

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及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及びオレフィン類重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、オレフィン類重合用触媒として、チタンなどの遷移金属触媒成分とアルミニウムなどの典型金属触媒成分とからなる固体触媒が広く知られている。

[0003] プロピレンなどのオレフィン類の重合においては、マグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子及び電子供与性化合物を必須成分として含む固体触媒成分が知られている。また該固体触媒成分、有機アルミニウム化合物及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。

[0004] たとえば、特許文献1には、フタル酸エステル等の電子供与性化合物が担持された固体状チタン触媒成分と、助触媒成分として有機アルミニウム化合物と、少なくとも一つのSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物とを含むオレフィン類重合用触媒を用いてプロピレンを重合させる方法が提案されており、上記特許文献を含め多くの文献において電子供与性化合物としてフタル酸エステルを使用し、高い重合活性の下、高立体規則性ポリマーを得る方法が提案されている。

[0005] しかしながら、フタル酸エステル的一种であるフタル酸ジ-n-ブチルやフタル酸ベンジルブチルは、欧州のRegistration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH) 規制におけるSubstan

ce of Very High Concern (SVHC) 物質として特定されており、環境負荷低減の観点から、SVHC物質を使用しない触媒系への転換要求が高まっている。

[0006] このような状況下、REACH規制対象とされていない、アルコキシアルキルエステル、マレイン酸エステル、シクロヘキセンジカルボン酸ジエステル等のフタル酸エステル以外の電子供与性化合物を使用して調製される固体触媒成分が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭57-63310号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記の如きフタル酸エステル以外の電子供与性化合物を用いた固体触媒成分は、重合に供した際、フタル酸エステルを用いた固体触媒成分と同等の性能を発揮し難く、特に、得られる重合体において立体規則性等の一次物性に劣っていたり、オレフィン類を共重合した際の共重合活性や得られる共重合体のブロック率等の点で劣る傾向があることから、さらなる改良が求められるようになっていた。さらに、得られる重合体の剛性や耐衝撃強度などを向上させるため、分子量分布が広い重合体を得ることが可能なオレフィン類重合用固体触媒成分が求められている。

[0009] 例えば、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物としてアルコキシアルキルエステルを含有する固体触媒成分は、オレフィン重合に用いた場合に、重合活性がフタル酸エステルを用いた固体触媒成分に対しやや劣る傾向にあり、得られる重合体の立体規則性も、高いレベルにあるとは言い難い。

[0010] また、例えばフタル酸エステル以外の電子供与性化合物としてマレイン酸エステルを含有する固体触媒成分は、オレフィン重合に用いた場合、得られる重合体の立体規則性は高いレベルにあるとは言い難い。

- [0011] さらに、例えばフタル酸エステル以外の電子供与性化合物としてシクロヘキセンジカルボン酸ジエステルを含有する固体触媒成分は、オレフィン重合に用いた場合に、得られる重合体の立体規則性がフタル酸エステルを用いた固体触媒成分と同等の水準に達する一方で、共重合時の共重合活性や得られる共重合体のブロック率は高いレベルにあるとは言い難い。
- [0012] このように、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を用いた場合に、得られる重合体の立体規則性および分子量分布の広さ、共重合活性ならびに得られる共重合体のブロック率について実用上バランスよく実現し得る固体触媒成分は知られていなかった。
- [0013] このような状況下、本発明は、フタル酸エステル以外のR E A C H規制対象とされていない電子供与性化合物を含む固体触媒成分であって、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含む固体触媒成分であって、得られる重合体の立体規則性および分子量分布の広さ、共重合活性ならびに得られる共重合体のブロック率について実用上十分な水準を満たしつつバランスよく実現し得るオレフィン重合用固体触媒成分を提供するとともに、係るオレフィン類重合用固体触媒成分を用いたオレフィン重合用触媒及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

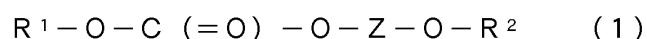
- [0014] 上記技術課題を解決すべく、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、マグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子、エーテルカーボネート化合物（A）及びコハク酸ジエステル化合物（B）を含み、エーテルカーボネート化合物（A）の含有量が、コハク酸ジエステル化合物（B）の含有量に対し、特定の量比関係にあるオレフィン類重合用固体触媒成分により、上記技術課題を解決し得ることを見出し、本知見に基づいて本発明を完成するに至った。
- [0015] すなわち、本発明は、
- （1）マグネシウム、チタン、ハロゲン、エーテルカーボネート化合物（A）及びコハク酸ジエステル化合物（B）を含み、下記式
- （エーテルカーボネート化合物（A）の含有量／コハク酸ジエステル化合物

(B) の含有量)

で表されるモル比が、0.01～1.00である

ことを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分、

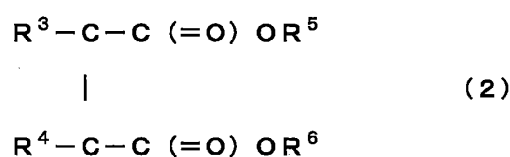
(2) 前記エーテルカーボネート化合物 (A) が、下記一般式 (1) ;



(式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数 1～20 の直鎖状アルキル基、炭素数 3～20 の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数 3～20 の直鎖状アルケニル基又は分岐アルケニル基、炭素数 1～20 の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、炭素数 3～20 の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数 2～20 の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基、炭素数 3～20 の分岐ハロゲン置換アルケニル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルケニル基、炭素数 3～20 のハロゲン置換シクロアルキル基、炭素数 3～20 のハロゲン置換シクロアルケニル基、炭素数 6～24 の芳香族炭化水素基、炭素数 6～24 のハロゲン置換芳香族炭化水素基、結合末端が炭素原子である炭素数 2～24 の窒素原子含有炭化水素基、結合末端が炭素原子である炭素数 2～24 の酸素原子含有炭化水素基又は結合末端が炭素原子である炭素数 2～24 のリン含有炭化水素基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、但し、該炭素数 2～24 の窒素原子含有炭化水素基は、結合末端が $C=N$ 基であるもの、該炭素数 2～24 の酸素原子含有炭化水素基は、結合末端がカルボニル基であるもの、該炭素数 2～24 のリン含有炭化水素基は、結合末端が $C=P$ 基であるものをそれぞれ除く。 Z は、炭素原子又は炭素鎖を介して結合する結合性基を示す。) で表される化合物から選ばれる一種以上である上記 (1) に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

(3) 前記コハク酸エステル化合物 (B) が、下記一般式 (2) ;

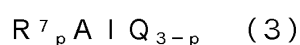
[化1]



(式中、 R^3 及び R^4 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であって互いに同一であってもよいし異なってもよく、 R^5 及び R^6 は炭素数2～4の直鎖アルキル基又は分岐アルキル基であって互いに同一であってもよいし異なってもよい。)

で表される化合物から選ばれる一種以上である上記(1)又は(2)に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

(4) (1) 上記(1)～(3)のいずれかに記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、及び(11)下記一般式(3)；

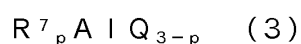


(式中、 R^7 は、炭素数1～6のアルキル基であり、Qは、水素原子あるいはハロゲンであり、pは、 $0 < p \leq 3$ の実数であり、 R^7 が複数存在する場合、各 R^7 は互いに同一であっても異なってもよく、Qが複数存在する場合、各Qは互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされる有機アルミニウム化合物

を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒、

(5) (1) 上記(1)～(3)のいずれかに記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

(11) 下記一般式(3)；



(式中、 R^7 は、炭素数1～6のアルキル基であり、Qは、水素原子あるいはハロゲンであり、pは、 $0 < p \leq 3$ の実数であり、 R^7 が複数存在する場合、各 R^7 は互いに同一であっても異なってもよく、Qが複数存在する場合、各Qは互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされる有機アルミニウム化合物、及び

(111) 外部電子供与性化合物

を含むことを特徴とする上記(4)に記載のオレフィン類重合用触媒、

(6) 上記(4)又は(5)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

- [0016] 本発明によれば、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含むものであるにも拘わらず、得られる重合体の立体規則性および分子量分布の広さ、共重合活性ならびに得られる共重合体のブロック率について実用上十分な水準を満たしつつバランスよく実現し得るオレフィン重合用固体触媒成分を提供するとともに、係るオレフィン類重合用固体触媒成分を用いたオレフィン重合用触媒及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

- [0017] 先ず、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分について説明する。
- 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲン、エーテルカーボネート化合物（A）及びコハク酸ジエステル化合物（B）を含み、下記式
- $$\left(\text{エーテルカーボネート化合物（A）の含有量} / \text{コハク酸ジエステル化合物（B）の含有量} \right)$$
- で表されるモル比が、0.01～1.00である
- ことを特徴とするものである。
- [0018] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分に含まれるハロゲンとしては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選ばれる一種以上の原子が好ましく、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選ばれる一種以上がより好ましく、塩素原子及びヨウ素原子から選ばれる一種以上がさらに好ましい。
- [0019] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分に含まれるエーテルカーボネート化合物（A）としては、下記一般式（1）；
- $$R^1-O-C(=O)-O-Z-O-R^2 \quad (1)$$
- （式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数3～20の直鎖状アルケニル基又は分岐アルケニル基、炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、炭素

数 3 ～ 20 の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数 2 ～ 20 の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基、炭素数 3 ～ 20 の分岐ハロゲン置換アルケニル基、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルケニル基、炭素数 3 ～ 20 のハロゲン置換シクロアルキル基、炭素数 3 ～ 20 のハロゲン置換シクロアルケニル基、炭素数 6 ～ 24 の芳香族炭化水素基、炭素数 6 ～ 24 のハロゲン置換芳香族炭化水素基、結合末端が炭素原子である炭素数 2 ～ 24 の窒素原子含有炭化水素基、結合末端が炭素原子である炭素数 2 ～ 24 の酸素原子含有炭化水素基又は結合末端が炭素原子である炭素数 2 ～ 24 のリン含有炭化水素基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、但し、該炭素数 2 ～ 24 の窒素原子含有炭化水素基は、結合末端が $C=N$ 基であるもの、該炭素数 2 ～ 24 の酸素原子含有炭化水素基は、結合末端がカルボニル基であるもの、該炭素数 2 ～ 24 のリン含有炭化水素基は、結合末端が $C=P$ 基であるものをそれぞれ除く。Z は、炭素原子又は炭素鎖を介して結合する結合性基を示す。)

で表される化合物から選ばれる一種以上であることが好ましい。

[0020] 上記一般式 (1) 中の R^1 、 R^2 の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状アルキル基としては、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*-ペンチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。好ましくは炭素数 1 ～ 12 の直鎖状アルキル基である。

[0021] また、前記 R^1 、 R^2 の炭素数 3 ～ 20 の分岐アルキル基としては、例えばイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの 2 級炭素又は 3 級炭素を有するアルキル基が挙げられる。好ましくは炭素数 3 ～ 12 の分岐アルキル基である。

[0022] また、前記 R^1 、 R^2 の炭素数 3 ～ 20 の直鎖状アルケニル基としては、アリル基、3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基、10-ドデセニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数 3 ～ 12 の直鎖状アルケニル基である。炭素数 3 ～ 20 の分岐アルケニル基としては

、イソプロペニル基、イソブテニル基、イソペンテニル基、2-エチル、3-ヘキセニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数3～12の分岐アルケニル基である。

[0023] また、前記R¹、R²の炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルキル基としては、例えばハロゲン化メチル基、ハロゲン化エチル基、ハロゲン化n-プロピル基、ハロゲン化n-ブチル基、ハロゲン化n-ペンチル基、ハロゲン化n-ヘキシル基、ハロゲン化n-ペンチル基、ハロゲン化n-オクチル基、ハロゲン化ノニル基、ハロゲン化デシル基、ハロゲン置換ウンデシル基、ハロゲン置換ドデシル基等が挙げられる。好ましくは、炭素数1～12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基である。また、炭素数3～20の分岐ハロゲン置換アルキル基としては、ハロゲン化イソプロピル基、ハロゲン化イソブチル基、ハロゲン化2-エチルヘキシル基、ハロゲン化ネオペンチル基等が挙げられる。好ましくは、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキル基である。

[0024] また、前記R¹、R²の、炭素数2～20の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基としては、2-ハロゲン化ビニル基、3-ハロゲン化アリル基、3-ハロゲン化-2-ブテニル基、4-ハロゲン化-3-ブテニル基、パーハロゲン化-2-ブテニル基、6-ハロゲン化-4-ヘキセニル基、3-トリハロゲン化メチル-2-プロペニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数2～12のハロゲン置換アルケニル基である。また、炭素数3～20の分岐ハロゲン置換アルケニル基としては、3-トリハロゲン化-2-ブテニル基、2-ペンタハロゲン化エチル-3-ヘキセニル基、6-ハロゲン化-3-エチル-4-ヘキセニル基、3-ハロゲン化イソブテニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルケニル基である。

[0025] また、前記R¹、R²の炭素数3～20のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ブチルシクロペン

チル基等が挙げられる。好ましくは炭素数3～12のシクロアルキル基である。また、炭素数3～20のシクロアルケニル基としては、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、ノルボルネン基、等が挙げられる。好ましくは炭素数3～12のシクロアルケニル基である。

[0026] また、前記R¹、R²の炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルキル基としては、ハロゲン置換シクロプロピル基、ハロゲン置換シクロブチル基、ハロゲン置換シクロペンチル基、ハロゲン置換トリメチルシクロペンチル基、ハロゲン置換シクロヘキシル基、ハロゲン置換メチルシクロヘキシル基、ハロゲン置換シクロヘプチル基、ハロゲン置換シクロオクチル基、ハロゲン置換シクロノニル基、ハロゲン置換シクロデシル基、ハロゲン置換ブチルシクロペンチル等が挙げられる。好ましくは炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルキル基である。

[0027] また、前記R¹、R²の炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルケニル基としては、ハロゲン置換シクロプロペニル基、ハロゲン置換シクロブテニル基、ハロゲン置換シクロペンテニル基、ハロゲン置換トリメチルシクロペンテニル基、ハロゲン置換シクロヘキデニル基、ハロゲン置換メチルシクロヘキセニル基、ハロゲン置換シクロヘプテニル基、ハロゲン置換シクロオクテニル基、ハロゲン置換シクロノネニル基、ハロゲン置換シクロデセニル基、ハロゲン置換ブチルシクロペンテニル等が挙げられる。好ましくは炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルケニル基である。

[0028] また、前記R¹、R²の炭素数6～24の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、1-フェニルブチル基、4-フェニルブチル基、2-フェニルヘプチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、1,8-ジメチルナフチル基等が挙げられる。好ましくは炭素数6～12の芳香族炭化水素基である。

[0029] また、前記R¹、R²の炭素数6～24のハロゲン置換芳香族炭化水素基と

しては、ハロゲン化フェニル基、ハロゲン化メチルフェニル基、トリハロゲン化メチルフェニル基、パーハロゲン化ベンジル基、パーハロゲン化フェニル基、2-フェニル-2-ハロゲン化エチル基、パーハロゲン化ナフチル基、4-フェニル-2,3-ジハロゲン化ブチル基等が挙げられる。好ましくは炭素数6~12のハロゲン置換芳香族炭化水素基である。

[0030] なお、前記 R^1 、 R^2 のハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アルケニル基、ハロゲン置換シクロアルキル基、ハロゲン置換シクロアルケニル基、及びハロゲン置換芳香族炭化水素基において、ハロゲン種としては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられ、好ましくはフッ素、塩素又は臭素である。

[0031] また、前記 R^1 、 R^2 の結合末端がC=N基であるものを除く炭素数2~24の窒素原子含有炭化水素基は、結合末端が炭素原子である基であり、例えば、メチルアミノメチル基、ジメチルアミノメチル基、エチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、プロピルアミノメチル基、ジプロピルアミノメチル基、メチルアミノエチル基、ジメチルアミノエチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、プロピルアミノエチル基、ジプロピルアミノエチル基、ブチルアミノエチル基、ジブチルアミノエチル基、ペンチルアミノエチル基、ジペンチルアミノエチル基、ヘキシルアミノエチル基、ヘキシルメチルアミノエチル基、ヘプチルメチルアミノエチル基、ジヘプチルアミノメチル基、オクチルメチルアミノメチル基、ジオクチルアミノエチル基、ノニルアミノメチル基、ジノニルアミノメチル基、デシルアミノメチル基、ジデシルアミノ基、シクロヘキシルアミノメチル基、ジシクロヘキシルアミノメチル基などのアルキルアミノアルキル基、フェニルアミノメチル基、ジフェニルアミノメチル基、ジトリルアミノメチル基、ジナフチルアミノ基メチル、メチルフェニルアミノエチル基などのアリールアミノアルキル基又はアルキルアリールアミノアルキル基、多環状アミノアルキル基、アニリノ基、ジメチルアミノフェニル基、ビスジメチルアミノフェニル基等のアミノ基含有芳香族炭化水素基、メチルイミノメチル、エチルイミノエチル、

プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどのイミノアルキル基等が挙げられる。好ましくは炭素数2～12の窒素原子含有炭化水素基である。なお、結合末端とは、R¹、R²が結合する酸素原子側の原子又は基を言う。

[0032] また、前記R¹、R²の結合末端がカルボニル基であるものを除く炭素数2～24の酸素原子含有炭化水素基としては、結合末端が炭素原子である基であり、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、イソプロポキシメチル基、イソブトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、イソプロポキシエチル基、イソブトキシエチル基などのエーテル基含有炭化水素基、フェノキシメチル基、メチルフェノキシメチル基、ジメチルフェノキシメチル基、ナフトキシメチル基などのアリーロキシアルキル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシアリール基、アセトキシメチル基などが挙げられる。好ましくは炭素数2～12の酸素原子含有炭化水素基である。

なお、結合末端とは、R¹、R²が結合する酸素原子側の原子又は基を言う。

[0033] また、前記R¹、R²の炭素数2～24の結合末端がC=P基であるものを除くリン含有炭化水素基としては、結合末端が炭素原子である基であり、例えば、ジメチルホスフィノメチル基、ジブチルホスフィノメチル基、ジシクロヘキシルホスフィノメチル基、ジメチルホスフィノエチル基、ジブチルホスフィノエチル基、ジシクロヘキシルホスフィノエチル基などのジアルキルホスフィノアルキル基、ジフェニルホスフィノメチル基、ジトリルホスフィノメチル基などのジアリールホスフィノアルキル基、ジメチルホスフィノフェニル基、ジエチルホスフィノフェニル基等のホスフィノ基置換アリール基などが挙げられる。好ましくは炭素数2～12のリン含有炭化水素基である。なお、結合末端とは、R¹、R²が結合する酸素原子側の原子又は基を言う。

[0034] 前記 R^2 の特に好ましい基は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 3 ～ 12 の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ～ 12 の直鎖状アルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 3 ～ 12 の分岐アルケニル基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 3 ～ 12 の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数 3 ～ 12 の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 3 ～ 12 の分岐ハロゲン置換アルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 4 ～ 12 のシクロアルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 4 ～

12 のシクロアルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 4 ～ 12 のハロゲン置換シクロアルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 4 ～ 12 のハロゲン置換シクロアルケニル基、又は結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 7 ～ 12 の芳香族炭化水素基である。なお、 R^2 における当該結合末端とは、 R^2 が結合する酸素原子側の基を言う。

[0035] 一般式 (1) 中、Z はカーボネート基とエーテル基 (OR^2 基) を結合する二価の結合性基であり、好ましくは、Z が結合する 2 つの酸素原子間は炭素鎖で結合され、該炭素鎖が 2 個の炭素原子で構成されている結合性基である。なお、Z がシクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、ハロゲン置換シクロアルキレン基、ハロゲン置換シクロアルケニレン基、芳香族炭化水素基又はハロゲン置換芳香族炭化水素基のような環状の基における Z が結合する 2 つの酸素原子間は炭素鎖で結合され、該炭素鎖が 2 個の炭素原子で構成されている結合性基とは、環状を構成する炭素鎖の中の隣接する 2 個の炭素鎖が、当該 Z が結合する 2 つの酸素原子間にある炭素鎖であることを意味する。

[0036] 前記 Z の好ましい基は、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状アルキレン基、炭素数 3 ～ 20 の分岐アルキレン基、ビニレン基、炭素数 3 ～ 20 の直鎖状アルケニレン基又は分岐アルケニレン基、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基、炭素数 3 ～ 20 の分岐ハロゲン置換アルキレン基、炭素数 3 ～ 2

0の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基また分岐ハロゲン置換アルケニレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルケニレン基、炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルキレン基、炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルケニレン基、炭素数6～24の芳香族炭化水素基、炭素数6～

24のハロゲン置換芳香族炭化水素基、炭素数1～24の窒素原子含有炭化水素基、炭素数1～24の酸素原子含有炭化水素基又は炭素数1～24のリン含有炭化水素基である。

[0037] また、前記Zの特に好ましい基は、炭素数2の直鎖状アルキレン基、炭素数3～12の分岐アルキレン基、ビニレン基、炭素数3～12の直鎖状アルケニレン基又は分岐アルケニレン基、炭素数2～12の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキレン基、炭素数3～12の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基又は分岐ハロゲン置換アルケニレン基、炭素数3～12のシクロアルキレン基、炭素数3～12のシクロアルケニレン基、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルキレン基、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルケニレン基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、炭素数6～12のハロゲン置換芳香族炭化水素基、炭素数2～12の窒素原子含有炭化水素基、炭素数2～12の酸素原子含有炭化水素基又は炭素数2～12のリン含有炭化水素基であり、Zが結合する2つの酸素原子間には炭素鎖で結合され、当該炭素鎖が2個の炭素原子で構成されているものである。

[0038] 前記Zの炭素数1～20の直鎖状アルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基など挙げられる。好ましくは、炭素数2～12の直鎖状アルキレン基である。

[0039] 前記Zの炭素数3～20の分岐アルキレン基としては、1-メチルエチレ

ン基、2-メチルトリメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルヘキサメチレン基、4-メチルヘプタメチレン基、4-メチルオクタメチレン基、5-メチルノナメチレン基、5-メチルデカメチレン基、6-メチルウンデカメチレン基、7-メチルドデカメチレン基、7-メチルトリデカメチレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3～12の分岐アルキレン基である。

[0040] 前記Zの炭素数3～20の直鎖状アルケニレン基としては、プロペニレン基、ブテニレン基、ヘキセニレン基、オクテニレン基、オクタデセニレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3～12の直鎖状アルケニレン基である。

[0041] 前記Zの炭素数3～20の分岐アルケニレン基としては、2-メチルプロペニレン基、2, 2-ジメチルブテニレン基、3-メチル-2-ブテニレン基、3-エチル-2-ブテニレン基、2-メチルオクテニレン基、2, 4-ジメチル-2-ブテニレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3～12の分岐アルケニレン基である。

[0042] 前記Zの炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基としては、ジクロロンメチレン基、クロロメチレン基、ジクロロメチレン基、テトラクロロエチレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3～12の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基である。

[0043] 前記Zの炭素数1～20の分岐ハロゲン置換アルキレン基としては、1, 2-ビスクロロメチルエチレン基、2, 2-ビス(クロロメチル)プロピレン基、1, 2-ビスジクロロメチルエチレン基、1, 2-ビス(トリクロロメチル)エチレン基、2, 2-ジクロロプロピレン基、1, 1, 2, 2-テトラクロロエチレン基、1-トリフルオロメチルエチレン基、1-ペンタフルオロフェニルエチレン基等が挙げられる。好ましくは、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキレン基である。

[0044] 前記Zの炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基としては、ジクロロエテニレン基、ジフルオロエテニレン基、3, 3-ジクロロプロペ

ニレン基、1, 2-ジフルオロプロペニレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3～12の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基である。

[0045] 前記Zの炭素数1～20の分岐ハロゲン置換アルキレン基としては、3, 4-ジクロロ-1, 2-ブチレン基、2, 2-ジクロロ-1, 3-ブチレン基、1, 2-ジフルオロ-1, 2-プロピレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキレン基である。

[0046] 前記Zの炭素数3～20のシクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロプロピレン基、2-メチルシクロプロピレン基、シクロブチレン基、2, 2-ジメチルシクロブチレン基、2, 3-ジメチルシクロペンチレン基、1, 3, 3-トリメチルシクロヘキシレン基、シクロオクチレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3～12のシクロアルキレン基である。

[0047] 前記Zの炭素数3～20のシクロアルケニレン基としては、シクロペンテニレン基、2, 4-シクロペンタジエニレン基、シクロヘキセニレン基、1, 4-シクロヘキサジエニレン基、シクロヘプテニレン基、メチルシクロペンテニレン基、メチルシクロヘキセニレン基、メチルシクロヘプテニレン基、ジシクロデシレン基、トリシクロデシレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3～12のシクロアルケニレン基である。

[0048] 前記Zの炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルキレン基としては、3-クロロ-1, 2-シクロペンチレン基、3, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 2-シクロヘキシレン基、3, 3-ジクロロ-1, 2-シクロプロピレン基、2-クロロメチルシクロプロピレン基、3, 4-ジクロロ-1, 2-シクロブチレン基、3, 3-ビス(ジクロロメチル)-1, 2-シクロブチレン基、2, 3-ビス(ジクロロメチル)シクロペンチレン基、1, 3, 3-トリス(フルオロメチル)-1, 2-シクロヘキシレン基、3-トリクロロメチル-1, 2-シクロオクチレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルキレン基である。

[0049] 前記Zの炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルケニレン基としては、

5-クロロ-1, 2-シクロ-4-ヘキセニレン基、3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1, 2-シクロ-6-オクテニレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3~12のハロゲン置換シクロアルケニレン基である。

[0050] 前記Zの炭素数6~24の芳香族炭化水素基としては、1, 2-フェニレン、3-メチル-1, 2-フェニレン、3, 6-ジメチル-1, 2-フェニレン、1, 2-ナフチレン、2, 3-ナフチレン、5-メチル-1, 2-ナフチレン、9, 10-フェナンスリレン、1, 2-アントラセニレン等が挙げられる。好ましくは、炭素数6~12の芳香族炭化水素基である。

[0051] 前記Zの炭素数6~24のハロゲン置換芳香族炭化水素基としては、3-クロロ-1, 2-フェニレン、3-クロロメチル-1, 2-フェニレン、3, 6-ジクロロ-1, 2-フェニレン、3, 6-ジクロロ-4, 5-ジメチル-1, 2-フェニレン、3-クロロ-1, 2-ナフチレン、3-フルオロ-1, 2-ナフチレン、3, 6-ジクロロ-1, 2-フェニレン、3, 6-ジフルオロ-1, 2-フェニレン、3, 6-ジブromo-1, 2-フェニレン、1-クロロ-2, 3-ナフチレン、5-クロロ-1, 2-ナフチレン、2, 6-ジクロロ-9, 10-フェナンスリレン、5, 6-ジクロロ-1, 2-アントラセニレン、5, 6-ジフルオロ-1, 2-アントラセニレン等が挙げられる。好ましくは、炭素数6~12のハロゲン置換芳香族炭化水素基である。

[0052] 前記Zの炭素数1~24の窒素原子含有炭化水素基としては、1-ジメチルアミノエチレン基、1, 2-ビスジメチルミノエチレン基、1-ジエチルアミノエチレン基、2-ジエチルアミノ-1, 3-プロピレン基、2-エチルアミノ-1, 3-プロピレン基、4-ジメチルアミノ-1, 2-フェニレン基、4, 5-ビス(ジメチルアミノ)フェニレン基等が挙げられる。好ましくは、炭素数2~12の窒素原子含有炭化水素基である。

[0053] 前記Zの炭素数1~24の酸素原子含有炭化水素基としては、1-メトキシエチレン基、2, 2-ジメトキシ-1, 3-プロパニレン基、2-エトキシ-1, 3-プロパニレン基、2-tert-ブトキシ-1, 3-プロパニレン基

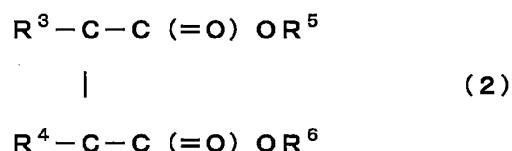
、2, 3-ジメトキシ-2, 3-ブチレン基、4-メトキシ-1, 2-フェニレン基等が挙げられる。好ましくは、炭素数2～12の酸素原子含有炭化水素基である。

[0054] 前記Zの炭素数1～24のリン含有炭化水素基としては、1-ジメチルホスフィノエチレン基、2, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)-1, 3-プロパニレン基、2-ジエチルホスフィノ-1, 3-プロパニレン基、2-tert-ブトキメチルホスフィノ-1, 3-プロパニレン基、2, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2, 3-ブチレン基、4-メチルホスフェート-1, 2-フェニレン基等が挙げられる。好ましくは、炭素数1～12のリン含有炭化水素基である。

[0055] 一般式(1)で表される化合物の具体例としては、(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が特に好ましい。

[0056] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分において、コハク酸ジエステル化合物(B)としては、下記一般式(2)；

[化2]



(式中、R³及びR⁴は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であって互いに同一であってもよいし異なってもよく、R⁵及びR⁶は炭素数2～4の直鎖アルキル基又は分岐アルキル基であって互いに同一であってもよいし異なってもよい。)

で表される化合物から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0057] 一般式(2)で表される化合物において、R³及びR⁴は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であって互いに同一であってもよいし異なってもよい。

R^3 または R^4 が炭素数1～4のアルキル基である場合、具体的には、メチル基、エチル、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基またはイソブチル基を挙げることができる。

一般式(2)で表される化合物において、 R^5 及び R^6 は炭素数2～4の直鎖アルキル基又は分岐アルキル基であって互いに同一であってもよいし異なってもよい。

R^5 及び R^6 が炭素数2～4の直鎖アルキル基又は分岐アルキル基である場合、具体的には、エチル、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基またはイソブチル基を挙げることができる。

[0058] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分において、コハク酸ジエステル化合物(B)としては、前記一般式(2)で示されるコハク酸ジアルキルエステルであれば特に制限されず、例えば、

コハク酸ジエチル、2,3-ジメチルコハク酸ジエチル、2,3-ジエチルコハク酸ジエチル、2,3-ジ- n -プロピルコハク酸ジエチル、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル、2,3-ジ- n -ブチルコハク酸ジエチル、2,3-ジイソブチルコハク酸ジエチル；

コハク酸ジ- n -プロピル、2,3-ジメチルコハク酸ジ- n -プロピル、2,3-ジエチルコハク酸ジ- n -プロピル、2,3-ジ- n -プロピルコハク酸ジ- n -プロピル、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジ- n -プロピル、2,3-ジ- n -ブチルコハク酸ジ- n -プロピル、2,3-ジイソブチルコハク酸ジ- n -プロピル；

コハク酸ジイソプロピル、2,3-ジメチルコハク酸ジイソプロピル、2,3-ジエチルコハク酸ジイソプロピル、2,3-ジ- n -プロピルコハク酸ジイソプロピル、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジイソプロピル、2,3-ジ- n -ブチルコハク酸ジイソプロピル、2,3-ジイソブチルコハク酸ジイソプロピル；

コハク酸ジ- n -ブチル、2,3-ジメチルコハク酸ジ- n -ブチル、2,3-ジエチルコハク酸ジ- n -ブチル、2,3-ジ- n -プロピルコハク

酸ジ-*n*-ブチル、2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジ-*n*-ブチル、2, 3-ジ-*n*-ブチルコハク酸ジ-*n*-ブチル、2, 3-ジイソブチルコハク酸ジ-*n*-ブチル；

コハク酸ジイソブチル、2, 3-ジメチルコハク酸ジイソブチル、2, 3-ジエチルコハク酸ジイソブチル、2, 3-ジ-*n*-プロピルコハク酸ジイソブチル、2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジイソブチル、2, 3-ジ-*n*-ブチルコハク酸ジイソブチル、2, 3-ジイソブチルコハク酸ジイソブチル；

から選ばれる一種以上を挙げることができる。

中でも、コハク酸ジエチル、コハク酸ジ-*n*-プロピル、コハク酸ジ-*n*-ブチル、コハク酸ジイソブチル、2, 3-ジ-*n*-プロピルコハク酸ジエチル、2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル、2, 3-ジ-*n*-プロピルコハク酸ジ-*n*-プロピル、2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジ-*n*-プロピル、2, 3-ジ-*n*-プロピルコハク酸ジイソプロピル、2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジイソプロピル、2, 3-ジ-*n*-プロピルコハク酸ジ-*n*-ブチル、2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジ-*n*-ブチル、2, 3-ジ-*n*-プロピルコハク酸ジイソブチル、2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジイソブチルが好ましく用いられる。

[0059] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、電子供与性化合物として、エーテルカーボネート化合物（A）及びコハク酸ジエステル化合物（B）を必須成分として含むが、これ等の電子供与性化合物以外に、さらにその他の電子供与性化合物（以下、適宜、「電子供与性化合物（D）」と称する。）を含んでいてもよい。

[0060] このようなその他の電子供与性化合物（D）としては、酸ハライド類、酸アミド類、ニトリル類、酸無水物、ジエーテル化合物類及び一般式（1）で表されるジエステル化合物（B）以外のカルボン酸エステル類等が挙げられる。

[0061] このような電子供与性化合物（D）として、具体的には、シクロアルカン

ジカルボン酸ジエステル、シクロアルケンジカルボン酸ジエステル、マロン酸ジエステル、アルキル置換マロン酸ジエステル、マレイン酸ジエステル等のカルボン酸ジエステルや、ジエーテル化合物等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

より具体的には、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、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジメチル等のシクロアルカンジカルボン酸ジエステル及び、(イソプロピル)(イソペンチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレン等の1, 3-ジエーテルから選ばれる一種以上がより好ましい。

[0062] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、エーテルカーボネート化合物(A)及びコハク酸ジエステル化合物(B)とともに、その他の電子供与性化合物を有するものであることにより、重合時に得られるオレフィン類重合体の立体規則性を容易に向上させることができ、また、分子量分布や水素応答性を、従来のフタル酸エステルを電子供与性化合物として含む固体触媒を用いて製造した重合体と同等の範囲に容易にコントロールすることができる。

[0063] このように、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、複数の電子供与性化合物を含むものであってもよいが、下記式

$$\{ (\text{エーテルカーボネート化合物(A)の含有量(g)} + \text{コハク酸ジエステル化合物(B)の含有量(g)}) / \text{電子供与性化合物の全含有量(g)} \} \times 100$$

で示される、電子供与性化合物の全含有量に占めるエーテルカーボネート化合物(A)及び上記コハク酸ジエステル化合物(B)の合計含有量の割合が、50～100質量%であることが好ましく、80～100質量%であることがより好ましく、90～100質量%であることがさらに好ましい。

[0064] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分が、電子供与性化合物の全含有量に占めるエーテルカーボネート化合物(A)及びコハク酸ジエステル

化合物（Ｂ）の合計含有割合が上記範囲内にあることにより、得られる重合体の立体規則性および分子量分布の広さ、共重合活性ならびに得られる共重合体のブロック率について実用上十分な水準を満たしつつバランスよく実現し得るオレフィン重合用固体触媒成分を容易に提供することができる。

[0065] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、エーテルカーボネート化合物（Ａ）及びコハク酸ジエステル化合物（Ｂ）を、下記式

（エーテルカーボネート化合物（Ａ）の含有量／コハク酸ジエステル化合物（Ｂ）の含有量）

で表されるモル比が、 $0.01 \sim 1.00$ となるように含むものであり、 $0.05 \sim 1.00$ となるように含むものであることが好ましく、 $0.10 \sim 1.00$ となるように含むものであることがより好ましい。

[0066] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、エーテルカーボネート化合物（Ａ）及びコハク酸ジエステル化合物（Ｂ）を、上記比で含むものであることにより、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含む固体触媒成分であって、得られる重合体の立体規則性および分子量分布の広さ、共重合活性ならびに得られる共重合体のブロック率について実用上十分な水準を満たしつつバランスよく実現し得るオレフィン重合用固体触媒成分を容易に提供することができる。

[0067] 本発明におけるオレフィン類重合用固体触媒成分は、ポリシロキサン（以下、適宜、「ポリシロキサン（Ｅ）」と称する。）を含むものであってもよい。

[0068] 本発明におけるオレフィン類重合用固体触媒成分が、ポリシロキサン（Ｅ）を含むものであることにより、オレフィン類を重合したときに、得られる重合体の立体規則性あるいは結晶性を容易に向上させることができ、さらには生成ポリマーの微粉を容易に低減することができる。

ポリシロキサンは、主鎖にシロキサン結合（ $-Si-O-$ 結合）を有する重合体であるが、シリコーンオイルとも称され、 $25^{\circ}C$ における粘度が $0.02 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{s}$ （ $2 \sim 10000$ センチストークス）、より好ましく

は $0.03 \sim 5 \text{ cm}^2/\text{s}$ ($3 \sim 500$ センチストークス) を有する、常温で液状あるいは粘稠状の鎖状、部分水素化、環状あるいは変性ポリシロキサンである。

[0069] 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が、部分水素化ポリシロキサンとしては、水素化率 $10 \sim 80\%$ のメチルヒドロジェンポリシロキサンが、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及び2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサンから選ばれる一種以上が挙げられる。

[0070] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、マグネシウム化合物 (C)、チタンハロゲン化合物 (F)、エーテルカーボネート化合物 (A) 及びコハク酸ジエステル化合物 (B) を含むもの、すなわちこれ等化合物の相互接触により得られるものであることが好ましい。

[0071] 上記マグネシウム化合物 (C) としては、ジハロゲン化マグネシウム、ジアルキルマグネシウム、ハロゲン化アルキルマグネシウム、ジアルコキシマグネシウム、ジアリールオキシマグネシウム、ハロゲン化アルコキシマグネシウムあるいは脂肪酸マグネシウム等から選ばれる一種以上が挙げられる。

これらのマグネシウム化合物の中、ジハロゲン化マグネシウム、ジハロゲン化マグネシウムとジアルコキシマグネシウムの混合物、ジアルコキシマグネシウムが好ましく、特にジアルコキシマグネシウムが好ましく、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、ジブトキシマグネシウム、エトキシメトキシマグネシウム、エトキシプロポキシマグネシウム及びブトキシエトキシマグネシウム等から選ばれる一種以上が挙げられ、これらのうち、ジエトキシマグネシウムが特に好ましい。

[0072] また、上記ジアルコキシマグネシウムは、金属マグネシウムを、ハロゲン含有有機金属等の存在下にアルコールと反応させて得たものであってもよい。

。

さらに、上記ジアルコキシマグネシウムとしては、顆粒状又は粉末状であり、その形状は不定形あるいは球状のものであってもよい。例えば球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易く、重合操作時の生成重合体粉末の取り扱い操作性が向上し、生成重合体粉末に含まれる微粉に起因する重合体の分離装置におけるフィルターの閉塞等の問題が容易に解決される。

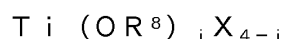
上記ジアルコキシマグネシウムは、単独あるいは2種以上併用することもできる。

上記の如き球状のジアルコキシマグネシウムを製造する方法は、例えば、特開昭58-4132号公報、特開昭62-51633号公報、特開平3-74341号公報、特開平4-368391号公報、特開平8-73388号公報等に例示されている。

[0073] 上記マグネシウム化合物(C)としては、溶液状のマグネシウム化合物、又はマグネシウム化合物懸濁液のいずれであってもよい。マグネシウム化合物(C)が固体である場合には、マグネシウム化合物(C)の可溶化能を有する溶媒に溶解して溶液状のマグネシウム化合物とするか、マグネシウム化合物(C)の可溶化能を有さない溶媒に懸濁してマグネシウム化合物懸濁液として用いる。マグネシウム化合物(C)が液体である場合には、そのまま溶液状のマグネシウム化合物として用いることができ、マグネシウム化合物の可溶化能を有する溶媒にこれを溶解して溶液状のマグネシウム化合物として用いることもできる。

[0074] 上記チタンハロゲン化合物(F)としては、特に制限されないが、チタンのテトラハライド及びアルコキシチタンハライド等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

チタンハロゲン化合物(F)としては、一般式



(式中、R⁸は炭素数1～10の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し

、Xが複数存在する場合、各Xは同一であっても異なってもよく、iは0～4の整数である。)

で表されるチタンテトラハライドもしくはアルコキシチタンハライド群から選択される一種の化合物であることが好ましい。

[0075] チタンハロゲン化合物(F)として、具体的には、チタンテトラフルオライド、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、アルコキシチタンハライドとして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等のアルコキシチタントリハライド、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等のジアルコキシチタンジハライド、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のトリアルコキシチタンハライド等から選ばれる一種以上が挙げられる。

これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく用いられ、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が好ましく、チタンテトラクロライドがより好ましい。これ等のチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物等に希釈して使用してもよい。

[0076] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、必要に応じて、上記チタンハロゲン化合物(F)以外のハロゲン化合物を接触してなるものであってもよい。このようなハロゲン化合物としては、四価のハロゲン含有ケイ素化合物が挙げることができ、より具体的には、テトラクロロシラン(四塩化ケイ)、テトラブロモシラン等のシランテトラハライド、メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、プロポキシトリクロロシラン、n-ブトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジエトキシジクロ

ロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、ジ-*n*-ブトキシジクロロシラン、トリメトキシ

クロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリプロポキシクロロシラン、トリ-*n*-ブトキシクロロシラン等のアルコキシ基含有ハロゲン化シラン等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0077] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、上記マグネシウム化合物（C）、チタンハロゲン化合物（F）、エーテルカーボネート化合物（A）及びコハク酸ジエステル化合物（B）を、不活性有機溶媒の存在下に接触させることによって調製してなるものであることが好ましい。

[0078] 本発明において、上記不活性有機溶媒としては、チタンハロゲン化合物（F）を溶解し、かつマグネシウム化合物（C）は溶解しないものが好ましく、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、1, 2-ジエチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、デカリン、ミネラルオイル等の飽和炭化水素化合物、ベンゼン、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、オルトジクロルベンゼン、塩化メチレン、1, 2-ジクロロベンゼン、四塩化炭素、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素化合物等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

上記不活性有機溶媒としては、沸点が50～200℃程度の、常温で液状の飽和炭化水素化合物あるいは芳香族炭化水素化合物が好ましく用いられ、中でも、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、エチルシクロヘキサン、ミネラルオイル、トルエン、キシレン、エチルベンゼンから選ばれる一種以上が好ましく、特に好ましくは、ヘキサン、ヘプタン、エチルシクロヘキサン及びトルエンから選ばれるいずれか一種以上である。

[0079] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法としては、例えば、還元性を有さない固体マグネシウム化合物、エーテルカーボネート化合物（A）、コハク酸ジエステル化合物（B）及びハロゲン化チタンを共粉砕する方法や、アルコール等の付加物を有するハロゲン化マグネシウム化

合物、エーテルカーボネート化合物（A）、コハク酸ジエステル化合物（B）及びハロゲン化チタンを不活性炭化水素溶媒の共存下、接触させる方法や、ジアルコキシマグネシウム、エーテルカーボネート化合物（A）、コハク酸ジエステル化合物（B）及びハロゲン化チタンを不活性炭化水素溶媒共存下で接触させる方

法や、還元性を有するマグネシウム化合物、エーテルカーボネート化合物（A）、コハク酸ジエステル化合物（B）及びハロゲン化チタンを接触させて固体触媒を析出させる方法等を挙げることができる。

[0080] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の調製方法としては、例えば、マグネシウム化合物（C）、チタンハロゲン化合物（F）、エーテルカーボネート化合物（A）及びコハク酸ジエステル化合物（B）を炭化水素溶媒に懸濁し、加熱しながら所定時間接触させた後、得られた懸濁液にさらにチタンハロゲン化合物（F）を加え、加熱しながら接触させて固体生成物を得、当該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄することにより目的とするオレフィン類重合用固体触媒成分を得る方法を挙げることができる。

上記加熱温度は、70～150℃が好ましく、80～120℃がより好ましく、90～110℃がさらに好ましい。

上記加熱時間は、30～240分間が好ましく、60～180分間がより好ましく、60～120分間がさらに好ましい。

上記懸濁液に対するチタンハロゲン化合物（F）の添加回数は特に制限されない。

上記懸濁液に対しチタンハロゲン化合物（F）を複数回添加した場合には、各加熱温度が上記範囲内になるように、また各添加毎の加熱時間が上記範囲内となるようにすればよい。

なお、上記調製方法において、エーテルカーボネート化合物（A）及びコハク酸ジエステル化合物（B）に加え、これ等以外の電子供与性化合物を併用してもよい。さらに、上記接触は、例えば、ケイ素、リン、アルミニウム等の他の反応試剤や界面活性剤の共存下に行ってもよい。

[0081] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分中に含まれる、チタン原子、マグネシウム原子、ハロゲン原子、エーテルカーボネート化合物（A）、コハク酸ジエステル化合物（B）の含有量は、（エーテルカーボネート化合物（A）の含有量／コハク酸ジエステル化合物（B）の含有量）で表されるモル比が、上述した範囲内になるように含むものであれば、特に制限されない。

[0082] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、上記含有量比の範囲内において、エーテルカーボネート化合物（A）を、0.2～10.0質量%含むものが好ましく、0.5～10.0質量%含むものがより好ましく、1.0～8.0質量%含むものがさらに好ましい。

[0083] また、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、上記含有量比の範囲内において、コハク酸ジエステル化合物（B）を、0.2～20.0質量%含むものが好ましく、1.0～20.0質量%含むものがより好ましく、5.0～18.0質量%含むものがさらに好ましい。

[0084] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、チタンを、原子量換算で、0.1～10質量%含むものが好ましく、0.5～8.0質量%含むものがより好ましく、1.0～8.0質量%含むものがさらに好ましい。

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、マグネシウムを、原子量換算で、10～70質量%含むものが好ましく、710～50質量%含むものがより好ましく、15～40質量%含むものがさらに好ましく、15～25質量%含むものが一層好ましい。

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、ハロゲンを、原子量換算で、20～90質量%含むものが好ましく、30～85質量%含むものがより好ましく、40～80質量%含むものがさらに好ましく、45～75質量%含むものが一層好ましい。

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、エーテルカーボネート化合物（A）及びコハク酸ジエステル化合物（B）を、合計で、5～30質量%含むものが好ましく、5～25質量%含むものがより好ましく、5～2

0質量%含むものがさらに好ましい。

エーテルカーボネート化合物（A）及びコハク酸ジエステル化合物（B）の合計量が、5質量%未満であると重合活性や得られる重合体の立体規則性を向上し難くなり、30質量%を超えると得られる重合体の分子量分布が広げ難くなる。

[0085] 本出願書類において、オレフィン類重合用固体触媒成分中に含まれるチタンの含有率及びマグネシウムの含有率は、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する。

[0086] また、本出願書類において、オレフィン類重合用固体触媒成分中に含まれるハロゲンの含有量は、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を滴定する硝酸銀滴定法によって測定した値を意味する。

[0087] さらに、本出願書類において、オレフィン類重合用固体触媒成分中に含まれるエーテルカーボネート化合物（A）やコハク酸ジエステル化合物（B）等の電子供与性化合物の含有率は、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性化合物を抽出し、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）法によって測定した値を意味する。

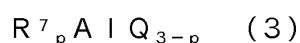
[0088] 本発明によれば、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含む固体触媒成分であって、得られる重合体の立体規則性および分子量分布の広さ、共重合活性ならびに得られる共重合体のブロック率について実用上十分な水準を満たしつつバランスよく実現し得るオレフィン重合用固体触媒成分を容易に提供することができる。

[0089] 次に、本発明に係るオレフィン類重合用触媒について説明する。

本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、

（I）請求項1～請求項3のいずれかに記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、及び

(I I) 下記一般式 (3) ;



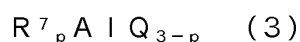
(式中、 R^7 は、炭素数1～6のアルキル基であり、 Q は、水素原子あるいはハロゲンであり、 p は、 $0 < p \leq 3$ の実数であり、 R^7 が複数存在する場合、各 R^7 は互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合、各 Q は互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされる有機アルミニウム化合物

を含むことを特徴とするものである。

本発明に係るオレフィン類重合用触媒としては、

(I) 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、

(I I) 下記一般式 (3) ;



(式中、 R^7 は炭素数1～6のアルキル基であり、 Q は水素原子あるいはハロゲン原子であり、 p は $0 < p \leq 3$ の実数であって、 R^7 が複数存在する場合各 R^7 は互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合各 Q は互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされる有機アルミニウム化合物、及び

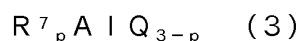
(I I I) 外部電子供与性化合物

を含むものであることが好ましい。

[0090] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成する(I)本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の詳細は、上述したとおりである。

[0091] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、(I I)有機アルミニウム化合物は、

下記一般式 (3) ;



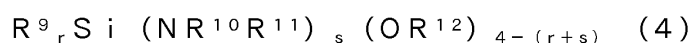
(式中、 R^7 は炭素数1～6のアルキル基であり、 Q は水素原子あるいはハロゲン原子であり、 p は $0 < p \leq 3$ の実数であって、 R^7 が複数存在する場合各 R^7 は互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合各 Q

は互いに同一であっても異なってもよい。) で表わされるものである。

[0092] このような(11)有機アルミニウム化合物の具体例としては、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、トリー n-ブチルアルミニウム、トリー n-ヘキシルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブromide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ハイドライド等から選ばれる一種以上が挙げられ、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、トリエチルアルミニウム、トリー 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

アルミニウム等から選ばれる一種以上が好ましく、トリエチルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムから選ばれる一種以上がより好ましい。

[0093] 本発明のオレフィン類重合用触媒を構成する(111)外部電子供与性化合物としては、例えば、下記一般式(4)



(式中、rは0または1～2の整数、sは0または1～2の整数、r+sは0または1～4の整数、R⁹、R¹⁰又はR¹¹は水素原子または炭素数1～12の直鎖状または分岐状アルキル基、置換又は未置換のシクロアルキル基、フェニル基、アリル基およびアラルキル基から選ばれるいずれかの基であって、ヘテロ原子を含有していてもよく、互いに同一であっても異なってもよい。R¹⁰とR¹¹は結合して環形状を形成していてもよく、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、同一であっても異なってもよい。また、R¹²は炭素数1～4のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基およびアラルキル基から選ばれるいずれかの基であって、ヘテロ原子を含有してもよい。)

で表される化合物が挙げられる。

[0094] 一般式(4)で表される化合物において、R⁹は、水素原子または炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状アルキル基、置換又は未置換のシクロアルキ

ル基、フェニル基、アリル基およびアラルキル基から選ばれるいずれかの基であって、ヘテロ原子を含有していてもよい。

R^9 としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基または炭素数5～8のシクロアルキル基が好ましく、特に炭素数1～8の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基が好ましい。

[0095] 一般式(4)で表される化合物において、 R^{10} または R^{11} は、水素原子または炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状アルキル基、置換又は未置換のシクロアルキル基、フェニル基、アリル基およびアラルキル基から選ばれるいずれかの基であって、ヘテロ原子を含有していてもよい。

R^{10} または R^{11} としては、炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基が好ましく、特に炭素数1～8の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基が好ましい。

また、 R^{10} と R^{11} が結合して環形状を形成していてもよく、この場合、環形状を形成する(NR^6R^7)は、パーヒドロキノリノ基、パーヒドロイソキノリノ基が好ましい。

[0096] 一般式(4)で表される化合物において、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、同一であっても異なってもよい。

[0097] 一般式(4)で表される化合物において、 R^{12} は、炭素数1～4のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アリル基およびアラルキル基から選ばれるいずれかの基であって、ヘテロ原子を含有してもよい。

R^{12} としては、炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

[0098] このような一般式(4)で表される化合物として、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、シクロアルキル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、アルキル(アルキルアミノ)シラン、アルキル

アミノシラン等から選ばれる一種以上の有機ケイ素化合物を挙げることができる。

- [0099] 一般式(4)におけるsが0の化合物として、特に好ましくは、ジ-n-プロピ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-n-ブチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ-t-ブチ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-n-ブチルジエトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、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、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、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、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルメチルジエトキシシラン、シクロペンチルエチルジエトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジエトキシシラン、3-メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、4-メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、3,5-ジメチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシランから選ばれる一種以上の有機ケイ素化合物が挙げられる。
- [0100] 一般式(4)におけるsが1または2の化合物としては、ジ(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、(アルキルアミノ)(シクロアルキルアミノ)ジアルコキシシラン、(アルキルアミノ)(アルキル)ジアルコキシシラン、ジ(シクロアルキルアミノ)ジアルコキシシラン、ビニル(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、アリル(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、(アルコキシアミノ)トリアルコキシシラン、(アルキルアミノ)トリアルコキシシラン、(シクロアルキルアミノ)トリアルコキシシラン等から選ばれる一種以上の有機ケイ素化合物を挙げることができ、特に好ましくは、エチル(t-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、シクロヘキシル(シクロヘキ

シルアミノ) ジメトキシシラン、エチル (t-ブチルアミノ) ジメトキシシラン、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等が挙げられ、中でも、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から選ばれる一種以上の有機ケイ素化合物である。

[0101] なお、上記一般式 (4) で表される化合物は、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0102] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、(I) 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、(II) 一般式 (3) で表わされる有機アルミニウム化合物及び (III) 外部電子供与性化合物を含むもの、すなわちこれ等の接触物である。

本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、(I) 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、(II) 一般式 (3) で表わされる有機アルミニウム化合物及び (III) 外部電子供与性化合物をオレフィン類不存在下で接触させることにより調製してなるものであってもよいし、以下に記述するように、オレフィン類存在下で (重合系内で) 接触させてなるものであってもよい。

[0103] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、各成分の含有比は、本発明の効果に影響を及ぼすことのない限り任意であり、特に限定されるものではないが、通常、上記 (I) オレフィン類重合用固体触媒成分中のチタン原子 1 モル当たり、上記 (II) 有機アルミニウム化合物を、1 ~ 2000 モル含むものであることが好ましく、50 ~ 1000 モル含むものであることがより好ましい。また、本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、上記 (II) 有機アルミニウム化合物 1 モル当たり、上記 (III) 外部電子供与性化合物を、0.002 ~ 10 モル含むものであることが好ましく、0.01 ~ 2 モル含むものである。

ことがより好ましく、0.01～0.5モル含むものであることがさらに好ましい。

- [0104] 本発明によれば、エーテルカーボネート化合物（A）やコハク酸ジエステル化合物（B）を一定の量比で含有することにより、エーテルカーボネート化合物（A）及びコハク酸ジエステル化合物（B）がその性能を発揮し易い最適な表面部位に選択的に吸着されて、2種類の内部電子供与性化合物の性能がいずれも効果的に発現され、かつ、これら2種類の内部電子供与性化合物が吸着した部位の活性点からは異なる成長速度で重合体が成長すると考えられる。

このため、本発明によれば、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含有するにも拘わらず、得られる重合体の立体規則性および分子量分布の広さ、共重合活性ならびに得られる共重合体のブロック率について実用上十分な水準を満たしつつバランスよく実現し得るオレフィン重合触媒を提供できると考えられる。

- [0105] 次に、本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法について説明する。

本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法は、本発明に係る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ものである。

- [0106] 本発明に係る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単独重合であってもよいし、他の α -オレフィンとの共重合であってもよい。

本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、重合対象となるオレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等から選ばれる一種以上を挙げることができ、中でもエチレン、プロピレン及び1-ブテンから選ばれる一種以上が好適であり、プロピレンがより好適である。

上記オレフィン類がプロピレンである場合、プロピレンの単独重合であってもよいが、他の α -オレフィン類との共重合であってもよい。

プロピレンと共重合されるオレフィン類としては、エチレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、ビニルシクロヘキサン等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0107] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒がオレフィン類存在下に（重合系内で）調製してなるものである場合、各成分の使用量比は、本発明の効果に影響を及ぼすことのない限り任意であり、特に限定されるものではないが、通常、上述した（II）有機アルミニウム化合物を、上述した（I）オレフィン類重合用固体触媒成分中のチタン原子１モル当たり、１～２０００モル接触させることが好ましく、５０～１０００モル接触させることがより好ましい。また、上述した（III）外部電子供与性化合物を、上記（II）有機アルミニウム化合物１モル当たり、０．００２～１０モル接触させることが好ましく、０．０１～２モル接触させることがより好ましく、０．０１～０．５モル接触させることがさらに好ましい。

[0108] 上記オレフィン類重合用触媒を構成する各成分の接触順序は任意であるが、重合系内にまず上記（II）有機アルミニウム化合物を装入し、次いで上記（III）外部電子供与性化合物を装入、接触させた後、上述した（I）オレフィン類重合用固体触媒成分を装入、接触させることが望ましい。

[0109] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法は、有機溶媒の存在下行ってもよいし不存在下行ってもよい。

またプロピレン等のオレフィンモノマーは、気体及び液体のいずれの状態でも用いることができる。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。また、オレフィン類の重合は、連続重合法、バッチ式重合法のいずれでも可能である。さらに、重合反応は一段で行なってもよいし、二段以上で行なってもよい。

[0110] 加えて、本発明に係るオレフィン類重合用触媒を用いてオレフィン類を重合するにあたり（本重合とも称する）、触媒活性、立体規則性及び生成する重合体の粒子性状等を一層改善させるために、本重合に先立ち予備重合を行

うことが好ましく、予備重合の際には、本重合と同様のオレフィン類あるいはスチレン等のモノマーを用いることができる。

- [0111] 予備重合を行うに際して、上記オレフィン類重合用触媒を構成する各成分及びモノマー（オレフィン類）の接触順序は任意であるが、好ましくは、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（II）有機アルミニウム化合物を装入し、次いで（I）本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を装入、接触させた後、プロピレン等のオレフィン類を単独で、又はプロピレン等のオレフィン類及びその他のオレフィン類を一種以上混合したものを接触させることが好ましい。

上記予備重合において、予備重合系内にさらに（III）外部電子供与性化合物を装入する場合、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（II）有機アルミニウム化合物を装入し、次いで（III）外部電子供与性化合物を装入、接触させ、更に（I）本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を接触させた後、プロピレン等のオレフィン類を単独で、又はプロピレン等のオレフィン類及びその他のオレフィン類を一種以上混合したものを接触させることが好ましい。

- [0112] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、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、及び実質的に溶媒を使用しない気相重合法を挙げることができ、バルク重合法又は気相重合法が好ましい。

- [0113] プロピレンと他の α -オレフィン類の単量体との共重合を行う場合、プロピレンと少量のエチレンをコモノマーとして、1段で重合するランダム共重合と、第一段階（第一重合槽）でプロピレンの単独重合を行い、第二段階（第二重合槽）あるいはそれ以上の多段階（多段重合槽）でプロピレンとエチレン等の他の α -オレフィンとの共重合を行う、いわゆるプロピレン-エチレンブロック共重合が代表的であり、プロピレンと他の α -オレフィンとのブロック共重合が好ましい。

[0114] ブロック共重合により得られるブロック共重合体とは、2種以上のモノマー組成が連続して変化するセグメントを含む重合体であり、モノマー種、コモノマー種、コモノマー組成、コモノマー含量、コモノマー配列、立体規則性などポリマーの一次構造の異なるポリマー鎖（セグメント）が1分子鎖中に2種類以上繋がっている形態のものをいう。

[0115] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、プロピレンと他の α -オレフィン類とのブロック共重合反応は、通常、本発明に係るオレフィン類重合用触媒の存在下、前段でプロピレン単独あるいは、プロピレンと少量の α -オレフィン（エチレン等）とを接触させ、次いで後段でプロピレンと α -オレフィン（エチレン等）とを接触させることにより実施することができる。なお、上記前段の重合反応を複数回繰り返し実施してもよいし、上記後段の重合反応を複数回繰り返し多段反応により実施してもよい。

[0116] プロピレンと他の α -オレフィン類とのブロック共重合反応は、具体的には、前段で（最終的に得られる共重合体に占める）ポリプロピレン部の割合が20～90質量%になるように重合温度及び時間を調整して重合を行ない、次いで後段において、プロピレン及びエチレンあるいは他の α -オレフィンを導入し、（最終的に得られる共重合体に占める）エチレン-プロピレンゴム（EPR）などのゴム部割合が10～80質量%になるように重合することが好ましい。

前段及び後段における重合温度は共に、200℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましく、75～80℃がさらに好ましく、重合圧力は、10MPa以下が好ましく、6MPa以下がより好ましく、5MPa以下がさらに好ましい。

上記共重合反応においても、連続重合法、バッチ式重合法のいずれの重合法も採用することができ、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。

また、重合時間（反応炉内の滞留時間）は、前段又は後段の各重合段階のそれぞれの重合段階で、あるいは連続重合の際においても、1分～5時間で

あることが好ましい。

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、バルク重合法又は気相重合法が好適であり、後段の反応は一般的にはE P RのP P粒子からの溶出を抑える目的から気相重合反応であることが好ましい。

[0117] 本発明によれば、立体規則性、分子量分布の広さ、共重合活性および共重合体のブロック率について実用上十分な水準をバランスよく満たすオレフィン類重合体を容易に製造する方法を提供することができる。

実施例

[0118] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

[0119] (実施例1)

1. 固体触媒成分の合成

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された容量200mLの丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム10g(87.4ミリモル)、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル3.0mL(11.2ミリモル)及びトルエン50mLを装入し、懸濁状態とした。

次いで、該懸濁液を、攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された容量500mLの丸底フラスコに予め装てんされたトルエン70mL及びチタニテトラクロライド30mLの混合溶液中に添加した。

次いで、(2-エトキシエチル)エチルカーボネート(分子量162.18、比重1.011)0.25mL(1.6ミリモル)及び2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル(分子量258.35、比重0.963)3.0mL(11.2ミリモル)を加え、攪拌しながら温度を100℃まで上昇させ、該懸濁液を100℃まで昇温した後、攪拌しながら100℃で90分反応処理した後、反応生成物を100℃のトルエン75mLで4回洗浄した。

次に、新たに四塩化チタン10容量%のトルエン溶液100mLを加え、

攪拌しながら100℃に昇温し、100℃で15分間反応させた後、生成物を100℃のトルエン100mlで1回洗浄する操作を3回行い、さらに40℃のn-ヘプタン75mlで6回洗浄して固体触媒成分を得た。

この固体触媒成分の固液を分離して、得られた固体分中のチタン含有量、(2-エトキシエチル)エチルカーボネートの含有量及びコハク酸ジイソプロピルの含有量を測定したところ、それぞれ、3.85質量%、1.88質量%、16.64質量%であった。また、(2-エトキシエチル)エチルカーボネートの含有量/2，3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルの含有量で表されるモル比は0.18であった。

[0120] なお、固体分中のチタン含有量、エーテルカーボネート化合物(A)に相当する(2-エトキシエチル)エチルカーボネートの含有量、コハク酸ジエステル化合物(B)に相当するコハク酸ジイソプロピルの含有量は、下記のようにして測定した。

＜固体分中のチタン含有量＞

固体分中のチタン含有量は、JIS M 8301の方法に準じて測定した。

＜固体分中の電子供与性化合物（エーテルカーボネート化合物(A)、コハク酸ジエステル化合物(B)）含有量＞

電子供与性化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製、GC-14B）を用いて以下の条件にて測定することで求めた。また、各成分のモル数については、ガスクロマトグラフィーの測定結果より、予め既知濃度において測定した検量線を用いて求めた。

（測定条件）

- ・カラム：パッキドカラム（φ2.6×2.1m, Silicone SE-30 10%, Chromosorb WAW DMCS 80/100、ジールサイエンス（株）社製）
- ・検出器：FID（Flame Ionization Detector，水素炎イオン化型検出器）

- ・キャリアガス：ヘリウム、流量40ml／分
- ・測定温度：気化室280℃、カラム225℃、検出器280℃

[0121] 2. 重合触媒の形成及び重合反応

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プに、トリエチルアルミニウム1.32ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)0.13ミリモル及び前記固体触媒成分をチタン原子として0.0026ミリモル装入し、重合用触媒を形成した。その後、水素ガス1.5リットル、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時間の重合反応を行なった。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、重合体の嵩密度(BD)、重合体のp-キシレン可溶分の割合(XS)、重合体の溶融流れ性(MFR)、重合体の分子量分布(Mw/Mn)を以下の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0122] <固体触媒成分1g当たりの重合活性>

固体触媒成分1g当たりの重合活性については、下記式により求めた。

重合活性(g-p p/g-触媒) = 重合体の質量(g) / 固体触媒成分の質量(g)

[0123] <重合体の嵩密度(BD)>

重合体の嵩密度(BD)は、JIS K 6721に従って測定した。

[0124] <重合体の溶融流れ性(MFR)>

重合体の溶融流れ性を示すメルトフローレート(MFR)(g/10分間)を、ASTM D 1238、JIS K 7210に準じて測定した。

[0125] <重合体のp-キシレン可溶分の割合(XS)>

攪拌装置を具備したフラスコ内に、4.0gの重合体(ポリプロピレン)と、200ml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1時間かけて液温を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、得られた残留物の重量を求め、生成した重合体（ポリプロピレン）に対する相対割合（質量%）を算出して、キシレン可溶分（XS）とした。

[0126] <重合体の分子量分布>

重合体の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（Waters社製GPCV2000）にて以下の条件で測定して求めた質量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n によって評価した。

溶媒：o-ジクロロベンゼン（ODCB）

温度：140℃（SEC）

カラム：Shodex GPC UT-806M

サンプル濃度：1g/liter-ODCB（50mg/50ml-ODCB）

注入量：0.5ml

流量：1.0ml/min

[0127] 3. 共重合反応

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、ジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPDMS）0.24ミリモル及び前記固体触媒成分をチタン原子換算で0.003ミリモル装入し、プロピレン系ブロック共重合触媒を調製した。

上記プロピレン系ブロック共重合触媒の存在下、さらに液化プロピレン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、70℃で75分間、一段目のホモプロピレン（ホモ段）重合反応を行なった。ホモ段重合終了後、反応機の温度を室温に下げつつモノマーをパージし、その後オートクレーブ全体の重量を計量することで、重合開始前にあらかじめ秤量した重量との差から前段の重合量を求めた。窒素下

でMFR測定用に一部のポリマーをサンプリングした後、再度モノマー供給ライン等を接続し、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となるように上記攪拌機付オートクレーブ内に投入した後、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時間の条件で重合反応することにより、エチレンープロピレン共重合体を得た。

得られたエチレンープロピレン共重合体について、エチレンープロピレンブロック共重合活性（ICP活性）、ブロック率（CV）及びEPR含有率を、以下の方法により測定した。結果を表1に示す。

<エチレンープロピレンブロック共重合活性（ICP活性）（g-ICP／（g-cat））>

固体触媒成分1g当たりのエチレンープロピレンブロック共重合時におけるエチレンープロピレンブロック共重合活性（ICP活性）は、以下の式により算出した。

ICP活性（g-ICP／g-cat）=（I+J-F）／（エチレンープロピレン共重合用触媒に含まれる固体触媒成分の質量（g））

（ここで、Fはオートクレーブ質量（g）、Iは共重合反応終了後のオートクレーブ質量（g）、Jはホモ重合後に一部抜き出したポリマー量（g）である。）

[0128] <ブロック率（CV）>

エチレンープロピレン共重合体のブロック率（CV）を、下記式により求めた。

ブロック率（質量％）= {（I-G+J）÷（I-F）} × 100

（ここで、Fはオートクレーブ質量（g）、Gは1段目重合（ホモ段の重合）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）、Iは共重合反応終了後のオートクレーブ質量（g）、Jはホモ重合後に一部抜き出したポリマー量（g）である。）

[0129] <EPR含有率（エチレン-プロピレンブロック共重合体中のキシレン可溶分量）>

攪拌装置を具備したフラスコ内に、5.0gの共重合体（エチレン-プロピレンブロック共重合体）と、250ml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1時間かけて液温を23℃まで冷却し、キシレン可溶分（EPR）とキシレン不溶分（XI）を漏過分別した。

上記可溶分を溶液ごと採取し、加熱減圧乾燥によりp-キシレンを留去し、得られた残留物の重量を求め、生成した重合体（エチレン-プロピレンブロック共重合体）に対する相対割合（質量%）を算出して、EPR含有率とした。

[0130]（実施例2）

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」において、ジエトキシマグネシウム10g（87.4ミリモル）、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル3ml（11.2ミリモル）及びトルエン50mlを装入する代わりに、ジエトキシマグネシウム10g（87.4ミリモル）、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル（分子量258.35、比重0.963）2.0ml（7.3ミリモル）及びトルエン50mlを装入し、さらに、（2-エトキシエチル）エチルカーボネートを0.25ml（1.6ミリモル）及び2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル3.0ml（11.2ミリモル）を加える代わりに、（2-エトキシエチル）エチルカーボネート（分子量162.18、比重1.011）0.6ml（3.8ミリモル）及び2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル（分子量258.35、比重0.963）2.6ml（9.5ミリモル）を加えた以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量、（2-エトキシエチル）エチルカーボネートの含有量及び2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエ

チルの含有量を測定したところ、それぞれ、3.26質量%、5.46質量%、12.65質量%であった。また、(2-エトキシエチル)エチルカーボネートの含有量/2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルの含有量で表されるモル比は0.69であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、重合体の嵩密度(BD)、重合体のp-キシレン可溶分の割合(XS)、重合体の熔融流れ性(MFR)及び重合体の分子量分布(Mw/Mn)を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

また、実施例1の「3. 共重合反応」と同様の方法で共重合反応を行った。このときのエチレン-プロピレンブロック共重合活性(ICP活性)、ブロック率(CV)及びEPR含有率を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0131] (実施例3)

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」において、ジエトキシマグネシウム10g(87.4ミリモル)、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル3ml(11.2ミリモル)及びトルエン50mlを装入する代わりに、ジエトキシマグネシウム10g(87.4ミリモル)、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル(分子量258.35、比重0.963)2.8ml(10.2ミリモル)及びトルエン50mlを装入し、さらに、(2-エトキシエチル)エチルカーボネート0.25ml(1.6ミリモル)及び2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル3.0ml(11.2ミリモル)を加える代わりに、(2-エトキシエチル)エチルカーボネート(分子量162.18、比重1.011)1.0ml(6.4ミリモル)及び2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル(分子量258.35、比重0.963)2.8ml(10.2ミリモル)を加えた以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量、(2-エトキシエチル)エチルカーボネートの含有量及び2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルの含有量を測定したところ、それぞれ、3.60質量%、7.18質量%、14.17質量%であった。また、(2-エトキシエチル)エチルカーボネートの含有量/2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルの含有量で表されるモル比は0.81であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、重合体の嵩密度(BD)、重合体のp-キシレン可溶分の割合(XS)、重合体の溶融流れ性(MFR)及び重合体の分子量分布(Mw/Mn)を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

また、実施例1の「3. 共重合反応」と同様の方法で共重合反応を行った。このときのエチレン-プロピレンブロック共重合活性(ICP活性)、ブロック率(CV)及びEPR含有率を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0132] (比較例1)

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」において、(2-エトキシエチル)エチルカーボネート0.25ml(1.6ミリモル)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。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量及び2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルの含有量を測定したところ、それぞれ、3.91質量%及び16.36質量%であった。また、(2-エトキシエチル)エチルカーボネートの含有量/2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルの含有量で表されるモル比は0であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、重合体の嵩密度(BD)、重合体の

p-キシレン可溶分の割合 (XS)、重合体の溶融流れ性 (MFR) 及び重合体の分子量分布 (M_w/M_n) を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

また、実施例 1 の「3. 共重合反応」と同様の方法で共重合反応を行った。このときのエチレン-プロピレンブロック共重合活性 (ICP 活性)、ブロック率 (CV) 及び EPR 含有率を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[0133] (比較例 2)

実施例 1 の「1. 固体触媒成分の合成」において、2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルを加える代わりに同モルの (2-エトキシエチル) エチルカーボネートを加えた以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量及び (2-エトキシエチル) エチルカーボネートの含有量を測定したところ、それぞれ、1. 71 質量% 及び 7. 96 質量% であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例 1 の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、重合体の嵩密度 (BD)、重合体の p-キシレン可溶分の割合 (XS)、重合体の溶融流れ性 (MFR) 及び重合体の分子量分布 (M_w/M_n) を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

また、実施例 1 の「3. 共重合反応」と同様の方法で共重合反応を行った。このときのエチレン-プロピレンブロック共重合活性 (ICP 活性)、ブロック率 (CV) 及び EPR 含有率を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[0134]

[表1]

	プロピレン 重合活性 (g-pp/g-cat)	XS (質量%)	分子量分布 Mw/Mn	ICP 活性 (g-ICP/g-cat)	ブロック率 (質量%)	EPR 含有率 (質量%)
実施例 1	45,100	1.4	8.4	7,500	18.9	18.1
実施例 2	38,400	1.6	9.1	6,500	20.3	20.1
実施例 3	22,400	1.6	10.0	6,200	25.4	25.1
比較例 1	53,800	1.8	8.4	7,600	18.1	17.2
比較例 2	19,500	1.1	5.7	5,500	25.7	23.5

[0135] 表 1 より、実施例 1～実施例 3 においては、マグネシウム原子、チタン原子及びハロゲン原子とともに、エーテルカーボネート化合物（A）及びコハク酸ジエステル化合物（B）を特定の比で含むことにより、得られるプロピレン重合体は、XS が低く高い立体規則性が維持されるとともに、Mw/Mn が大きい（分子量分布が広い）重合体を得られることが分かり、また、共重合時にブロック率や EPR 含有率の高い機械的強度が良好な共重合体を好適に調製し得ることが分かる。

[0136] 一方、表 1 より、比較例 1 においては、オレフィン重合用固体触媒成分が、コハク酸ジエステル化合物（B）とともに所定量のエーテルカーボネート化合物（A）を含まないことから、実施例 1 等に比較して、得られるプロピレン重合体の XS が高く（立体規則性に劣り）、得られる共重合体のブロック率や EPR 含有率が低く機械的強度に劣るものであることが分かる。

また、表 1 より、比較例 2 においては、オレフィン重合用固体触媒成分が、エーテルカーボネート化合物（A）とともに所定量のコハク酸ジエステル化合物（B）を含まないことから、実施例 1 等に比較して、得られるプロピレン重合体の分子量分布が狭く、プロピレン重合活性や共重合時の ICP 活性に劣ることが分かる。

産業上の利用可能性

[0137] 本発明によれば、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含むものであるにも拘わらず、得られる重合体の立体規則性および分子量分布の広さ、

共重合活性ならびに得られる共重合体のブロック率について実用上十分な水準を満たしつつバランスよく実現し得るオレフィン重合用固体触媒成分を提供するとともに、係るオレフィン類重合用固体触媒成分を用いたオレフィン重合用触媒及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。