

明 細 書

発明の名称：

オレフィン類重合用触媒、オレフィン類重合体の製造方法及びプロピレン単独重合体

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン類重合用触媒、オレフィン類重合体の製造方法及びプロピレン単独重合体に関する。

背景技術

[0002] 近年、ポリプロピレン（P P）等のオレフィン類重合体は、自動車部品あるいは家電製品などの成型品の他、容器やフィルム等種々の用途に利用されている。

[0003] ポリプロピレン系樹脂組成物は、軽量で成形性に優れるとともに、成形体の耐熱性や耐薬品性等の化学的安定性に優れ、コストパフォーマンス上も非常に優秀であることから、最も重要なプラスチック材料の一つとして多くの分野で使用されている。

[0004] さらに用途拡大を図るため、ポリスチレンやA B S樹脂の代替として使用可能な、熔融流れ性（メルトフローレート（M F R））が高く成形性に優れるとともに曲げ弾性率（F M）に優れたポリプロピレンが望まれるようになっている。

[0005] 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、ハロゲン原子及び内部電子供与性化合物を必須成分として含む固体触媒成分を用いた重合方法が知られており、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（特許文献1等参照）。

[0006] 例えば、特許文献1には、フタル酸エステル等の内部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S i - 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、特許文献1を含め多くの文献において内部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。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭57-63310号公報

特許文献2：特開2000-017019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、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Substance 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。

[0009] 一方、内部電子供与化合物としてフタル酸エステル以外の化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分を使用した場合、内部電子供与性化合物としてフタル酸エステルを含むオレフィン類重合用固体触媒成分を使用した場合に比較して、オレフィン類の重合に供したときに、得られる重合体の諸特性に劣ることが知られており、特に、熔融流れ性及び成形性に優れ、曲げ弾性率に優れた重合体を製造することが困難となる。

[0010] 成形性を向上させるためには、適度な熔融流れ性(MFR)を有するポリマーのほか、低角周波数で高複素粘度を高角周波数で低複素粘度を示す線形粘弾性に優れたポリマーが好ましく、このようなポリマーとして、例えば、

分子量分布の広いポリマーが好適であることが知られている。

[0011] 分子量分布を広げて成形性の良いポリプロピレンを得る方法として、例えば、特許文献2には、複数の重合反応器を用いて多段重合を行う方法が提案されているが、特許文献2記載の重合方法は、その実施例として、フタル酸エステルを内部電子供与性化合物として含むオレフィン類重合用固体触媒成分の使用例を開示するものであって、得られるポリマーとしてもより一層優れた曲げ弾性率（FM）を示すものが求められるようになっている。

[0012] このように、従来、成形性の指標となる溶融流れ性（MFR）が300g／10分間以下と実用上適度な成形性を有するとともに複素粘弾比が5.5以上と高く、曲げ弾性率（FM）が1900MPa以上と高いポリプロピレン（プロピレン単独重合体）を製造し得るオレフィン類重合用触媒は知られていなかった。

[0013] このような状況下、本発明は、内部電子供与性化合物としてフタル酸エステル以外の化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分を含有するものであるにも拘わらず、溶融流れ性及び成形性に優れるとともにより一層曲げ弾性率に優れたプロピレン単独重合体を簡便に製造し得るオレフィン類重合用触媒を提供できるとともに、オレフィン類重合体の製造方法及びプロピレン単独重合体を提供することを目的とするものである。

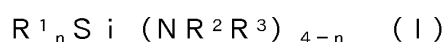
課題を解決するための手段

[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、チタン、ハロゲン、コハク酸ジエステル化合物を含み、前記チタンの含有量（T）に対する前記コハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の総含有量（S）で表される比（S／T）が、モル比で0.60～1.30であるオレフィン類重合用固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、特定のアミノシラン化合物から選ばれる一種以上の外部電子供与性化合物とを含むオレフィン類重合用触媒により、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、コハク酸ジエステル化合物を含み、前記チタンの含有量 (T) に対する前記コハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の総含有量 (S) で表される比 (S/T) が、モル比で 0.60 ~ 1.30 であるオレフィン類重合用固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、

下記一般式 (I) ;



(式中、 R^1 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、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキルオキシ基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基を示し、 R^1 が複数存在する場合、複数の R^1 は互いに同一でも異なってもよい。 R^2 及び R^3 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、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルケニル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示し、 R^2 及び R^3 は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよく、 NR^2R^3 基が複数存在する場合、複数の NR^2R^3 基は互いに同一でも異なってもよい。 n は $1 \leq n \leq 3$ 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の外部電子供与性化合物と

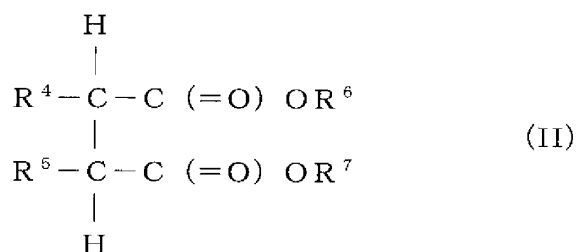
を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒、

(2) 前記オレフィン類重合用固体触媒成分中における前記コハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の総含有量 (S) が 10.0 質量% 以上である上記 (1) に記載のオレフィン類重合用触媒、

(3) 前記オレフィン類重合用固体触媒成分中における前記チタンの含有量 (T) が 1.0 ~ 6.0 質量% である上記 (1) 又は (2) に記載のオレフィン類重合用触媒、

(4) 前記コハク酸ジエステル化合物が、下記一般式 (II) ；

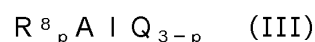
[化1]



(式中、 R^4 及び R^5 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^6 及び R^7 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) ～ (3) のいずれかに記載のオレフィン類重合用触媒、

(5) 前記有機アルミニウム化合物が、下記一般式 (III) ；



(式中、 R^8 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、 $0 < p \leq 3$ であり、 R^8 が複数存在する場合、各 R^8 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。)

で表わされる化合物から選ばれる一種以上である上記 (1) ～ (4) のいずれかに記載のオレフィン類重合用触媒、

(6) 上記 (1) ～ (5) のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いて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、および

(7) (a) メルトフローレートが $300 \text{ g} / 10 \text{ 分間}$ 以下、

(b) 曲げ弾性率が 1900 MPa 以上、

(c) 角周波数 100 ラジアン/秒 での複素粘度 η^* に対する角周波数 0.01 ラジアン/秒 での複素粘度 η^* の比が 5.5 以上である

ことを特徴とするプロピレン単独重合体
を提供するものである。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、内部電子供与性化合物としてフタル酸エステル以外の化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分を含有するものであるにも拘わらず、溶融流れ性及び成形性に優れるとともにより一層曲げ弾性率に優れたプロピレン単独重合体を簡便に製造し得るオレフィン類重合用触媒を提供できるとともに、オレフィン類重合体の製造方法及びプロピレン単独重合体を提供することができる。

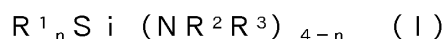
発明を実施するための形態

[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、マグネシウム、チタン、ハロゲン、コハク酸ジエステル化合物を含み、

前記チタンの含有量（T）に対する前記コハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の総含有量（S）で表される比（S／T）が、モル比で0.60～1.30であるオレフィン類重合用固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、

下記一般式（I）；



（式中、 R^1 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、炭素数3～20のシクロアルキルオキシ基又は炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基を示し、 R^1 が複数存在する場合、複数の R^1 は互いに同一でも異なってもよい。 R^2 及び R^3 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、炭素数3～20のシクロアルケニル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、 R^2 及び R^3 は互いに同一でも異なっていて

もよく、また互いに結合して環を形成してもよく、 NR^2R^3 基が複数存在する場合、複数の NR^2R^3 基は互いに同一でも異なってもよい。 n は $1 \leq n \leq 3$ 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の外部電子供与性化合物と

を含むことを特徴とするものである。

[0018] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分としては、マグネシウム、チタン及びハロゲンの供給源となる原料成分と内部電子供与性化合物であるコハク酸ジエステル化合物とを有機溶媒中で相互に接触させ、反応させてなる接触反応物を挙げることができ、具体的には、マグネシウム、チタン及びハロゲンの供給源となる原料成分として、マグネシウム化合物及び四価のチタンハロゲン化合物を用い、これ等の原料とコハク酸ジエステル化合物を含む内部電子供与性化合物とを相互に接触させてなる接触反応物を挙げることができる。

[0019] 上記マグネシウム化合物としては、ジアルコキシマグネシウム、ジハロゲン化マグネシウム及びアルコキシマグネシウム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。

上記マグネシウム化合物の内、ジアルコキシマグネシウム又はマグネシウムジハライドが好ましく、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、ブトキシエトキシマグネシウム、マグネシウムジクロライド、マグネシウムジブロマイド、マグネシウムジイオダイド等が挙げられ、ジエトキシマグネシウム及びマグネシウムジクロライドが特に好ましい。

[0020] 上記マグネシウム化合物のうち、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て得たものでもよい。

[0021] 上記ジアルコキシマグネシウムは、顆粒状又は粉末状であるものが好まし

く、その形状は不定形状あるいは球状のものを使用し得る。

[0022] ジアルコキシマグネシウムとして球状のものを使用した場合、より良好な粒子形状を有し（より球状で）狭い粒度分布を有する重合体粉末が得られ、重合操作時に生成した重合体粉末の取扱い操作性が向上し、生成した重合体粉末に含まれる微粉に起因する閉塞等の発生を抑制することができる。

[0023] 上記球状のジアルコキシマグネシウムは、必ずしも真球状である必要はなく、楕円形状あるいは馬鈴薯形状のものをを用いることもできる。

[0024] また、上記ジアルコキシマグネシウムの平均粒子径（平均粒子径D50）は、1.0～200.0 μm であることが好ましく、5.0～150.0 μm であることがより好ましい。ここで、平均粒子径D50は、レーザー光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときの、体積積算粒度分布における積算粒度で50%の粒径を意味するものである。

ジアルコキシマグネシウムが球状である場合、上記平均粒子径D50は1.0～100.0 μm であることが好ましく、5.0～80.0 μm であることがより好ましく、10.0～70.0 μm であることがさらに好ましい。

[0025] また、ジアルコキシマグネシウムの粒度分布については、微粉及び粗粉の少ない、粒度分布の狭いものであることが好ましい。

具体的には、ジアルコキシマグネシウムは、レーザー光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときに、粒子径5.0 μm 以下の粒子が20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。一方、レーザー光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときに、粒子径100.0 μm 以上の粒子が20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。

更にその粒度分布を $\ln(D90/D10)$ で表すと3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。ここで、D90は、レーザー光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときの、体積積算粒度分布における積算粒度で90%の粒径を意味するものである。また、D10は、レーザ

一光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときの、体積積算粒度分布における積算粒度で10%の粒径を意味するものである。

[0026] 上記球状のジアルコキシマグネシウムの製造方法は、例えば特開昭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。

[0027] 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、マグネシウム化合物としては、比表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるものが好ましく、 $5\sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ であるものがより好ましく、 $10\sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ であるものがさらに好ましい。

マグネシウム化合物として比表面積が上記範囲内にあるものを使用することにより、所望の比表面積を有するオレフィン類重合用固体触媒成分を容易に調製することができる。

[0028] なお、本出願書類において、マグネシウム化合物の比表面積は、BET法により測定した値を意味し、具体的には、マグネシウム化合物の比表面積は、予め測定試料を 50°C で2時間真空乾燥した上で、Muntech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において、BET法（自動測定）により測定した値を意味する。

[0029] 上記マグネシウム化合物は、反応時に溶液状又は懸濁液状であることが好ましく、溶液状又は懸濁液状であることにより、反応を好適に進行させることができる。

[0030] 上記マグネシウム化合物が固体である場合には、マグネシウム化合物の可溶化能を有する溶媒に溶解することにより溶液状のマグネシウム化合物とすることができ、又はマグネシウム化合物の可溶化能を有さない溶媒に懸濁することによりマグネシウム化合物懸濁液とすることができる。

なお、マグネシウム化合物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てもよいし、マグネシウム化合物の可溶化能を有する溶媒にさらに溶解して溶液状のマグネシウム化合物として用いてもよい。

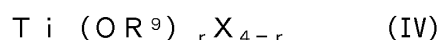
。

[0031] 固体のマグネシウム化合物を可溶化しうる化合物としては、アルコール、エーテル及びエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられ、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノールなどのアルコールが好ましく、2-エチルヘキサノールが特に好ましい。

一方、固体状のマグネシウム化合物に対して可溶化能を有さない媒体としては、マグネシウム化合物を溶解することがない、飽和炭化水素溶媒又は不飽和炭化水素溶媒から選ばれる一種以上が挙げられる。

[0032] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分において、チタン及びハロゲンの供給源となる原料成分である四価のチタンハロゲン化合物と

しては、特に制限されないが、下記一般式 (IV)



(式中、 R^g は、炭素数1～4のアルキル基を示し、 X は、塩素原子、酸素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を示し、 r は、 $0 \leq r \leq 3$ である。)で表されるチタンハライド又はアルコキシチタンハライド群から選択される化合物の一種以上であることが好適である。

[0033] 上記一般式 (IV) において、 r は $0 \leq r \leq 3$ であり、具体的には、 r として、0、1、2又は3が挙げられる。

[0034] 上記一般式 (IV) で表される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から選ばれる一種以上のチタンテトラハライドが挙げられる。

また、上記一般式 (IV) で表さ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から選ばれる一種以上が挙げられる。

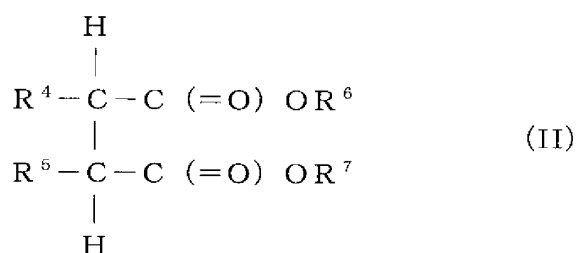
四価のチタンハロゲン化合物としては、チタンテトラハライドが好ましく、チタンテトラクロライドがより好ましい。

これらのチタン化合物は単独で用いられてもよいし、2種以上併用することもできる。

[0035] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成す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としては、下記一般式 (II)

;

[化2]



(式中、 R^4 及び R^5 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^6 及び R^7 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。

[0036] 上記一般式 (II) で表される化合物において、 R^4 及び R^5 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^4 又は R^5 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、エチル基、*n*－プロピル基、イソプロピル基、*n*－ブチル基又はイソブチル基を挙げることができる。

上記一般式 (II) で表される化合物において、 R^6 及び R^7 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

異なっているもよい。

R⁶及びR⁷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、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基又はイソブチル基を挙げることができる。

[0037] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成す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としては、前記一般式(II)

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。

これらのコハク酸ジアルキルエステルの中でも、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。

[0038] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、内部電子供与性化合物としてコハク酸ジエステル化合物を必須成分として含むが、これ等の内部電子供与性化合物以外に、さらにその他の内部電子供与性化合物（以下、適宜、「その他の内部電子供与性化合物」と称する。）を含んでいてもよい。

[0039] このようなその他の内部電子供与性化合物としては、カーボネート類、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カルボン酸エステル類等から選ばれる一種以上が挙げられる。

[0040] このようなその他の内部電子供与性化合物として、具体的には、エーテルカーボネート化合物や、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、（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のエーテルカーボネート化合物、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。

[0041] 一方、本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、フタル酸エステルの含有量が、0.2質量%以下(0.0~0.2質量%)であることが適当であり、0.1質量%以下(0.0~0.1質量%)であることがより適当であり、0.0質量%である(実質的にフタル酸エステルを含まない(検出限界以下))ことがさらに適当である。

[0042] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、コハク酸ジエステル化合物とともに、その他の内部電子供与性化合物を有するものであることにより、重合時の水素応答性や、重合時に得られるオレフィン類重合体の立体規則性や分子量分布等の物性を、従来のフタル酸エステルを内部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。

[0043] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、固形分換算したときに、コハク酸ジエステル化合物の含有量が、7.0質量%以上であることが好ましく、15.0~25.0質量%であることがより好ましく、20.0~23.0質量%であることがさらに好ましい。

[0044] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、固形分換算したときに、コハク酸ジエステル化合物の含有量が、7.0質量%以上であることにより、オレフィン類の重合に供したときに、溶融流れ性に優れるとともにより一層曲げ弾性率に優れたプロピレン単独

重合体を容易に製造することができる。

- [0045] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、上述したように、内部電子供与性化合物として、コハク酸ジエステル化合物を主成分としてその他の内部電子供与性化合物を含んでよいものであり、コハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の総含有量（S）は、10.0質量%以上であることが好ましく、15.0～25.0質量%であることがより好ましく、20.0～24.0質量%であることがさらに好ましい。
- [0046] なお、本出願書類において、コハク酸ジエステル化合物を主成分とするとは、オレフィン類重合用固体触媒成分を構成する全内部電子供与性化合物中に占めるコハク酸ジエステル化合物の含有割合が60.0～100.0質量%であることを意味する。
- [0047] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、オレフィン類重合用固体触媒成分中における、チタンの含有量（T）に対するコハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の総含有量（S）で表される比（ S/T ）が、モル比で、0.60～1.30であり、0.60～1.20であることが好ましく、0.65～1.20であることがより好ましい。
- [0048] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、前記チタンの含有量（T）に対する前記コハク酸ジエステル化合物の含有量（S）で表される比（ S/T ）、すなわち、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分中における、上記コハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の総含有量／上記チタンの含有量で表される比が、モル比で0.60～1.30であることにより、オレフィン類の重合に供したときに、溶融流れ性に優れるとともに曲げ弾性率に優れたプロピレン単独重合体をより効果的に製造することができる。
- [0049] 従来、コハク酸ジエステル化合物は、オレフィン類重合用固体触媒成分の内部電子供与性化合物として使用する上では、それ自体が高価であるとともに、オレフィン類の重合に供したときに、得られるオレフィン類重合体の立

体規則性を向上させ難い化合物であると考えられていた。このため、オレフィン類重合用固体触媒成分の内部電子供与性化合物として採用し、さらにはこれを多量に含有させようとすることは行われていなかったが、本発明者等の検討によれば、全く意外なことに、オレフィン類重合用固体触媒成分における、コハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の総含有量／チタンの含有量で表される比をモル比で0.60～1.30として、コハク酸ジエステル化合物を高い割合で含有するものとするにより、オレフィン類の重合に供したときに、実用上有用な溶融流れ性を確保しつつ従来以上に曲げ弾性率の高いプロピレン単独重合体を製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

[0050] 本発明におけるオレフィン類重合用触媒を構成す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、ハロゲン及びコハク酸ジエステル化合物と、必要に応じてその他の内部電子供与性化合物とを含むとともに、さらにポリシロキサンを含むものであってもよい。

[0051] 本発明におけるオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分が、ポリシロキサン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℃における粘度が0.02～100.00 cm^2/s （2～10000センチストークス）、より好ましくは0.03～5.00 cm^2/s （3～500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。

[0052] 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挙げられ、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が挙げられ、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。

[0053] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、上記ジアルコキシマグネシウム、チタンハロゲン化合物及びコハク酸ジエステル化合物を、必要に応じてさらにその他の成分とともに、不活性有機溶媒の存在下に相互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。

[0054] 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を溶解し、かつジアルコキシマグネシウム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、オルトジクロロベンゼン、塩化メチレン、1，2－ジクロロベンゼン、四塩化炭素、ジクロロ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。

[0055] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分を製造する方法としては、ジアルコキシマグネシウム、チタンハロゲン化合物及びコハク酸ジエステル化合物を相互に接触させて本発明に係る

オレフィン類重合用固体触媒成分を調製するに際し、

ジアルコキシマグネシウムに対して前記チタンハロゲン化合物を複数回接触させ、ジアルコキシマグネシウムに対してチタンハロゲンハロゲン化合物を最初に接触させる際に、ジアルコキシマグネシウム 1 モルに対してチタンハロゲン化合物を 1.5～10.0 モル使用し、

チタン化合物の総使用量が前記ジアルコキシマグネシウム 1 モルあたり 5.0～18.0 モルであり、

さらに、前記ジアルコキシマグネシウム 1 モルあたりのコハク酸ジエステル化合物の使用量が 0.10～0.20 モルとなるように使用して、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（以下、固体触媒成分の製法 a と称する）が挙げられる。

[0056] 固体触媒成分の製法 a においては、ジアルコキシマグネシウムに対してチタンハロゲン化合物を複数回接触させ、ジアルコキシマグネシウムに対してチタンハロゲンハロゲン化合物を最初に接触させる際に、ジアルコキシマグネシウム 1 モルに対してチタンハロゲン化合物を 1.5～10.0 モル使用し、ジアルコキシマグネシウム 1 モルに対してチタンハロゲン化合物を 2.0～8.0 モル使用することが好ましく、ジアルコキシマグネシウム 1 モルに対してチタンハロゲン化合物を 2.0～5.0 モル使用することがより好ましい。

[0057] 固体触媒成分の製法 a において、ジアルコキシマグネシウムに対するチタンハロゲン化合物の使用量を上記範囲内に制御することにより、少量のチタンハロゲン化合物で高い活性を得るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製することができる。

[0058] 固体触媒成分の製法 a において、チタン化合物の総使用量は、ジアルコキシマグネシウム 1 モルあたり 5.0～18.0 モルであり、ジアルコキシマグネシウム 1 モルあたり 5.0～15.0 モルであることが好ましく、ジアルコキシマグネシウム 1 モルあたり 5.0～10.0 モルであることがより好ましい。

[0059] 固体触媒成分の製法 a において、ジアルコキシマグネシウム 1 モルあたりのチタン化合物の総使用量を上記範囲内に制御することにより、十分に高い活性を確保しつつ、チタンハロゲン化合物及びコハク酸ジエステル化合物を最適に担持できる担体を調製することができる。

[0060] 固体触媒成分の製法 a においては、ジアルコキシマグネシウム 1 モルあたりコハク酸ジエステル化合物を 0.10～0.20 モル使用し、ジアルコキシマグネシウム 1 モルあたりコハク酸ジエステル化合物を 0.10～0.18 モル使用することが好ましく、ジアルコキシマグネシウム 1 モルあたりコハク酸ジエステル化合物を 0.10～0.15 モル使用することがより好ましい。

[0061] 固体触媒成分の製法 a において、ジアルコキシマグネシウム 1 モルに対するコハク酸ジエステル化合物の使用量を上記範囲内に制御することにより、担体へのチタンハロゲン化合物の過剰な担持を抑制しつつ、コハク酸ジエステル化合物を十分に担持させることができる。

[0062] 固体触媒成分の製法 a として、より具体的には、例えば、ジアルコキシマグネシウム、チタンハロゲン化合物及びコハク酸ジエステル化合物を不活性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。

[0063] 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。

[0064] 上記懸濁液に対するチタンハロゲン化合物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、また各添加時における加熱時間が上記範

圈内となるようにすればよい。

[0065] なお、上記調製方法において、コハク酸ジエステル化合物に加え、その他の内部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。

[0066] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分において、マグネシウム、チタン、ハロゲン、コハク酸ジエステル化合物は、上述したコハク酸ジエステル化合物の含有量や、上述したコハク酸ジエステル化合物の含有量（モル量）／チタンの含有量（モル量）で表されるモル比が上記規定を満たすものであれば、各々所望量含有することができる。

[0067] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成す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、2.0～5.0質量%含むものが好ましく、2.5～4.5質量%含むものがより好ましく、3.5～4.5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触媒を構成す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、15.0～25.0質量%含むものが好ましく、16.0～23.0質量%含むものがより好ましく、17.0～22.0質量%含むものがさらに好ましく、17.0～21.0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触媒を構成す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、50.0～70.0質量%含むものが好ましく、55.0～68.0質量%含むものがより好ましく、58.0～67.0質量%含むものがさらに好ましく、60.0～66.0質量%含むものが一層好ましい。

[0068] 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。

- [0069] 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のマグネシウムの含有割合は、オレフィン類重合用固体触媒成分を塩酸溶液で溶解し、EDTA溶液で滴定するEDTA滴定方法により測定した値を意味する。
- [0070] 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。
- [0071] 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コハク酸ジエステル化合物の含有率や、必要に応じて添加されるその他の内部電子供与性化合物の含有率や、フタル酸エステルの含有率は、オレフィン類重合用固体触媒成分を加水分解した後、芳香族溶剤を用いてコハク酸ジエステル化合物や、必要に応じて添加されるその他の内部電子供与性化合物や、フタル酸エステルを抽出し、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。
- [0072] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、水銀圧入法により測定される直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の全細孔容量が、 $0.3\sim 1.0\ \text{cm}^3/\text{g}$ であるものが好ましく、 $0.3\sim 0.8\ \text{cm}^3/\text{g}$ であるものがより好ましく、 $0.3\sim 0.6\ \text{cm}^3/\text{g}$ であるものがさらに好ましい。
- [0073] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、水銀圧入法により測定される直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の全細孔容量が上記範囲内にあることから、オレフィン類のブロック共重合に供したときに、べたつきを生じるゴム成分を粒子内に十分に保持することができ、流動性（べたつきにくさ）に優れたブロック共重合体を得ることができる。
- [0074] なお、本出願書類において、水銀圧入法により測定される直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の全細孔容量は、水銀圧入ポロシメーター（マイクロメリティックス社製、オートポア1119420）を用い、水銀圧入法により測定される値を意味

する。

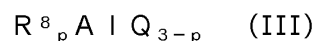
[0075] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、比表面積が、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるものが好ましく、 $300\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるものが好ましく、 $350\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるものがより好ましい。

[0076] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分は、比表面積が、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、オレフィン類の重合、特にオレフィン類の共重合に供したときに、オレフィン類が固体触媒成分表面に形成される空孔内に入り込み、当該空孔内で重合反応に供されることから、高い重合活性の下でオレフィン類重合体を調製することができるとともに、共重合体の生成に伴う固体触媒成分表面のべたつきを抑制しつつ、高い操作性の下で簡便に重合反応を行うことができる。

[0077] なお、本出願書類において、オレフィン類重合用固体触媒成分の比表面積は、BET法により、比表面積測定機（QUANTA CHROME社製QUANTA SORBQS-17）を用いて自動測定される値を意味する。

[0078] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、有機アルミニウム化合物を含む。

本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、有機アルミニウム化合物としては、下記一般式（III）；



（式中、 R^8 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、 $0 < p \leq 3$ であり、 R^8 が複数存在する場合、各 R^8 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。）

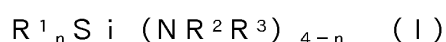
で表わされる化合物から選ばれる一種以上であることが好ましい。

[0079] 上記一般式（III）で表される化合物において、pは $0 < p \leq 3$ であり、具体的には、pとして、1、2又は3が挙げられる。

[0080] 上記一般式（III）で表される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。

[0081] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、下記一般式 (1) ;



(式中、 R^1 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、炭素数3～20のシクロアルキルオキシ基又は炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基を示し、 R^1 が複数存在する場合、複数の R^1 は互いに同一でも異なってもよい。 R^2 及び R^3 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、炭素数3～20のシクロアルケニル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、 R^2 及び R^3 は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよく、 NR^2R^3 基が複数存在する場合、複数の NR^2R^3 基は互いに同一でも異なってもよい。 n は $1 \leq n \leq 3$ 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の外部電子供与性化合物を含む。

[0082] 上記一般式 (1) で表される化合物において、 R^1 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、炭素数3～20のシクロアルキルオキシ基又は炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基を示し、 R^1 が複数存在する場合、複数の R^1 は互いに同一でも異なってもよい。

R^1 としては、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数5～8のシクロアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基及び炭素数5～6のシクロアルキル基がより好ましい。

[0083] 上記一般式(1)で表されるアミノシラン化合物において、 n は $1 \leq n \leq 3$ であり、具体的には、 n として、1、2又は3が挙げられる。

[0084] 上記一般式(1)で表わされるアミノシラン化合物としては、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)シラン等が挙げられる。

[0085] 上記一般式(1)で表わされるアミノシラン化合物として、具体的には、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、シクロヘキシルメチルビス(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(メチルアミノ)(メチルシクロペンチルアミノ)メチルシラン等から選ばれる一種以上が挙げられる。

上記一般式(1)で表わされるアミノシラン化合物としては、特に、*t*-ブチルメチルビス(エチルアミノ)シラン、シクロヘキシルメチルビス(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)シラン等から選ばれる一種以上が好ましい。

[0086] 上記一般式(1)で表されるアミノシラン化合物は、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0087] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、上述したオレフィン類重合用固体触媒成分及び有機アルミニウム化合物を含むとともに、上記一般式(1)

で表されるアミノシラン化合物から選ばれる一種以上の外部電子供与性化合物を含むものであることにより、複素粘弾比が大きく成形性に優れるとともに、より一層曲げ弾性率に優れたオレフィン類重合体を容易に製造することができる。

[0088] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、上述したオレフィン類重合用固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、上記一般式（I）で表されるアミノシラン化合物から選ばれる一種以上の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、上述したオレフィン類重合用固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、上記一般式（I）で表されるアミノシラン化合物から選ばれる一種以上の外部電子供与性化合物と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。

[0089] 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、上述した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、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、有機アルミニウム化合物 1 モル当たり、上記一般式（I）で表される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。

[0090] 本発明によれば、内部電子供与性化合物としてフタル酸エステル以外の化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分を含有するものであるにも拘わらず、熔融流れ性及び成形性に優れるとともにより一層曲げ弾性率に優れた

プロピレン単独重合体を簡便に製造し得るオレフィン類重合用触媒を提供することができる。

[0091] 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を用いて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。

[0092] 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、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。

[0093] 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、上述した有機アルミニウム化合物を、上述した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、上述した一般式（I）で表されるアミノシラン化合物から選ばれる外部電子供与性化合物を、上記有機アルミニウム化合物1モル当たり、0.002～10.000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、0.010～0.500モル接触させることがさらに好ま

しい。

[0094] 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有機アルミニウム化合物を装入し、次いで上記一般式（Ⅰ）で表されるアミノシラン化合物から選ばれる外部電子供与性化合物を装入、接触させた後、上述した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。

[0095] 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で行ってもよい。

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。

[0096] 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。

[0097] 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、先ず有機アルミニウム化合物を装入し、次いで上述した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上記一般式（Ⅰ）で表されるアミノシラン化合物から選ばれる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、先ず有機アルミニウム化合物を装入し、次いで上記一般式（I）で表されるアミノシラン化合物から選ばれる外部電子供与性化合物を装入、接触させ、更に上述した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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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て実施してもよいし、上記後段の重合反応を複数回繰り返して多段反応により実施してもよい。

[0102] 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、65～80℃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る。

[0103] 特にエチレン・プロピレンブロック共重合体はEPR成分（エチレン及びプロピレンの共重合成分）を含有しており、重合体の粒子表面上にEPR成分が滲み出すと粒子のべたつき（粘着性）が起こり、流動性が悪くなる。重合体の製造設備において粒子の流動性の悪化はプラントの運転性を下げる要

因となることから、粒子表面へのE P R成分の滲み出しを抑制できる重合体の製造方法を選択することが望まれる。

- [0104] 本出願書類において、エチレン-プロピレン共重合体中のエチレン-プロピレンゴム成分（E P R）含有率は、下記の方法により算出した値を意味する。

<E P R含有率>

攪拌機及び冷却管を具備した1リッターのフラスコに、共重合体を約2.5g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール8mg、p-キシレン250mLを投入し、沸点下で、共重合体が完全に溶解するまで攪拌した。次に、フラスコを室温まで冷却し、15時間放置し、固形物を析出させ、これを遠心分離機により固形物と液相部分とに分離した後、分離した固形物をビーカーにとり、アセトン500mLを注入して室温で15時間攪拌後、固形物を濾過して乾燥させ、乾燥質量を測定した（この質量をB（g）とする）。また分離した液相部分についても同様の操作を行い、固形物を析出後に乾燥させ、その乾燥質量を測定し（この質量をC（g）とする）、下記式（1）により、共重合体中のエチレン-プロピレンゴム成分（E P R）含有率を算出した。

$$\text{E P R 含有率 (質量\%)} = [C (g) / \{B (g) + C (g)\}] \times 100 \quad (1)$$

- [0105] フタル酸エステル以外の内部電子供与性化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分を用いてオレフィン類を共重合した場合、フタル酸エステルを内部電子供与性化合物として含むオレフィン類重合用固体触媒成分を用いてオレフィン類を共重合した場合に比較して、一般に得られる共重合体のブロック率やE P R含有率に劣ることが知られている。

これに対して、本件発明においては、特定のオレフィン類重合用固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、上記一般式（1）で表されるアミノシラン化合物から選ばれる一種以上の外部電子供与性化合物とを含むオレフィン類重合用固体触媒成分を用いて、オレフィン類としてプロピレンと他の α

ーオレフィン類の単量体とを共重合体することにより、ブロック率やEPR含有率に優れた共重合体を容易に製造することができる。

[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、得られるオレフィン類重合体がプロピレンと他の α -オレフィン類の単量体との共重合体である場合、共重合体の曲げ弾性率(FM)が、1300MPa以上であるものが好ましく、1300~2500MPaであるものがより好ましく、1500~2000MPaであるものがさらに好ましい。

[0107] プロピレンと他の α -オレフィン類の単量体との共重合体の曲げ弾性率(FM)が上記範囲内にあることにより、優れた剛性を容易に発揮することができる。

[0108] なお、本出願書類において、上記共重合体の曲げ弾性率(FM)は、日精樹脂工業(株)製NEX301113EGを用い、成形温度200℃、金型温度40℃の条件でJIS K7139に規定される多目的試験片タイプA1を射出成形し、試験片の中央部から厚さ4.0mm、幅10.0mm、長さ80mmの試験片に切り出し、切り出した試験片について、23℃に調節された恒温室内で、状態調節を72時間行った後、JIS K7171に基づいて、測定雰囲気温度23℃で測定される値を意味する(単位はMPa)。

[0109] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、得られるオレフィン類重合体がプロピレンと他の α -オレフィン類の単量体との共重合体である場合、共重合体のIZOD(アイゾッド)衝撃強度は、1.0~8.0kJ/m²であることが好ましく、2.0~7.0kJ/m²であることがより好ましく、2.0~6.0kJ/m²であることがさらに好ましい。

[0110] 本出願書類において、プロピレンと他の α -オレフィン類の単量体との共重合体のIZOD衝撃強度は、以下の方法で測定される値を意味する。

＜IZOD(アイゾッド)衝撃強度の測定方法＞

共重合体に対し、IRGANOX 1010(BASF社製)0.10重量%、IRGAFOS 168(BASF社製)0.10重量%、及びステ

アリン酸カルシウム 0.08 重量%を配合し、二軸押出機にて混練造粒してペレット状の共重合体を得る。

次いで、上記ペレット状の共重合体を、金型温度 40℃、シリンダー温度 200℃に保持した射出成形機に導入し、射出成形により JIS K7139 に規定される多目的試験片タイプ A1 を射出成形する。

成型後の多目的試験片について、23℃に調節された恒温室内で、状態調節を 72 時間行った後、自動ノッチ加工機（（株）安田精機製作所製）を用い、以下に示す形状に試験片を成形する。ノッチ加工した試験片について、IZOD 試験機（（株）安田精機製作所製、低温槽付衝撃試験機 型番 258-L）を用い、JIS K7110 に従い、23℃と -30℃における試験片のアイゾット衝撃強度を測定する。

試験片形状：ISO 180/1A、厚さ 4.0 mm、幅 8.0 mm、長さ 80.0 mm

ノッチ形状：タイプ A ノッチ（ノッチ半径 0.25 mm）

温度条件：23℃及び 30℃

衝撃速度：3.5 m/s

公称振り子エネルギー：23℃測定時 5.5、2.75 又は 1.0 J、-30℃測定時 1.0 又は 0.5 J

[0111] フタル酸エステル以外の内部電子供与性化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分を用いてオレフィン類を共重合した場合、フタル酸エステルを内部電子供与性化合物として含むオレフィン類重合用固体触媒成分を用いてオレフィン類を共重合した場合に比較して、一般に得られる共重合体の IZOD 衝撃強度に劣ることが知られている。

これに対して、本件発明においては、特定のオレフィン類重合用固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、上記一般式（I）で表されるアミノシラン化合物から選ばれる一種以上の外部電子供与性化合物とを含むオレフィン類重合用固体触媒成分を用いて、オレフィン類としてプロピレンと他の α -オレフィン類の単量体とを共重合体することにより、IZOD 衝撃強度に

優れた共重合体を容易に製造することができる。

- [0112] 本発明によれば、本発明に係るオレフィン類重合用触媒を用いるものであるために、溶融流れ性及び成形性に優れるとともにより一層曲げ弾性率に優れたプロピレン単独重合体を簡便に製造し得る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。
- [0113] 次に、本発明に係るプロピレン単独重合体について説明する。
- 本発明に係るプロピレン単独重合体は、
- (a) メルトフローレートが $300\text{ g}/10\text{ 分間}$ 以下、
 - (b) 曲げ弾性率が 1900 MPa 以上、
 - (c) 角周波数 100 ラジアン/秒 での複素粘度 η^* に対する角周波数 0.01 ラジアン/秒 での複素粘度 η^* の比が 5.5 以上である
- ことを特徴とするものである。
- [0114] 本発明に係るプロピレン単独重合体において、重合体の溶融流れ性を示すメルトフローレート (MFR) は、 $300\text{ g}/10\text{ 分間}$ 以下であり、 $1\sim300\text{ g}/10\text{ 分間}$ であることが好ましく、 $10\sim200\text{ g}/10\text{ 分間}$ であることがより好ましい。
- [0115] 本発明に係るプロピレン単独重合体において、メルトフローレート (MFR) が上記範囲内にあることにより、実用上、十分な成形性を容易に発揮することができる。
- [0116] なお、本出願書類において、メルトフローレート (MFR) は、ASTM D 1238、JIS K 7210に基づいて測定される値を意味する。
- [0117] 本発明に係るプロピレン単独重合体は、曲げ弾性率 (FM) が、 1900 MPa 以上であるものであり、 $1900\sim2500\text{ MPa}$ であるものが好ましく、 $2000\sim2400\text{ MPa}$ であるものがより好ましい。
- [0118] 本発明に係るプロピレン単独重合体において、曲げ弾性率 (FM) が上記範囲内にあることにより、優れた剛性を容易に発揮することができる。

- [0119] なお、本出願書類において、上記共重合体の曲げ弾性率（FM）は、日精樹脂工業（株）製NEX30113EGを用い、成形温度200℃、金型温度40℃の条件でJIS K7139に規定される多目的試験片タイプA1を射出成形し、試験片の中央部から厚さ4.0mm、幅10.0mm、長さ80.0mmの試験片に切り出し、切り出した試験片について、23℃に調節された恒温室内で、状態調節を72時間行った後、JIS K7171に基づいて、測定雰囲気温度23℃で測定される値を意味する（単位はMPa）。
- [0120] 本発明に係るプロピレン単独重合体は、上記曲げ弾性率の規定を満たすものであることにより、優れた剛性を容易に発揮することができる。
- [0121] 本発明に係るプロピレン単独重合体は、角周波数100ラジアン／秒での複素粘度 η^* に対する角周波数0.01ラジアン／秒での複素粘度 η^* の比（角周波数0.01ラジアン／秒での複素粘度 η^* ／角周波数100ラジアン／秒での複素粘度 η^* ）、すなわち複素粘弾比が、5.5以上であり、5.5～20であることが好ましく、5.5～15であることがより好ましい。
- [0122] 本発明に係るプロピレン単独重合体において、上記複素粘弾比が、5.5以上であることにより、優れた引張強度を容易に達成することができる。
- [0123] なお、本出願書類において、複素粘弾比は、以下に示す方法で測定される値を意味する。
- [0124] （オレフィン類重合体の複素粘弾比）
- オレフィン類重合体の複素粘弾比を規定する複素粘度 η^* は、レオメータ（アントンパール社製 MCR302）を用いて測定する。
- オレフィン類重合体を気泡が入らないように210℃、5分間プレスで圧縮成形し、厚さ2mm、直径25mmの円盤状の測定用サンプルとする。
- 測定は、アントンパール社製のレオメーター（MCR302）を使用して行なう。
- 1mmの間隙において配置された直径25mmの平行円板を使用し、間隙に測定用サンプルを充満させた状態で、測定温度190℃かつ周波数範囲が

0.01ラジアン／秒から100ラジアン／秒になるまで複素粘度 η^* を測定する。

複素粘弾比は、上記190℃の温度条件下での角周波数100ラジアン／秒での複素粘度 η^* に対する190℃の温度条件下での角周波数0.01ラジアン／秒での複素粘度 η^* （190℃の温度条件下での角周波数0.01ラジアン／秒での複素粘度 η^* ／190℃の温度条件下での角周波数100ラジアン／秒での複素粘度 η^* ）で表される比として算出する。

[0125] 本発明に係るプロピレン単独重合体は、重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n の比である、 M_w/M_n で表される分子量分布が、7.0～15.0であるものが好ましく、7.5～12.0であるものがより好ましく、8.0～11.0であるものがさらに好ましい。

また、本発明に係るプロピレン単独重合体は、Z平均分子量 M_z 及び重量平均分子量 M_w の比である、 M_z/M_w で表される分子量分布が、4.0～10.0であるものが好ましく、4.5～9.0であるものがより好ましく、5.0～8.0であるものがさらに好ましい。

[0126] 本発明に係るプロピレン単独重合体は、上記のような広い分子量分布を容易に発揮することができる。

[0127] なお、本出願書類において、プロピレン単独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GPC V2000）にて以下の条件で測定して求めた、質量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n 及びZ平均分子量 M_z から算出される値を意味する。

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

[0128] 本発明に係るプロピレン単独重合体は、本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法により容易に製造することができる。

[0129] 本発明によれば、熔融流れ性及び成形性に優れるとともにより一層曲げ弾性率に優れたプロピレン単独重合体を提供することができる。

実施例

[0130] 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。

[0131] (実施例1)

1. 固体触媒成分の合成

内部電子供与性化合物として、コハク酸ジエステル化合物である2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルを採用し、以下の方法によりオレフィン類重合用固体触媒成分を調製した。

(i) 攪拌装置を備え、窒素ガスで置換された内容積500mLのフラスコに、四塩化チタン40.0mL(365ミリモル)及びトルエン50.0mLを装入して、混合溶液を形成した。

(ii) 次いで、ジエトキシマグネシウム20g(174.8ミリモル)、トルエン60mL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)を混合して形成した懸濁液を、-6℃の液温に保持した上記混合溶液中に添加し、初期接触物含有液を得た。

(iii) 上記初期接触物含有液を昇温し、昇温途中の60℃で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、さらに昇温して100℃とし同温度を保持した状態で90分間反応させた。反応終了後、上澄み液を抜き出し、反応生成物である第一の接触生成物を90℃のトルエン150mLで4回洗浄し、トルエン100mLを加えた。

(iv) 次に、上記第一の接触生成物に対し、四塩化チタン20mL(182ミリモル)を加えて100℃に昇温し15分間反応させ、反応終了後、上澄み液を抜き出す操作を3回行い、反応生成物である最終接触生成物を得た。次いで、得られた最終接触生成物に対し、40℃のn-ヘプタン150mL

で6回洗浄し、固液を分離することにより固体触媒成分（オレフィン類重合用固体触媒成分）を得た。

得られた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及びコハク酸ジエステル化合物の含有量を測定したところ、それぞれ、3.20質量%及び17.4質量%であった。また、コハク酸ジエステル化合物の含有量／チタンの含有量で表される比が、モル比で1.01であった。

得られた固体触媒成分の特性を表1に示す。

[0132] なお、固体触媒成分中のチタン含有量、内部電子供与性化合物であるコハク酸ジエステル化合物などの含有量や、物性については、下記方法により測定した。

[0133] <固体触媒成分中のチタン含有量>

固体触媒成分中のチタン含有量は、JIS 8311-1997の方法に基づいて測定した。

[0134] <内部電子供与性化合物含有量>

内部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、内部電子供与性化合物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、ジーエルサイエンス（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℃

[0135] 2. 重合触媒の形成及び重合反応

窒素ガスで置換された内容積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 1.3 ミリモル、アミノシラン化合物としてビス（エチルアミノ）ジシクロペンチルシランを 0.26 ミリモル及び上記固体触媒成分をチタン原子換算で 0.0026 ミリモル装入することにより重合触媒を形成した。その後、水素ガス 6.0 リットル、液化プロピレン 1.4 リットルを装入し、20℃で 5 時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 1 g 当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性（メルトフローレート（MFR））、重合体の p-キシレン可溶分の割合（XS）、重合体の曲げ弾性率（FM）、重合体の分子量分布（ M_w/M_n 、 M_z/M_w ）、複素粘弾比（角周波数 0.01 ラジアン/秒での複素粘度 η^* /角周波数 100 ラジアン/秒での複素粘度 η^* ）を以下の方法で測定した。結果を表 2 に示す。

[0136] <固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性>

固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性については、下記式（2）により求めた。

$$\text{重合活性 (g/g-cat)} = \text{重合体の質量 (g)} / \text{固体触媒成分の質量 (g)} \quad (2)$$

[0137] <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。

[0138] <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、4.0 g の重合体（ポリプロピレン）と、200 mL の p-キシレンを装入した。次いで、外部温度を約 150℃に設定し、フラスコ内における p-キシレン（沸点 137～138℃）の還流が維持された状態で攪拌を 2 時間継続して上記重合体を溶解させた。その後、この溶液を 1 時間かけて液温が 23℃になるまで冷却し、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。

[0139] <重合体の曲げ弾性率(FM)>

重合体の曲げ弾性率(FM)は、日精樹脂工業(株)製NEX30III3EGを用い、成形温度200℃、金型温度40℃の条件でJIS K7139に規定される多目的試験片タイプA1を射出成形し、試験片の中央部から厚さ4.0mm、幅10.0mm、長さ80.0mmの試験片に切り出した試験片について、23℃に調節された恒温室内で、状態調節を72時間行った後、JIS K7171に基づいて、測定雰囲気温度23℃で測定した(単位はMPa)。

[0140] <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Mw及び数平均分子量Mnの比Mw/Mnと、Z平均分子量Mz及び質量平均分子量Mwの比Mz/Mw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

[0141] <複素粘弾比(角周波数0.01ラジアン/秒での複素粘度 η^* /角周波数100ラジアン/秒での複素粘度 η^*)>

オレフィン類重合体の複素粘度 η^* を、レオメータ(アントンパール社製MCR302)を用いて測定した。

オレフィン類重合体を気泡が入らないように190℃、5分間プレスで圧縮成形し、厚さ2mm、直径25mmの円盤状の測定用サンプルとした。

測定は、アントンパール社製のレオメーター（MCR 302）を使用して行なった。

1 mmの間隙において配置された直径25 mmの平行円板を使用し、間隙に測定用サンプルを充満させた状態で、測定温度190℃かつ周波数範囲が0.01ラジアン／秒から100ラジアン／秒になるまで複素粘度 η^* を測定した。

その上で、複素粘弾比を、上記190℃の温度条件下での角周波数100ラジアン／秒での複素粘度 η^* に対する190℃の温度条件下での角周波数0.01ラジアン／秒での複素粘度 η^* （190℃の温度条件下での角周波数0.01ラジアン／秒での複素粘度 η^* ／190℃の温度条件下での角周波数100ラジアン／秒での複素粘度 η^* ）で表される比として算出した。

[0142]（実施例2）

実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合反応」において、外部電子供与性化合物としてビス（エチルアミノ）ジシクロペンチルシランを0.26ミリモル使用することに代えて、ビス（エチルアミノ）シクロヘキシルメチルシランを0.13ミリモル使用し、さらにプロピレン単独重合体の形成において水素ガスを5.0リットルに変更した以外は、実施例1と同様に重合触媒を形成して重合反応を行った。

このときの固体触媒成分1 g当たりの重合活性や、得られた重合体の物性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0143]（実施例3）

1. 固体触媒成分の合成

内部電子供与性化合物として、2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル及びエーテルカーボネート化合物である（2-エトキシエチル）エチルカーボネートを採用し、以下の方法によりオレフィン類重合用固体触媒成分を調製した。

（i）攪拌装置を備え、窒素ガスで置換された内容積500 mLのフラスコに、四塩化チタン40.0 mL（365ミリモル）及びトルエン50.0 mL

Lを装入して、混合溶液を形成した。

(ii) 次いで、ジエトキシマグネシウム20g(174.8ミリモル)及びトルエン60mLを混合して形成した懸濁液を、−6℃の液温に保持した上記混合溶液中に添加し、初期接触物含有液を得た。

(iii) 上記初期接触物含有液を昇温し、昇温途中の60℃で2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル3.2mL(11.7ミリモル)、80℃で(2-エトキシエチル)エチルカーボネート2.5mL(15.4ミリモル)を加え、さらに昇温して100℃とし同温度を保持した状態で90分間反応させた。反応終了後、上澄み液を抜き出し、反応生成物である第一の接触生成物を90℃のトルエン150mLで4回洗浄した。

(iv) 次に、上記第一の接触生成物に対し、トルエン80mL及び四塩化チタン40mL(365ミリモル)を加えて100℃に昇温し15分間反応させ、反応終了後、上澄み液を抜き出す操作を4回行い、反応生成物である最終接触生成物を得た。次いで、得られた最終接触生成物に対し、40℃のn-ヘプタン150mLで6回洗浄し、固液を分離することにより固体触媒成分(オレフィン類重合用固体触媒成分)を得た。

得られた固体触媒成分の特性を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

2. 重合触媒の形成及び重合反応

上記1.で得られた固体触媒成分を用いて、プロピレン単独重合体の形成時における水素ガスを4.5リットルに変更した以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合反応」と同様にして、重合触媒を形成して重合反応を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性や、得られた重合体の物性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0144] (比較例1)

実施例3の「2. 重合触媒の形成及び重合反応」において、外部電子供与性化合物としてビス(エチルアミノ)ジシクロペンチルシランを0.13ミ

リモル使用することに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシランを0.13ミリモル使用し、さらにプロピレン単独重合体の形成時における水素ガス装入量を9.0リットルに変更した以外は、実施例3と同様に重合触媒を形成して重合反応を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性や、得られた重合体の物性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0145] (実施例4)

1. 固体触媒成分の合成

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」(ii)及び(iii)における、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルの添加量3.0mL(11.2ミリモル)をいずれも3.6mL(13.3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(オレフィン類重合用固体触媒成分)を得た。

得られた固体触媒成分の特性を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

2. 重合触媒の形成及び重合反応

上記1.で得られた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反応」と同様にして、重合触媒を形成して重合反応を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性や、得られた重合体の物性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0146] (比較例2)

1. 固体触媒成分の合成

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」(iii)において、昇温途中の60℃で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)を加えなかった以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分(オレフィン類重合用固体触媒成分)を得た。

得られた固体触媒成分の特性を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

2. 重合触媒の形成及び重合反応

上記1. で得られた固体触媒成分を用い、プロピレン単独重合体の形成時における水素ガス装入量を3.0リットルに変更した以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合反応」と同様にして、重合触媒を形成して重合反応を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性や、得られた重合体の物性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0147] (実施例5)

1. 固体触媒成分の合成

(i) 攪拌機を具備し、窒素ガスで置換された容量300mLの丸底フラスコに、無水塩化マグネシウム5.7g(60.0ミリモル)、*n*-デカン30mL及び2-エチルヘキシルアルコール28mL(179.0ミリモル)を装入し、130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中にジイソプロピルコハク酸ジエチル2.4mL(8.8ミリモル)を加え130℃で更に1時間攪拌した。

(ii)このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン240mL(2.2モル)中に1時間にわたって全量滴下装入した。この混合液の温度を2時間かけて110℃に昇温し、途中90℃に達したところでジイソプロピルコハク酸ジエチル3.2mL(11.9ミリモル)を添加し、110℃にて2時間攪拌し、2時間の反応終了後、上澄み液を抜き出した。

(iii)次に、四塩化チタン240mL(2.2モル)を加え、再び110℃で2時間、加熱反応を行った。生成物を110℃のトルエン100mLで2回洗浄した後、40℃の*n*-ヘプタン100mLで4回洗浄することにより固体触媒成分(オレフィン類重合用固体触媒成分)を得た。

得られた固体触媒成分の特性を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

2. 重合触媒の形成及び重合反応

上記 1. で得られた固体触媒成分を用いて、プロピレン単独重合体の形成時における水素ガス装入量を 6.5 リットルに変更した以外は、実施例 1 の「2. 重合触媒の形成及び重合反応」と同様にして、重合触媒を形成して重合反応を行った。

このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性や、得られた重合体の物性を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 2 に示す。

[0148] (実施例 6)

1. 固体触媒成分の合成

(i) 攪拌装置を備え、窒素ガスで置換された内容積 500 mL のフラスコに、四塩化チタン 75.0 mL (684 ミリモル) 及びトルエン 15.0 mL を装入して、混合溶液を形成した。

(ii) 次に、ジエトキシマグネシウム 20 g (174.8 ミリモル)、トルエン 60 mL 及び 2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル 2.7 mL (10.2 ミリモル) を混合して形成した懸濁液を、 -6°C の液温に保持した上記混合溶液中に添加し、初期接触物含有液を得た。

(iii) 上記初期接触物含有液を昇温し、昇温途中の 60°C で 2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル 2.7 mL (10.2 ミリモル) を加え、さらに昇温して 100°C とし同温度を保持した状態で 90 分間反応させた。反応終了後、上澄み液を抜き出し、反応生成物である第一の接触生成物を 90°C のトルエン 150 mL で 4 回洗浄し、トルエン 80 mL を加えた。

(iv) 次に、上記第一の接触生成物に対し、四塩化チタン 40 mL (365 ミリモル) を加えて 100°C に昇温し 15 分間反応させ、反応終了後、上澄み液を抜き出す操作を 3 回行い、反応生成物である最終接触生成物を得た。次いで、得られた最終接触生成物に対し、 40°C の *n*-ヘプタン 150 mL で 6 回洗浄し、固液を分離することにより固体触媒成分 (オレフィン類重合用固体触媒成分) を得た。

得られた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及びコハク酸ジエステル化合物の含有量を測定したところ、それぞれ、4

、63質量%及び20.5質量%であった。また、コハク酸ジエステル化合物の含有量／チタンの含有量で表される比が、モル比で0.82であった。

得られた固体触媒成分の特性を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

2. 重合触媒の形成及び重合反応

上記1. で得られた固体触媒成分を用いて、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合反応」と同様に、重合触媒を形成して重合反応を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性や、得られた重合体の物性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0149] (実施例7)

実施例6の「2. 重合触媒の形成及び重合反応」において、外部電子供与性化合物としてビス(エチルアミノ)ジシクロペンチルシランを0.26ミリモル使用することに代えて、ビス(エチルアミノ)ジシクロペンチルシランを0.13ミリモル使用し、プロピレン単独重合体の形成時における水素ガスを6.0リットルから4.5リットルに変更した以外は、実施例1と同様に重合触媒を形成して重合反応を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性や、得られた重合体の物性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0150] (参考例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)、フタル酸ジn-ブチル2.5mL(9.4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30mL及び四塩化チタン20mL(0.18モル)の均一溶液中に添加した。

次に攪拌しながら昇温し、昇温途中の60℃でフタル酸ジn-ブチル1.2mL(4.5ミリモル)を加え、さらに昇温して110℃とし同温度を保

持した状態で2時間反応させた。反応終了後、上澄み液を抜き出し、生成物を105℃のトルエン100mLで4回洗浄した。

次いで、トルエン40mLと四塩化チタン20mL（0.18モル）を加え、攪拌しながら105℃に昇温し、105℃で2時間反応させた後、生成物を40℃のn-ヘプタン75mLで8回洗浄することにより固体触媒成分（オレフィン類重合用固体触媒成分）を得た。

得られた固体触媒成分の特性を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

2. 重合触媒の形成及び重合反応

上記1. で得られた固体触媒成分を用いて、プロピレン単独重合体の形成時における水素ガスの装入量を4.5リットルに変更した以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合反応」と同様に、重合触媒を形成して重合反応を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性や、得られた重合体の物性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0151]（参考例2）

参考例1の「2. 重合触媒の形成及び重合反応」において、外部電子供与性化合物としてビス（エチルアミノ）ジシクロペンチルシランを0.26ミリモル使用することに代えて、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを同モル使用し、水素ガス装入量を11リットルに変更した以外は、参考例1と同様に重合触媒を形成して重合反応を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性や、得られた重合体の物性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0152]（参考例3）

参考例1の「2. 重合触媒の形成及び重合反応」において、外部電子供与性化合物としてビス（エチルアミノ）ジシクロペンチルシランを0.26ミリモル使用することに代えて、ジイソプロピルジメトキシシランを同モル使用し、水素ガス装入量を9リットルに変更した以外は、参考例1と同様に重

合触媒を形成して重合反応を行った。

このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性や、得られた重合体の物性を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 2 に示す。

[0153]

[表1]

	固体触媒成分特性				
	チタン 含有量 (質量%)	コハク酸ジエステル化合物含有量 (質量%)	EEECA ^{*1} 含有量 (質量%)	フタレート化合物 ^{*2} 含有量 (質量%)	内部電子供与性化合物の総含有量(S)/ チタン含有量(T) (mol/mol)
実施例 1	3.2	17.4	0.0	0.0	1.01
実施例 2	3.2	17.4	0.0	0.0	1.01
実施例 3	2.5	7.6	4.3	0.0	1.08
比較例 1	2.5	7.6	4.3	0.0	1.08
実施例 4	3.5	21.6	0.0	0.0	1.14
比較例 2	6.2	10.6	0.0	0.0	0.31
実施例 5	3.3	20.6	0.0	0.0	1.17
実施例 6	4.6	20.5	0.0	0.0	0.82
実施例 7	4.6	20.5	0.0	0.0	0.82
参考例 1	1.9	0.0	0.0	10.5	—
参考例 2	1.9	0.0	0.0	10.5	—
参考例 3	1.9	0.0	0.0	10.5	—

* : EEECA は、(2-エトキシエチル) エチルカーボネートを意味する。

* : フタレート化合物含有量は、フタル酸ジ n-ブチル、エチルブチルフタレート及びジエチルフタレートの総量を意味する。

[0154] [表2]

	プロピレン 重合活性 (g/g-cat)	重合体特性					
		MFR (g/10分間)	曲げ弾性率 FM (MPa)	XS (質量%)	分子量分布		複素粘弾比
					Mw/Mn	Mz/Mw	
実施例 1	38,600	95	2,250	2.1	8.7	7.0	11.1
実施例 2	37,600	65	2,220	1.9	11.8	6.0	10.9
実施例 3	50,500	120	1,930	2.8	9.7	5.4	5.6
比較例 1	80,100	70	1,740	1.4	7.8	4.6	4.9
実施例 4	47,600	87	2,330	1.5	8.3	6.8	12.9
比較例 2	57,500	70	1,600	3.7	8.6	3.6	5.4
実施例 5	54,500	120	1,970	3.0	8.5	6.2	11.9
実施例 6	55,600	170	2,030	1.9	8.5	5.8	—
実施例 7	68,200	180	1,970	3.3	9.1	7.4	—
参考例 1	41,400	90	1,730	1.2	7.6	3.5	2.9
参考例 2	36,900	86	1,720	1.5	6.9	3.3	3.1
参考例 3	79,300	90	1,720	1.1	6.4	3.3	3.5

[0155] (実施例 8)

<エチレン-プロピレン共重合触媒の調製>

窒素ガスで置換された内容積 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、アミノシラン化合物としてビス(エチルアミノ)ジシクロペンチルシランを 0.24 ミリモル及び実施例 1 で調製し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、エチレン-プロピレン共重合触媒を調製した。

[0156] <エチレン-プロピレン共重合>

1. ホモ重合反応 (ホモ段重合)

上記で調製したエチレン-プロピレン共重合触媒を含む攪拌機付オートクレーブに、液化プロピレン 15 モル (1.2 リットル) 及び水素ガス 0.20 MPa (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45分間、1段目のプロピレンホモ重合反応 (ホモ段重合) を行なった後、常圧に戻し、次いでオートクレーブ内 (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 (ホモ活性、g/g-cat) を下記式により算出した。

重合性能及びポリマー物性の評価用として、生成した一部のポリマーを分取して、重合体の溶融流れ性 (MFR) を以下の方法により評価した。

<ホモ活性 (固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性)>

ホモ活性 (固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性) については、下記式 (3) により求めた。

重合活性 (g-pp/g-触媒) = 重合体の質量 (g) / 固体触媒成分の質量 (g) (3)

<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。

2. エチレン-プロピレン共重合反応

次に、エチレン/プロピレンを、それぞれモル比が 0.42/0.58 となるように上記オートクレーブ内 (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1分あたりのガス供給量（リットル／分）が1.7／2.3／0.086の割合となるように導入しつつ、1.2MPa、70℃、60分間の条件で反応させることにより、エチレン－プロピレン共重合体を得た。

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／g-cat）、共重合体の溶融流れ性（MFR）、ブロック率（質量％）、EPR含有率（質量％）、共重合体のIZOD衝撃強度を、以下の方法により測定した。結果を表3に示す。

[0157] <共重合（ICP）活性（g／g-cat）>

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）活性は、下記式（4）により算出した。

共重合（ICP）活性（g／g-cat）＝（（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））／反応時間（時間） （4）

ここで、I（g）は共重合反応終了後のオートクレーブ質量（g）、G（g）はホモPP重合反応終了後、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。

[0158] <共重合体の溶融流れ性（MFR）>

共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。

[0159] <ブロック率（質量％）>

エチレン・プロピレン共重合体のブロック率は、下記式（5）により算出した。

ブロック率（質量％）＝{（I（g）－G（g））／（I（g）－F（g））} × 100 （5）

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はホモポリプロピレン重合終了後、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。

[0160] <EPR含有率>

攪拌機及び冷却管を具備した1リッターのフラスコに、共重合体を約2.5g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール8mg、p-キシレン250mLを投入し、沸点下で、共重合体が完全に溶解するまで攪拌した。次に、フラスコを室温まで冷却し、15時間放置し、固形物を析出させ、これを遠心分離機により固形物と液相部分とに分離した後、分離した固形物をビーカーにとり、アセトン500mLを注入して室温で15時間攪拌後、固形物を濾過して乾燥させ、乾燥質量を測定した（この質量をB（g）とする）。また分離した液相部分についても同様の操作を行い、固形物を析出後に乾燥させ、その乾燥質量を測定し（この質量をC（g）とする）、下記式（1）により、共重合体中のエチレン-プロピレンゴム成分（EPR）含有率を算出した。

$$\text{EPR含有率（質量\%）} = [C(g) / \{B(g) + C(g)\}] \times 100 \quad (1)$$

[0161] <共重合体の曲げ弾性率（FM）>

なお、本出願書類において、上記共重合体の曲げ弾性率（FM）は、日精樹脂工業（株）製NEX30113EGを用い、成形温度200℃、金型温度40℃の条件でJIS K7139に規定される多目的試験片タイプA1を射出成形し、試験片の中央部から厚さ4.0mm、幅10.0mm、長さ80.0mmの試験片に切り出した。切り出した試験片について、23℃に調節された恒温室内で、状態調節を72時間行った後、JIS K7171に基づいて、測定雰囲気温度23℃で測定される値を意味する（単位はMPa）。

[0162] <共重合体のIZOD衝撃強度>

共重合体に対し、IRGANOX 1010（BASF社製）0.10重量%、IRGAFOS 168（BASF社製）0.10重量%、及びステアリン酸カルシウム0.08重量%を配合し、二軸押出機にて混練造粒して

ペレット状の共重合体を得る。

次いで、上記ペレット状の共重合体を、金型温度40℃、シリンダー温度200℃に保持した射出成形機に導入し、射出成形によりJIS K7139に規定される多目的試験片タイプA1を射出成形する。

成型後の多目的試験片について、23℃に調節された恒温室内で、状態調節を72時間行った後、自動ノッチ加工機（（株）安田精機製作所製）を用い、以下に示す形状に試験片を成形する。ノッチ加工した試験片について、IZOD試験機（（株）安田精機製作所製、低温槽付衝撃試験機 型番258-L）を用い、JIS K7110に従い、23℃と-30℃における試験片のアイゾット衝撃強度を測定した。

試験片形状：ISO 180/1A、厚さ4.0mm、幅8.0mm、長さ80.0mm

ノッチ形状：タイプAノッチ（ノッチ半径0.25mm）

温度条件：23℃及び30℃

衝撃速度：3.5m/s

公称振り子エネルギー：23℃測定時 5.5、2.75又は1.0J
、-30℃測定時 1.0又は0.5J

[0163]（比較例3）

実施例6の「2. 重合触媒の形成及び重合反応」において、外部電子供与性化合物としてビス（エチルアミノ）ジシクロペンチルシランを0.24ミリモル使用することに代えて、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを同モル使用した以外は、実施例6と同様にエチレン-プロピレン重合触媒を形成して共重合反応を行った。

このときの重合活性や、得られた共重合体の物性を実施例6と同様の方法で測定した。

結果を表3に示す。

[0164]（参考例4）

<エチレン-プロピレン共重合触媒の調製>

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プに、トリエチルアルミニウム 2.4 ミリモル、シラン化合物としてシクロヘキシルメチルジメトキシシランを 0.24 ミリモル及び参考例 1 で調製し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、エチレン-プロピレン共重合触媒を調製した。

[0165] <エチレン-プロピレン共重合>

上記エチレン-プロピレン共重合触媒を用いた以外は、実施例 6 と同様にして共重合反応を行った。

このときの重合活性や、得られた共重合体の物性を実施例 6 と同様の方法で測定した。

結果を表 3 に示す。

[0166]

[表3]

	ホモ重合結果			共重合結果 ICP					
	ホモ活性 (g/g-cat.)	MFR (g/10 分間)	共重合活性 (g/g-cat.)	MFR (g/10 分間)	ブロック率 (質量%)	EPR 含有率 (質量%)	曲げ弾性率 FM(MPa)	IZOD 衝撃強度 (kJ/m ²)	
								23°C	-30°C
実施例 8	33,300	39	6,800	13	16.8	19.0	1,770	4.2	3.2
比較例 3	29,300	30	2,300	15	7.1	11.2	1,900	3.9	2.7
参考例 4	35,900	21	8,200	8.9	18.5	16.8	1,150	破断せず	4.0

[0167] 表1～表2より、実施例1～実施例7で用いた本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、マグネシウム、チタン、ハロゲン、コハク酸ジエステル化合物を含み、コハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の総含有量／チタンの含有量で表される比が、モル比で0.60～1.30であるオレフィン類重合用固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、一般式(1)で表される特定のアミノシラン化合物から選ばれる一種以上の外部電子供与性化合物を含むことから、内部電子供与性化合物としてフタル酸エステル以外の化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分を含有するものであるにも拘わらず、熔融流れ性及び成形性に優れるとともに、(内部電子供与性化合物としてフタル酸エステルを含むオレフィン類重合用固体触媒成分を含む参考例1～参考例3で得られたオレフィン重合用触媒を用いた場合と比較した場合においても)より一層曲げ弾性率に優れたプロピレン単体重合体を簡便に製造し得ることが分かる。

また、表3より、実施例8で用いた本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、上記特定の成分を含むものであることにより、内部電子供与性化合物としてフタル酸エステル以外の化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分を含有するものであるにも拘わらず、得られた共重合体のブロック率及びEPFRに優れるとともに、共重合体の曲げ弾性率(FM)及びIZOD衝撃強度にも優れるものであることが分かる。

[0168] 一方、表1～表2より、比較例1～比較例2で用いたオレフィン類重合用触媒は、外部電子供与性化合物として特定のアミノシラン化合物以外の化合物を使用していたり(比較例1)、固体触媒成分を構成するコハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の含有量／チタンの含有量で表される比が所定の範囲外にあることから(比較例2)、実施例1～実施例5と比較したときに、得られたプロピレン単体重合体の曲げ弾性率FMや複素粘弾比が低いことが分かる。

また、表3より、比較例3で用いたオレフィン類重合用触媒は、外部電子供与性化合物として特定のアミノシラン化合物以外の化合物を使用していることから、実施例6と比較したときに、得られた共重合体のブロック率及びEPRが低く、共重合体のIZOD衝撃強度も低いものであることが分かる。

産業上の利用可能性

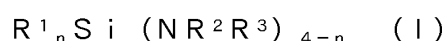
[0169] 本発明によれば、内部電子供与性化合物としてフタル酸エステル以外の化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分を含有するものであるにも拘わらず、熔融流れ性及び成形性に優れるとともにより一層曲げ弾性率に優れたプロピレン単独重合体を簡便に製造し得るオレフィン類重合用触媒を提供できるとともに、オレフィン類重合体の製造方法及びプロピレン単独重合体を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] マグネシウム、チタン、ハロゲン、コハク酸ジエステル化合物を含み、前記チタンの含有量（T）に対する前記コハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の総含有量（S）で表される比（S／T）が、モル比で0.60～1.30であるオレフィン類重合用固体触媒成分と、

有機アルミニウム化合物と、

下記一般式（I）；



（式中、R¹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、炭素数3～20のシクロアルキルオキシ基又は炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基を示し、R¹が複数存在する場合、複数のR¹は互いに同一でも異なってもよい。R²及びR³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、炭素数3～20のシクロアルケニル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、R²及びR³は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよく、NR²R³基が複数存在する場合、複数のNR²R³基は互いに同一でも異なってもよい。nは1≦n≦3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の外部電子供与性化合物と

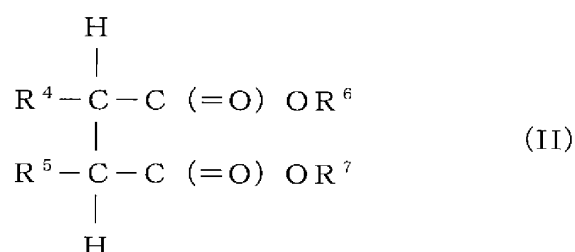
を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

[請求項2] 前記オレフィン類重合用固体触媒成分中における前記コハク酸ジエステル化合物を主成分とする内部電子供与性化合物の総含有量（S）が10.0質量%以上である請求項1に記載のオレフィン類重合用触

媒。

[請求項3] 前記オレフィン類重合用固体触媒成分中における前記チタンの含有量（T）が1.0～6.0質量%である請求項1に記載のオレフィン類重合用触媒。

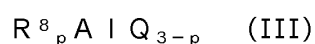
[請求項4] 前記コハク酸ジエステル化合物が、下記一般式（II）；
[化1]



（式中、 R^4 及び R^5 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^6 及び R^7 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請求項1に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項5] 前記有機アルミニウム化合物が、下記一般式（III）；



（式中、 R^8 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、 $0 < p \leq 3$ であり、 R^8 が複数存在する場合、各 R^8 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。）

で表わされる化合物から選ばれる一種以上である請求項1に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項6] 請求項1～請求項5のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用

いて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。

[請求項7]

- (a) メルトフローレートが $300\text{ g}/10\text{ 分間}$ 以下、
- (b) 曲げ弾性率が 1900 MPa 以上、
- (c) 角周波数 100 ラジアン/秒 での複素粘度 η^* に対する角周波数 0.01 ラジアン/秒 での複素粘度 η^* の比が 5.5 以上であることを特徴とするプロピレン単独重合体。