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.13 ミリモルを 2-イソプロピルー 2-イソブチルー 1, 3-ジメトキシプロパン 0.13 ミリモルに変更し、実施例 1 の「（４）オレフィン類重合用触媒 1 B の調製」において、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.24 ミリモルを 2-イソプロピルー 2-イソブチルー 1, 3-ジメトキシプロパン 0.24 ミリモルに変更した以外は、実施例 1 と同様にして重合用触媒を 2 種類調製し、実施例 1 と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレンープロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

[0116] （実施例 1 7）

実施例 1 の「（１）固体触媒成分の調製」において、フタル酸ジ-n-ブチル 7.0 ml の代わりにベンジリデンマロン酸ジエチル 5.9 ml（26.3 ミリモル）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は 2.6 質量%、マグネシウム原子の含有率は 19.0 質量%、ハロゲン原子の含有率は 61.7 質量%、内部電子供与体の含有率は合計 13.4 質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例 1 と同様にして重合用触媒を 2 種類調製し、実施例 1 と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレンープロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

[0117] (実施例 18)

実施例 1 の「(1) 固体触媒成分の調製」において、フタル酸ジ-n-ブチル 7.0 ml の代わりに炭酸(2-エトキシエチル)エチル 2.1 ml (13.1 ミリモル) および、3,3-ビス(メトキシメチル)-2,6-ジメチルヘプタン 3.4 ml (13.2 ミリモル) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は 2.1 質量%、マグネシウム原子の含有率は 18.8 質量%、ハロゲン原子の含有率は 62.7 質量%、内部電子供与体の含有率は合計 12.4 質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例 1 と同様にして重合用触媒を 2 種類調製し、実施例 1 と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

[0118] (実施例 19)

実施例 1 の「(1) 固体触媒成分の調製」において、フタル酸ジ-n-ブチル 7.0 ml の代わりにテトラヒドロフタル酸ジエチル 5.3 ml (26.3 ミリモル) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分を調製した。この固体触媒成分において、チタン原子の含有率は 2.8 質量%、マグネシウム原子の含有率は 18.0 質量%、ハロゲン原子の含有率は 61.5 質量%、内部電子供与体の含有率は合計 13.4 質量%であった。

上記固体触媒成分を用いて実施例 1 と同様にして重合用触媒を 2 種類調製し、実施例 1 と同様にして、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ製造し、各種物性を測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

[0119]

[表1]

	アルコール量 (質量部*)	ホモ活性 (g-PP /g-cat)	MFR (g/10 分)	XS (wt%)	微粉 (wt%)	粗粉 (wt%)	SPAN	BD (g/cm ³)
実施例 1	1.0	54,000	4.8	1.4	0.3	0.6	0.56	0.42
実施例 2	1.0	52,800	4.5	1.1	0.3	0.5	0.51	0.40
実施例 3	1.3	54,600	5.6	1.4	0.5	0.7	0.58	0.39
実施例 4	0.5	52,800	5.3	1.3	0.6	0.3	0.46	0.41
実施例 5	1.0	49,100	4.0	1.4	0.4	0.7	0.59	0.40
実施例 6	1.0	48,900	17	2.0	0.1	0.2	0.44	0.40
実施例 7	1.0	50,800	12	2.8	0.1	0.3	0.47	0.40
実施例 8	1.0	55,300	6.0	1.6	0.4	0.5	0.52	0.40
実施例 9	1.0	50,700	5.9	1.3	0.4	0.6	0.59	0.40
実施例 10	1.0	49,500	5.5	1.4	0.5	0.6	0.61	0.39
実施例 11	1.3	53,100	6.0	1.4	0.5	0.5	0.58	0.38
実施例 12	1.0	52,200	5.8	1.3	0.4	0.4	0.49	0.40
実施例 13	0.7	50,600	5.8	1.3	0.4	0.4	0.52	0.41
比較例 1	3.0	30,800	9.7	3.1	測定 不能	同左	同左	0.31
比較例 2	1.6	43,400	6.9	1.9	2.1	0.9	1.09	0.35
比較例 3	0.2	53,300	4.5	1.1	0.8	0.3	0.48	0.42
比較例 4	0	52,200	5.1	1.2	0.7	0.3	0.50	0.42
実施例 14	1.0	47,100	18	1.4	0.5	0.5	0.52	0.40
実施例 15	1.0	50,600	22	1.5	0.4	0.5	0.50	0.40
実施例 16	1.0	49,000	16	1.4	0.4	0.7	0.55	0.39
実施例 17	1.0	52,100	4.1	1.8	0.3	0.5	0.54	0.40
実施例 18	1.0	46,600	5.2	1.0	0.6	0.7	0.59	0.39
実施例 19	1.0	48,400	4.4	1.3	0.7	0.7	0.61	0.39

*) ジアルコキシマグネシウム 100 質量部に対する質量部

[0120] [表2]

	アルコール量 (質量部*)	ICP 活性 (g-ICP/g-cat・時間)	ブロック率 (質量%)	VOC 量 (質量 ppm)
実施例 1	1.0	16,200	20	2420
実施例 2	1.0	16,800	24	1980
実施例 3	1.3	16,000	23	2060
実施例 4	0.5	14,900	24	2880
実施例 5	1.0	14,400	23	2100
実施例 6	1.0	14,200	20	2030
実施例 7	1.0	15,400	21	2130
実施例 8	1.0	15,900	20	2200
実施例 9	1.0	13,200	20	2510
実施例 10	1.0	14,400	21	2340
実施例 11	1.3	15,000	22	2090
実施例 12	1.0	12,900	20	1810
実施例 13	0.7	13,400	22	2260
比較例 1	3.0	8,300	29	データ無
比較例 2	1.6	12,300	18	1430
比較例 3	0.2	15,100	23	4060
比較例 4	0	14,100	24	4850
実施例 14	1.0	11,000	18	2120
実施例 15	1.0	17,200	28	2200
実施例 16	1.0	16,700	22	2170
実施例 17	1.0	14,200	22	2030
実施例 18	1.0	13,700	23	2110
実施例 19	1.0	14,900	23	2240

*) ジアルコキシマグネシウム 100 質量部に対する質量部

[0121] 表 1 および表 2 の結果から、実施例 1 ～実施例 19 で得られた固体触媒成分は、ジアルコキシマグネシウムを、特定のアールコールが特定量存在する条

件下で不活性有機溶媒に懸濁して調製されてなるものであることから、オレフィン類重合用触媒に用いたときに、高い重合活性の下でオレフィン類を共重合させることができ、微粉含有量、粗粉含有量および揮発性有機成分（VOC）含有量が低減されたオレフィン類重合体を高収率で得ることができるものであることが分かる。

[0122] これに対して、表1および表2に示すように、比較例1および比較例2で得られた固体触媒成分は、固体触媒調製時におけるアルコール添加量がジアルコキシマグネシウム100質量部に対して3.0質量部または1.6質量部と多いことから、比較例1においては、重合活性（ホモ活性およびICP活性）が低く、MFRおよびXSが高く、粒度分布およびVOC含有量の測定を行うことができない塊状の重合体しか得られず、比較例2においては、微粉および粗粉の含有割合が高く、SPANの大きな重合体しか得られないことが分かる。

[0123] また、表1および表2に示すように、比較例3および比較例4で得られた固体触媒成分は、固体触媒調製時におけるアルコール添加量がジアルコキシマグネシウム100質量部に対して0.2質量部または0質量部と少ないことから、得られる重合体のVOC含有量が高くなることが分かる。

産業上の利用可能性

[0124] 本発明によれば、オレフィン類重合用触媒に用いたときに、高い重合活性の下でオレフィン類を重合させることができ、微粉含有量、粗粉含有量および揮発性有機成分（VOC）含有量が低減されたオレフィン類重合体を高収率で得ることのできるオレフィン類重合用固体触媒成分を提供することができるとともに、該固体触媒成分を用いたオレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] ジアルコキシマグネシウム (a) と、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソプロパノール、イソブタノールおよびt-ブタノールから選ばれる少なくとも1種のアルコール (b) とを、前記ジアルコキシマグネシウム100質量部に対して前記アルコールが合計で0.5～1.5質量部となるように不活性有機溶媒に懸濁させ、次いで内部電子供与体 (c) およびハロゲン化チタン化合物 (d) を接触してなることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。

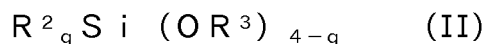
[請求項2] (α) 請求項1に記載の固体触媒成分と、
(β) 下記一般式 (I)



(式中、 R^1 は、炭素数1～6のヒドロカルビル基を示し、 R^1 が複数存在する場合、各 R^1 は同一であっても異なってもよく、 Q は水素原子、炭素数1～6のヒドロカルビルオキシ基、あるいはハロゲン原子を示し、 Q が複数存在する場合、各 Q は同一であっても異なってもよく、 p は $0 < p \leq 3$ の実数である。) で表される有機アルミニウム化合物と、

(γ) 外部電子供与性化合物と
を含有することを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

[請求項3] 前記 (γ) 外部電子供与性化合物が、
下記一般式 (II)



(式中、 R^2 は炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、炭素数6～15の芳香族炭化水素基または炭素数6～15の置換基を有する芳香族炭化水素基を示し、 R^2 が複数存在する場合、各 R^2 は同一であっても異なってもよく、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、

炭素数 3～6 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 の芳香族炭化水素基、または置換基を有する炭素数 7～12 の芳香族炭化水素基を示し、 R^3 が複数存在する場合、各 R^3 は同一であっても異なってもよく、 q は $0 \leq q \leq 3$ の整数である。) で表される有機ケイ素化合物および下記一般式 (III)



(式中、 R^4 および R^5 は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、ビニル基、炭素数 3～20 のアルケニル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、または炭素数 6～20 のアリール基を示し、 $R^4 R^5 N$ 基を構成する R^4 および R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、また互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^4 R^5 N$ 基が複数存在する場合、各 $R^4 R^5 N$ 基は互いに同一であっても異なってもよい。 R^6 は炭素数 1～20 のアルキル基、ビニル基、炭素数 3～12 のアルケニル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、ビニルオキシ基、炭素数 3～20 のアルケニルオキシ基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基若しくはシクロアルキルオキシ基または炭素数 6～20 のアリール基若しくはアリールオキシ基を示し、 R^6 が複数存在する場合、各 R^6 は同一であっても異なってもよい。 s は 1～3 の整数である。)

で表されるアミノシラン化合物

から選ばれる一種以上である請求項 2 に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項 4]

前記 (γ) 外部電子供与性化合物が、フェニルトリメトキシシラン、*n*-ブチ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、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルエチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジ

メトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチ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、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、*t*-ブチルメチルビス（エチルアミノ）シラン、ジシクロヘキシルビス（エチルアミノ）シラン、ジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシランまたはジエチルアミノトリエトキシシランである請求項3に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項5] 前記（γ）外部電子供与性化合物が、下記一般式（IV）



（式中、 R^8 および R^9 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基若しくはハロゲン置換芳香族炭化水素基、置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基、炭素数1～12のアルキルアミノ基または炭素数2～12のジアルキルアミノ基を示し、互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^7 および R^{10} は、炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基若しくはハロゲン置換芳香族炭化水素基または置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。）

で表されるジエーテル化合物から選ばれる一種以上である請求項2に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項6] 前記ジエーテル化合物が、2-イソプロピルー2-イソブチルー1,3-ジメトキシプロパンまたは9,9-ビス（メトキシメチル）フ

ルオレンである請求項 5 に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項 7] 請求項 2 ～請求項 6 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合を行うことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法。