

明 細 書

発明の名称： プロピレン系ブロック共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プロピレン系ブロック共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を用いてプロピレン等のオレフィン類を重合することが行われており、特にオレフィン類重合用触媒を用いて重合されてなるプロピレン系ブロック共重合体は、その剛性と耐衝撃性とのバランスに優れることから好適に使用されるようになっている。

[0003] プロピレン系ブロック共重合体の中でも、特にエチレン・プロピレンブロック共重合体は、剛性や耐熱性などの機械的特性が良好であり、比較的安価に製造し得ることから、広い用途に適用されている。

[0004] このエチレン・プロピレンブロック共重合体は、主としてプロピレンからなるプロピレン系重合体と、プロピレンとエチレンとのランダム共重合体とをブレンドしてなるものを意味し、一般的には、得ようとする重合体に対応する条件で順次重合を行い、反応容器中で各重合体をブレンドする手法により製造されている。

[0005] 例えば、エチレン・プロピレンブロック共重合体を得る重合反応として、前段でプロピレンのホモ重合反応あるいはプロピレンと少量のエチレンとのランダム共重合反応を行い、得られたプロピレン系重合体の存在下、後段でプロピレン及びエチレンの共重合反応を行うことが好適に実施されており、上記方法で得られたエチレン・プロピレンブロック共重合体は、溶融された後、各種の成型機、延伸機等により成形されて、自動車部品、家電部品等の成型品の他、容器やシート等種々の用途に利用されている。

[0006] 上記プロピレン系ブロック共重合体の製造時に使用されるオレフィン類重合用触媒として、マグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子及びフタル酸エステル等の内部電子供与性化合物を必須成分として含有する固体触媒成

分と、有機アルミニウム化合物と、外部電子供与性化合物である有機ケイ素化合物とを含むオレフィン類重合用触媒が数多く提案されている（例えば、特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2003-268060号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記エチレン・プロピレンブロック共重合体は、自動車バンパー等の射出成形に多用されることから、射出成形工程の生産性を向上させるために、メルトフローレート（以下、MFRとも称する）に優れるものが望まれるようになっている。

[0009] また、エチレン・プロピレンブロック共重合体の耐衝撃強度を高める上でも、ランダム共重合体成分の含有割合をある一定値以上とする必要があり、さらに、エチレン・プロピレンブロック共重合体を構成するエチレンの大多数がランダム共重合体中に取り込まれ、結晶性のポリエチレン量が少ないことも求められることから、ゴム部であるプロピレンとエチレンとのランダム共重合体の形成時における重合活性が高く、かつエチレンがランダム共重合体に効率的に導入される技術が望まれるようになっている。

[0010] ところで、上述したように、第一の重合工程において主としてプロピレンからなるプロピレン系重合体成分を製造し、第二の重合工程において上記プロピレン系重合体の存在下にプロピレンおよびエチレンをランダム共重合させるエチレン・プロピレンブロック共重合体の製造方法が知られている。

上記重合反応においては、一般に、第一の重合工程における重合活性が高くなり過ぎると第二の重合工程における重合活性が伸びにくくなり、その結果、得られるプロピレン系ブロック共重合体においてプロピレン／エチレンランダム共重合体成分の含有割合が低下し易くなる。

- [0011] 上記技術課題を解決するため、本発明者は、第一の重合工程における重合温度を通常の重合温度よりも低い温度に抑制し、第一の重合工程における重合活性を抑制することにより、第二の重合工程における重合活性を高めることを着想した。
- [0012] しかしながら、本発明者が検討したところ、特許文献1に記載されているような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触媒を用い、第一の重合工程における重合温度を通常の重合温度よりも低い温度に抑制した場合、得られるエチレン・プロピレンブロック共重合体の収量も低減することが判明した。
- [0013] また、特許文献1に記載されているような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触媒は、オレフィン類の重合に供したときにメルトフローレート（MFR）に優れたエチレン・プロピレンブロック共重合体を得られ難い。
- [0014] 加えて、第二の重合工程における重合活性を向上させて、プロピレン／エチレンランダム共重合体の含有比率が高いエチレン・プロピレンブロック共重合体を得ようとする、通常、プロピレン／エチレンランダム共重合体の含有比率の上昇に伴って、得られるエチレン・プロピレンブロック共重合体の流動性が低下して、十分なメルトフローレート（MFR）を有するエチレン・プロピレンブロック共重合体を得難かった。
- [0015] このような状況下、本発明は、プロピレン系ブロック共重合体を製造する場合に、プロピレンのホモ重合反応あるいはプロピレンと少量の（プロピレンを除く） α -オレフィンとの共重合反応を行う第一の重合工程における重合活性に優れるとともに、第一の重合工程で得られたプロピレン系重合体の存在下、プロピレン及び（プロピレンを除く） α -オレフィンの共重合反応を行う第二の重合工程における重合活性に優れ、メルトフローレートが実用上十分に高くプロピレン／ α -オレフィン共重合体の含有割合が高いプロピレン系ブロック共重合体を容易に製造する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

[0016] 上記技術課題を解決すべく、本発明者等が鋭意検討を行ったところ、(A) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び内部電子供与性化合物である1, 3-ジエーテル化合物を含有するオレフィン類重合用固体触媒成分と、(B) 有機アルミニウム化合物とを含むオレフィン類重合用触媒を用い、45℃～65℃の温度条件下、プロピレンを95～100質量%含むオレフィン類を重合してプロピレン系重合体を得る第一の重合工程を施した後、さらに50℃～90℃の温度条件下、前記プロピレン系重合体の存在下にプロピレン5質量%以上95質量%未満とプロピレンを除く α -オレフィンとを含むオレフィン類を共重合させてプロピレン/ α -オレフィン共重合体を得る第二の重合工程を施すことにより、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] すなわち、本発明は、

(1) (A) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び内部電子供与性化合物である1, 3-ジエーテル化合物を含有するオレフィン類重合用固体触媒成分と、

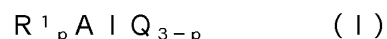
(B) 有機アルミニウム化合物と

を含むオレフィン類重合用触媒を用い、

45℃～65℃の温度条件下、プロピレンを95～100質量%含むオレフィン類を重合してプロピレン系重合体を得る第一の重合工程を施した後、

さらに50℃～90℃の温度条件下、前記プロピレン系重合体の存在下にプロピレン5質量%以上95質量%未満とプロピレンを除く α -オレフィンとを含むオレフィン類を共重合させてプロピレン/ α -オレフィン共重合体を得る第二の重合工程を施すことを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法、

(2) 前記(B) 有機アルミニウム化合物が、下記一般式(1)



(式中、 R^1 は、炭素数1～6のアルキル基であり、Qは、水素原子又はハロ

ゲン原子であり、 p は、 $0 < p \leq 3$ であり、 R^1 が複数存在する場合、各 R^1 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。）

で表される一種以上の化合物である

上記（１）に記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法、

（３）前記オレフィン類重合用触媒が、さらに（Ｃ）外部電子供与性化合物を含む上記（１）又は（２）に記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法、

（４）得られるプロピレン系ブロック共重合体において、プロピレン／ α オレフィン部の含有割合が25.0～50.0質量％である上記（１）～（３）のいずれかに記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法、
を提供するものである。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、プロピレンのホモ重合反応あるいはプロピレンと少量の（プロピレンを除く） α -オレフィンとの共重合反応を行う第一の重合工程における重合活性に優れるとともに、第一の重合工程で得られたプロピレン系重合体の存在下、プロピレン及び（プロピレンを除く） α -オレフィンの共重合反応を行う第二の重合工程における重合活性に優れ、メルトフローレートが実用上十分に高くプロピレン／ α -オレフィン共重合体成分の含有割合が高いプロピレン系ブロック共重合体を容易に製造する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

[0019] 先ず、本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法について説明する。

本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法は、

（Ａ）チタン、マグネシウム、ハロゲン及び内部電子供与性化合物である１，３-ジエーテル化合物を含有するオレフィン類重合用固体触媒成分と、
（Ｂ）有機アルミニウム化合物と

を含むオレフィン類重合用触媒を用い、

45℃～65℃の温度条件下、プロピレンを95～100質量%含むオレフィン類を重合してプロピレン系重合体を得る第一の重合工程を施した後、

さらに50℃～90℃の温度条件下、前記プロピレン系重合体の存在下にプロピレン5質量%以上95質量%未満とプロピレンを除く α -オレフィンとを含むオレフィン類を共重合させてプロピレン/ α -オレフィン共重合体を得る第二の重合工程を施す

ことを特徴とするものである。

[0020] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び内部電子供与性化合物である1, 3-ジエーテル化合物を含む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1, 3-ジエーテル化合物を含む内部電子供与性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る。

上記(A)オレフィン類重合用固体触媒成分として、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、これ等の原料成分と1, 3-ジエー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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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用いることもできる。

[0026] 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。

[0027] 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10%の粒径を意味するものである。

[0028] 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。

[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。

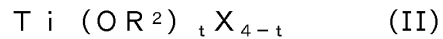
[0030] 上記マグネシウム化合物が固体である場合には、マグネシウム化合物の可溶化能を有する溶媒に溶解することにより溶液状のマグネシウム化合物とすることができ、又はマグネシウム化合物の可溶化能を有さない溶媒に懸濁することによりマグネシウム化合物懸濁液とすることができる。

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] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分を構成する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 (II)



(式中、 R^2 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、tは、 $0 \leq t \leq 3$ である。)で表されるチタンハライド及び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 (II) において、tは $0 \leq t \leq 3$ であり、具体的には、tとして、0、1、2又は3が挙げられる。

[0034] 上記一般式 (II) 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 (II) 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] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) 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1，3-

ジエーテル化合物を含有する。

[0036] 本出願書類において、1, 3-ジエーテル化合物とは、プロパンを基本骨格とし、その1, 3位にエーテル基が結合した構造（1, 3-ジアルコキシプロパン構造）を有し、さらに所望の置換基を含んでよい化合物群を意味する。

[0037] 1, 3-ジエーテル化合物としては、下記一般式（III）；



（式中、 R^4 及び R^5 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基もしくはシクロアルケニル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基もしくはハロゲン置換芳香族炭化水素基、置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基、炭素数1～12のアルキルアミノ基又は炭素数2～12のジアルキルアミノ基を示す。 R^4 及び R^5 は、互いに同一であってもよいし異なってもよい。 R^4 及び R^5 は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^3 及び R^6 は、炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基もしくはハロゲン置換芳香族炭化水素基又は置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示す。 R^3 及び R^6 は、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。

[0038] 上記1, 3-ジエーテル化合物として、具体的には、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス（シクロヘキシルメチル）1, 3-ジメトキシプロパン及び9, 9-ビス（メトキシメチル）フルオレン等から選ばれる一種以上が挙げられ、中でも、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシ

プロパン及び9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレンから選ばれる一種以上が好ましい。

[0039] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分が内部電子供与性化合物として1, 3-ジエーテル化合物を含むことにより、後述する第一の重合工程において通常よりも低い45℃～65℃程度で重合反応を行った場合においても、重合活性を容易に維持し得るとともに、第二の重合工程においても高い重合活性を容易に発揮することができる。

また、本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分が内部電子供与性化合物として1, 3-ジエーテル化合物を含むことにより、得られるプロピレン系ブロック共重合体において、プロピレン/ α -オレフィンランダム共重合体の含有比率が25.0～50.0質量%程度と高くても、メルトフローレート(MFR)を高く維持することができる。

[0040] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) 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、1, 3-ジエーテル化合物以外に、安息香酸エステル、ジエステル(マロン酸ジエステル、マレイン酸ジエステル、コハク酸ジエステル、グルタル酸エステル)、ジオールジエステル、炭酸エーテル、炭酸ジエステル、ジエステルエーテル、ヘテロ原子含有化合物等から選ばれる一種以上を含むものであってもよい。

本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) 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フタル酸エステルを含んでもよいし含まなくてもよいが、フタル酸エステルを含まないことが好ましい。

[0041] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) 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の全含有量に対し上記1, 3-ジエーテル化合物を、60～100重量%含有することが好

ましく、70～100重量%含有することがより好ましく、80～100重量%含有することがさらに好ましい。

- [0042] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分が、内部電子供与性化合物の全含有量に対し1, 3-ジエーテル化合物を上記割合で含むものであることにより、上記 (A) オレフィン類重合用固体触媒成分を含むオレフィン類重合用触媒を後述する第一の重合工程において通常よりも低い45℃～65℃程度で重合反応を行った場合においても、重合活性を容易に維持し得るとともに、第二の重合工程においても高い重合活性を容易に発揮することができる。

また、本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分が内部電子供与性化合物として1, 3-ジエーテル化合物を上記割合で含むことにより、得られるプロピレン系ブロック共重合体において、プロピレン/ α -オレフィンランダム共重合体の含有比率が25.0～50.0質量%程度に上昇しても、メルトフローレート(MFR)が十分に高いものを容易に得ることができる。

- [0043] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分は、さらにポリシロキサンを含むものであってもよい。

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、シリコンオイルとも総称され、25℃における粘度が0.02～100 cm²/s (2～10000センチストークス)、より好ましくは0.03～5 cm²/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。

本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分が、さらにポリシロキサンを含むものであることにより、オレフィン類の重合に供したときに、立体規則性あるいは結晶性に優れたオレフィン類重合体を容易に生成することができ、さらには生

成するオレフィン類重合体中の微粉量を容易に低減することができる。

[0044] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分は、例えば、ジアルコキシマグネシウムと、四価のチタンハロゲン化合物と、内部電子供与性化合物と、必要に応じてポリシロキサンとを、不活性有機溶媒中で相互に接触させることにより調製することができる。

[0045] 上記不活性有機溶媒としては、常温(20℃)下において液体で、かつ沸点50～150℃であるものが好ましく、常温下において液体で、かつ沸点50～150℃である飽和炭化水素化合物又は芳香族炭化水素化合物がより好ましい。

[0046] 上記不活性有機溶媒として、具体的には、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の直鎖脂肪族炭化水素化合物、メチルヘプタン等の分岐状脂肪族炭化水素化合物、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等の脂環式炭化水素化合物、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物等から選ばれる一種以上が挙げられる。

上記不活性有機溶媒のうち、常温下において液体で、沸点が50～150℃である芳香族炭化水素化合物が、得られる固体触媒成分の活性を容易に向上させるとともに、得られる重合体の立体規則性を容易に向上させることができるため、好適である。

[0047] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分を調製するために、各成分を相互に接触させる場合、不活性ガス雰囲気下で行うことができる。

[0048] 具体的には、不活性ガス雰囲気下、水分等を除去した状況下で、攪拌機を具備した容器中で、各成分を攪拌しながら接触させ、次いで所定温度で反応させて(A)オレフィン類重合用固体触媒成分を得ることができる。

[0049] 各成分を接触させる際の温度は、単に接触させて攪拌混合する場合や、分散又は懸濁させて変性処理する場合には、室温付近の比較的低温域であっても差し支えない。

- [0050] 各成分の接触後に反応させて生成物を得る場合には、40～130℃の温度域が好ましく、この場合、各成分の接触後に同温度で保持して反応させることが好ましい。
- [0051] 上記生成物を得る際の温度が40℃未満の場合は、十分に反応が進行せず、結果として得られる固体触媒成分が十分な性能を発揮し難くなる。また、上記温度が130℃を超える場合は、使用した溶媒の蒸発が顕著になる等して、反応の制御が困難になる。
- [0052] 上記生成物を得る際の反応時間は1分以上が好ましく、10分以上がより好ましく、30分以上がさらに好ましい。
- [0053] (A) オレフィン類重合用固体触媒成分を調製する際の各成分の使用量比は、調製法により異なるため、適宜決定すればよい。
- [0054] (A) オレフィン類重合用固体触媒成分を調製する場合、ジアルコキシマグネシウム化合物1.00モルあたり、四価のチタンハロゲン化合物を0.50～100.00モル接触させることが好ましく、0.50～10.00モル接触させることがより好ましく、1.00～5.00モル接触させることがさらに好ましい。
- [0055] また、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分を調製する場合、ジアルコキシマグネシウム1.00モルあたり、内部電子供与性化合物を0.01～10.00モル接触させることが好ましく、0.01～1.00モル接触させることがより好ましく、0.02～0.6モル接触させることがさらに好ましい。
- [0056] さらに、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分の調製時に、ポリシロキサンを使用する場合には、ジアルコキシマグネシウム1.00モルあたり、ポリシロキサンを0.01～100.00g接触させることが好ましく、0.05～80.00g接触させることがより好ましく、1.00～50.00g接触させることがさらに好ましい。
- [0057] また、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分を調製する際、不活性有機溶媒の使用量は、ジアルコキシマグネシウム1.000モルあたり、0.0

0.1～500.000モルであることが好ましく、0.001～70.000モルであることがより好ましく、0.005～50.000モルであることがさらに好ましい。

[0058] オレフィン類重合用固体触媒成分の特に好ましい調製方法としては、以下の調製方法を挙げることができる。

[0059] 先ず、ジアルコキシマグネシウムを沸点50～150℃の脂環式炭化水素化合物を含む不活性有機溶媒に懸濁させて懸濁液を得る。次いで、得られた懸濁液に四価のチタンハロゲン化合物を接触させて、反応処理を行う。

上記懸濁液に四価のチタンハロゲン化合物を接触させる前、又は接触させた後に、内部電子供与性化合物を、-20～130℃で接触させる。さらに必要に応じてポリシロキサンを接触させて反応処理を行う。

上記調製方法においては、内部電子供与性化合物を接触させる前、又は後に、低温で熟成反応を行うことが望ましい。

[0060] (A) オレフィン類重合用固体触媒成分は、チタン原子を、1.0質量%～10.0質量%含有することが好ましく、1.5質量%～8.0質量%含有することがより好ましく、1.5質量%～5.0質量%含有することがさらに好ましい。

[0061] (A) オレフィン類重合用固体触媒成分は、マグネシウム原子を、10.0質量%～70.0質量%含有することが好ましく、10.0質量%～50.0質量%含有することがより好ましく、15.0質量%～40.0質量%含有することがさらに好ましく、15.0質量%～25.0質量%含有することが一層好ましい。

[0062] (A) オレフィン類重合用固体触媒成分は、ハロゲン原子を、20.0質量%～90.0質量%含有することが好ましく、30.0質量%～85.0質量%含有することがより好ましく、40.0質量%～80.0質量%含有することがさらに好ましく、45.0質量%～80.0質量%含有することが一層好ましい。

[0063] (A) 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を、合

計で0.5質量%～30.0質量%含有することが好ましく、合計1.0質量%～25.0質量%含有することがより好ましく、合計2.0質量%～20.0質量%含有することがさらに好ましい。

[0064] 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原子の含有率は、JIS 8311-1997「チタン鉱石中のチタン定量方法」に記載の方法（酸化還元滴定）に準じて測定した値を意味する。

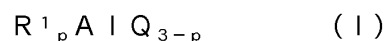
[0065] また、本出願書類において、オレフィン類重合用固体触媒成分中のマグネシウムの含有割合は、オレフィン類重合用固体触媒成分を塩酸溶液で溶解し、EDTA溶液で滴定するEDTA滴定方法により測定した値を意味する。

[0066] 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原子の含有割合は、固体触媒成分を硫酸と純水の混合溶液で処理して水溶液とした後、所定量を分取し、硝酸銀標準溶液でハロゲン原子を滴定する硝酸銀滴定法によって測定した値を意味する。

[0067] また、本出願書類において、内部電子供与体化合物の含有割合は、固体触媒を加水分解した後、芳香族溶剤を用いて内部電子供与体を抽出し、この溶液をガスクロマトグラフィーFID（Flame Ionization Detector、水素炎イオン化型検出器）法によって測定した値を意味する。

[0068] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、オレフィン類重合用触媒は、(B)有機アルミニウム化合物を含む。

[0069] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、オレフィン類重合用触媒を構成する(B)有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(1)

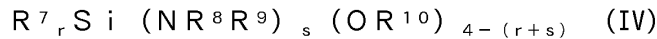


(式中、 R^1 は、炭素数1～6のアルキル基であり、 Q は、水素原子又はハロゲン原子であり、 p は、 $0 < p \leq 3$ であり、 R^1 が複数存在する場合、各 R^1 は、互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合、各 Q は、互いに同一であっても異なってもよい。)

で表される一種以上の化合物であることが好ましい。

- [0070] 一般式(1)で表わされる有機アルミニウム化合物において、 R^1 は、炭素数1～6のアルキル基であり、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、イソブチル基等を挙げることができる。
- [0071] 上記一般式(1)で表わされる有機アルミニウム化合物において、Qは、水素原子又はハロゲン原子を示し、Qがハロゲン原子である場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。
- [0072] また、上記一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物において、 p は、 $0 < p \leq 3$ であり、2～3が好ましく、2、2.5又は3がより好ましい。
- [0073] 上記一般式(1)で表わされる有機アルミニウム化合物として、具体的には、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムハイドライドから選ばれる一種以上を挙げることができ、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好適である。
- [0074] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、オレフィン類重合用触媒が、上記一般式(1)で表される特定の有機アルミニウム化合物を含むことにより、オレフィン類重合用固体触媒成分を構成する内部電子供与性化合物に対する有機アルミニウム化合物の作用を向上させ、オレフィン類重合用固体触媒成分を最適に活性化し得ると考えられる。そして、重合処理時に優れた触媒活性を示し、立体規則性に優れたオレフィン類重合体を製造し得ると考えられる。
- [0075] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、オレフィン類重合用触媒は、(A)オレフィン類重合用固体触媒成分及び(B)有機アルミニウム化合物とともに、さらに(C)外部電子供与性化合物を含むことが好ましい。

[0076] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、(C) 外部電子供与性化合物としては、例えば、下記一般式 (IV)



(式中、 r は0又は1～2、 s は0又は1～2、 $r+s$ は0又は1～4、 R^7 、 R^8 又は R^9 は水素原子又は炭素数1～12の直鎖状又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、アリル基及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。 R^8 と R^9 は結合して環形状を形成していてもよく、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、同一であっても異なってもよい。また、 R^{10} 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、アリル基及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。)で表されるケイ素化合物が挙げられる。

[0077] 上記一般式 (IV) で表されるケイ素化合物において、 R^7 は、水素原子又は炭素数1～12の直鎖状又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、アリル基及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^7 としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状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、特に炭素数1～8の直鎖状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。

[0078] 上記一般式 (IV) で表されるケイ素化合物において、 R^8 又は R^9 は、水素原子又は炭素数1～12の直鎖状又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、アリル基及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^8 又は R^9 としては、炭素数1～10の直鎖状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^8 と R^9 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^8R^9) 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。

[0079] 上記一般式 (IV) で表されるケイ素化合物において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、同一であっても異なってもよい。

[0080] 上記一般式 (IV) で表されるケイ素化合物において、 R^{10} 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、アリル基及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^{10} 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。

[0081] 上記一般式 (IV) で表されるケイ素化合物において、 r は 0 又は 1 ～ 2 であり、具体的には、 r として、0、1 又は 2 が挙げられる。

上記一般式 (IV) で表されるケイ素化合物において、 s は 0 又は 1 ～ 2 であり、具体的には、 s として、0、1 又は 2 が挙げられる。

上記一般式 (IV) で表されるケイ素化合物において、 $r + s$ は 0 又は 1 ～ 4 であり、具体的には、 $r + s$ として、0、1、2、3 又は 4 が挙げられる。

[0082] このような上記一般式 (IV) で表されるケイ素化合物として、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。

[0083] 上記一般式 (IV) における s が 0 のケイ素化合物として、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。

[0084] 上記一般式 (IV) における *s* が 1 又は 2 のケイ素化合物としては、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、又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。

[0085] なお、上記一般式 (IV) で表されるケイ素化合物は、二種以上組み合わせ
て用いてもよい。

[0086] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、オレフ
イン類重合用触媒は、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分、(B) 有機
アルミニウム化合物及び必要に応じて (C) 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。

上記オレフィン類重合用触媒は、(A) オレフィン類重合用固体触媒成分
、(B) 有機アルミニウム化合物及び必要に応じて (C) 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。

[0087] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、オレフ
イン類重合用触媒を構成する各成分の含有比は、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
(A) 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
(B) 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、
上記オレフィン類重合用触媒は、上記 (B) 有機アルミニウム化合物 1 モル
当たり、上記 (C) 外部電子供与性化合物を、0.002～10.000モ
ル含むものであることが好ましく、0.010～2.000モル含むもので
あることがより好ましく、0.010～0.500モル含むものであること
がさらに好ましい。

[0088] 上記オレフィン類重合用触媒は、上記 (A) オレフィン類重合用固体触媒
成分と、(B) 有機アルミニウム化合物と、必要に応じ (C) 外部電子供与
性化合物とを相互に接触させることにより製造することができる。

すなわち、上記 (A) オレフィン類重合用固体触媒成分及び (B) 有機ア
ルミニウム化合物を、(C) 外部電子供与性化合物の存在下に相互に接触さ

せるか、外部電子供与性化合物の非存在下に相互に接触させることにより製造することができる。

- [0089] 上記オレフィン類重合用触媒を製造する場合、(A)オレフィン類重合用固体触媒成分及び(B)有機アルミニウム化合物の接触を、(C)外部電子供与性化合物の非存在下に行った場合は、(A)オレフィン類重合用固体触媒成分と(B)有機アルミニウム化合物とを相互に接触させた後、これによって得られた接触処理物を、さらに(C)外部電子供与性化合物と相互に接触させることが好ましい。
- [0090] 上記オレフィン類重合用触媒を製造する場合、上記(A)オレフィン類重合用固体触媒成分及び(B)有機アルミニウム化合物の接触量や、必要に応じて使用する(C)外部電子供与性化合物の接触量は、得ようとするオレフィン類重合用触媒の組成に応じて適宜決定すればよい。
- [0091] 上記オレフィン類重合用触媒の調製時における雰囲気中の不活性ガス濃度は、 $0.0 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.0 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ であることがより好ましく、 $0.0 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ であることがさらに好ましい。
- [0092] 上記不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガス、ネオンガス及びアルゴンガス等から選ばれる一種以上を挙げることができる。
- [0093] 上記オレフィン類重合用触媒は、重合対象となるオレフィン類の存在下に製造してもよいし、重合対象となるオレフィン類の非存在下に製造してもよい。
- [0094] 上記オレフィン類重合用触媒の製造時における、各成分を接触させる際の温度は、 40°C 以下であることが好ましく、 $0^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $10^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましく、 $10^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。
- [0095] 上記オレフィン類重合用触媒の製造時において、各成分を接触処理する際の処理時間は、 $10 \text{ 秒間} \sim 60 \text{ 分間}$ が好ましく、 $30 \text{ 秒間} \sim 30 \text{ 分間}$ がより好ましく、 $1 \text{ 分間} \sim 30 \text{ 分間}$ がさらに好ましく、 $1 \text{ 分間} \sim 10 \text{ 分間}$ が特に好

ましい。

[0096] 上記オレフィン類重合用触媒の製造時において、(A)オレフィン類重合用固体触媒成分及び(B)有機アルミニウム化合物と、さらに必要に応じて(C)外部電子供与性化合物とを接触させると瞬時に反応が開始され、目的とするオレフィン類重合用触媒を形成することができる。

[0097] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法においては、特定の(A)オレフィン類重合用固体触媒成分及び(B)有機アルミニウム化合物を有するオレフィン類重合用触媒を用いることにより、後述する第一の重合工程で比較的低温で重合反応に供した場合においても、十分に高い重合活性を容易に発揮しつつ、第二の重合工程においても高い重合活性を容易に発揮することができ、メルトフローレートが実用上十分に高くプロピレン/ α -オレフィン共重合体成分の含有割合が高いプロピレン系ブロック共重合体を容易に製造することができる。

[0098] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法においては、上記オレフィン類重合用触媒を用い、

45℃～65℃の温度条件下、プロピレンを95～100質量%含むオレフィン類を重合してプロピレン系重合体を得る第一の重合工程を施した後、

さらに50℃～90℃の温度条件下、前記プロピレン系重合体の存在下にプロピレン5質量%以上95質量%未満とプロピレンを除く α -オレフィンとを含むオレフィン類を共重合させてプロピレン/ α -オレフィン共重合体を得る第二の重合工程を施す。

[0099] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法においては、第一の重合工程において、プロピレンを95～100質量%含むオレフィン類を用い、プロピレンを97～100質量%含むオレフィン類を用いることが好ましく、プロピレンを99～100質量%含むオレフィン類を用いることがより好ましい。

[0100] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、第一の重合工程は、45℃～65℃の温度条件下で行い、50～65℃の温度条件

下で行うことが好ましく、55～60℃の温度条件下で行うことがより好ましい。

[0101] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、第一の重合工程を上記温度条件下で行うことにより、第一の重合工程における過剰な重合反応を抑制しつつ、上述した特定のオレフィン類重合用触媒を使用するために、高い重合活性を容易に発揮しつつ中間生成物であるプロピレン系重合体を得ることができる。

[0102] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法においては、第二の重合工程として、中間生成物として得られたプロピレン系重合体の存在下、プロピレン5質量%以上95質量%未満とプロピレン以外の α -オレフィンとを含むオレフィン類を共重合させてプロピレン/ α -オレフィン共重合体を得る。

[0103] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、第二の重合工程で使用されるプロピレン以外の α -オレフィンとしては、プロピレン以外の α -オレフィンから選ばれる一種以上であれば特に制限されないが、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、エチレンまたは1-ブテンが好適である。

[0104] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法においては、第二の重合工程において、プロピレン5質量%以上95質量%未満とプロピレンを除く α -オレフィンとを含むオレフィン類を用い、プロピレン10質量%～90質量%とプロピレンを除く α -オレフィン10質量%～90質量%とを含むオレフィン類を用いることが好ましく、プロピレン20質量%～80質量%とプロピレンを除く α -オレフィン20質量%～80質量%とを含むオレフィン類を用いることがより好ましい。

[0105] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、第二の重合工程は、50℃～90℃の温度条件下で行い、55～90℃の温度条件下で行うことが好ましく、65℃～90℃の温度条件下で行うことがより好

ましく、70℃～85℃の温度条件下で行うことがさらに好ましく、70℃～80℃の温度条件下で行うことが特に好ましい。

[0106] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法においては、上述した特定のオレフィン類重合用触媒を使用して第二の重合工程において上記温度条件下で重合反応を行うことにより、第二の重合工程において優れた重合活性を容易に発揮しつつ、プロピレン/ α -オレフィン共重合体の含有割合が高いプロピレン系ブロック共重合体を容易に製造することができる。

[0107] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体製造方法において、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、上記第一の重合工程及び第二の重合工程における処理は、有機溶媒の存在下でも不存在下でも行なうことができる。

[0108] 具体的には、第一の重合工程において、重合温度及び重合時間を調整することにより、得ようとするプロピレン系ブロック共重合体全体の50～70質量%に相当する量のモノマーの重合を行い、次いで第二の重合工程において、プロピレン及び（エチレン等の）他の α -オレフィンを導入し、エチレン-プロピレンゴム（EPR）、エチレン-プロピレン-1-ブテン3元共重合体などのゴム部を、その割合が得ようとするプロピレン系ブロック共重合体全体の25.0～50.0質量%になるように反応条件を調整しつつ重合する。

[0109] 上記第二の重合工程における重合反応は、一般的にはポリプロピレン粒子からEPR等のゴム部が溶出することを抑制するために気相重合反応により行うことが好ましい。

また、上記第一の重合工程及び第二の重合工程における重合反応は、連続重合法、バッチ式重合法のいずれで実施してもよい。

さらに、重合反応は、第一の重合工程及び第二の重合工程のいずれの工程においても1段階でも多段階でもよく、各工程を多段階に実施する場合は、各々同一条件、あるいは異なる条件で実施することができる。

[0110] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体製造方法において、第一の重

合工程および第二の重合工程におけるオレフィン類の重合は、オレフィン類重合用触媒の存在下、オートクレーブ等の反応炉（重合槽）内で、加熱、加圧することにより行うことができる。

[0111] 例えば、第一の重合槽においてオレフィン類として専らプロピレンを含むモノマーの重合を行ってプロピレン系重合体を得る第一の重合工程を施した後、得られたプロピレン系重合体の存在下に、第二の重合槽あるいはそれ以上の多段階（多段重合槽）において、プロピレンと（エチレン等の）プロピレンを除く α -オレフィンを共重合させてプロピレン/ α -オレフィンランダム共重合体を得る第二の重合工程を施すことにより、目的とするプロピレン系ブロック共重合体を製造することができる。

[0112] 上記第一の重合工程及び第二の重合工程における重合圧力は、10 MPa以下が好ましく、5 MPa以下がより好ましい。

さらに、重合時間（反応原料の滞留時間）は、上記第一の重合工程及び第二の重合工程における重合時間の合計が1分間～5時間であることが適当である。

[0113] なお、本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、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。

[0114] 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、又はプロピレン及びプロピレンを除く α -オレフィンを混合して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（C）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（B）有機アルミニウム化合物を装入し、次いで（C）外部電子供与性化合物を装入、接触させ、更に上述した（A）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、又はプロピレン及びプロピレンを除く α -オレフィンを混合して接触させることが好ましい。

[0115] 本発明に係る製造方法で得られるプロピレン系ブロック共重合体としては、後述する本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体を挙げることができる。

[0116] 次に、本発明に係る製造方法で得られるプロピレン系ブロック共重合体について説明する。

[0117] 本発明に係る製造方法で得られるプロピレン系ブロック共重合体としては、メルトフローレート（MFR）が、10～200 g／10分間であるものが好ましく、15～150 g／10分間であるものがより好ましく、20～100 g／10分間であるものがさらに好ましい。

[0118] なお、本出願書類において、重合体の溶融流れ性を示すメルトフローレート（MFR）は、ASTM D 1238、JIS K 7210により測定した値を意味する。

[0119] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、得られるプロピレン系ブロック共重合体としては、プロピレン／ α -オレフィン共重合体の含有割合が、25.0～50.0質量％であるものが好ましく、30.0～45.0質量％であることがより好ましく、35.0～40.0質量％であることがさらに好ましい。

[0120] なお、本出願書類において、プロピレン系ブロック共重合体中のプロピレン／ α -オレフィン共重合体の含有割合は、攪拌装置を具備したフラスコ内に、プロピレン系ブロック共重合体5.0 gおよびp-キシレン250 ml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、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、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、生成重合体(プロピレン系ブロック共重合体)に対する相対割合(質量%)を算出した値を意味する。

[0121] また、本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、得られるプロピレン系ブロック共重合体としては、プロピレン系重合体の含有割合が、50.0～75.0質量%であることが好ましく、55.0～70.0質量%であることがより好ましく、60.0～65.0質量%であることがさらに好ましい。

[0122] なお、本出願書類において、プロピレン系ブロック共重合体中のプロピレン系重合体の含有割合は、生成重合体(プロピレン系ブロック共重合体)の総重量を100(質量%)として、生成重合体(プロピレン系ブロック共重合体)の総重量(質量%)から、上述した方法により求めたプロピレン/ α -オレフィン共重合体含有量(質量%)とキシレン不溶分中のエチレン含有量(質量%)とを引いた値を意味する。

なお、キシレン不溶分中のエチレン含有量は、上述したプロピレン/ α -オレフィン共重合体含有量を測定する際に得られるキシレン不溶解分を少量サンプリングし、ホットプレスにてフィルム状に成形した後、フーリエ変換赤外分光装置(FT-IR、Thermo Nicolet製、Avatar)を用いて測定した吸光度とフィルムの厚みから、複数の含量既知サンプルより作成した検量線をもとに算出した値を意味する。

測定波長：720 cm^{-1} および1150 cm^{-1}

フィルム厚み：0.1～0.2mm

[0123] 本発明によれば、プロピレンのホモ重合反応あるいはプロピレンと少量の(プロピレンを除く) α -オレフィンとの共重合反応を行う第一の重合工程における重合活性に優れるとともに、第一の重合工程で得られたプロピレン

系重合体の存在下、プロピレン及び（プロピレンを除く） α -オレフィンの共重合反応を行う第二の重合工程における重合活性に優れ、メルトフローレートが実用上十分に高くプロピレン/ α -オレフィン共重合体成分の含有割合が高いプロピレン系ブロック共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

[0124] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の例により何ら制限されるものではない。

[0125] （実施例 1～実施例 3、比較例 1～比較例 2）

（1）オレフィン類重合用固体触媒成分の調製

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、ジエトキシマグネシウム 10 g（87.4 ミリモル）、トルエン 80 mL、四塩化チタン 20 mL、2-イソプロピルー 2-イソペンチルー 1, 3-ジメトキシプロパン 12.0 ミリモル（2.6 g）を加え、温度 100℃で 120 分間相互に接触させて反応させた。反応終了後、接触生成物を 100℃のトルエン 60 mL で 4 回洗浄した。新たにトルエンに対する四塩化チタンの体積比（四塩化チタン／トルエン体積比）が 0.28 の四塩化チタンのトルエン溶液を加えて、100℃で 15 分間攪拌し反応させ、反応後、上澄みを抜き出した。この操作をさらに 1 回行った後、40℃の *n*-ヘプタン 75 mL で 6 回洗浄することでオレフィン類重合用固体触媒成分を得た。

[0126] （2）オレフィン類重合用触媒の形成

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 2.42 ミリモル、及び上記（1）で得たオレフィン類重合用固体触媒成分をチタン原子換算で 0.0030 ミリモル装入することにより、オレフィン類重合用触媒を調製した。

[0127] （3）エチレン・プロピレンブロック共重合体の製造

（2）においてオレフィン類重合用触媒を形成した後、当該オレフィン類重合用触媒を形成した攪拌機付オートクレーブ中に、水素ガス 3.5 リット

ル、液化プロピレン 1.2 リットルを装入し、20℃で5分間予備重合を行った後に昇温し、各々表 1 に示す重合温度および重合時間で、第一の重合工程としてホモプロピレン（ホモ段）重合反応を行なった。

[0128] 上記ホモプロピレン（ホモ段）重合反応後、上記ホモプロピレン（ホモ段）重合反応を行なった攪拌機付オートクレーブ中に、1.2 MPa の圧力下、プロピレン、エチレンおよび水素を、それぞれ、2.3 L/min、1.7 L/min および 0.086 L/min の速度で供給し、各々表 1 に示す重合温度および重合時間で共重合反応を行ってプロピレン/エチレン共重合体を生成することにより、各エチレン・プロピレンブロック共重合体を得た。

[0129] 得られたエチレン・プロピレンブロック共重合体において、以下の方法により、プロピレン重合活性（ホモ段重合活性、g/g-触媒）、エチレンプロピレンブロック共重合（ICP）活性（g/g-触媒）、総重合活性（g/g-触媒）、得られたブロック共重合体のブロック率（共重合部の重合割合、質量%）、得られたブロック共重合体のメルトフローレート（MFR）、得られたブロック共重合体中のエチレンプロピレン共重合体（EPR）含有量割合（質量%）、同エチレンプロピレン共重合体（EPR）中のエチレン含有量割合（質量%）を、それぞれ以下の方法により測定した。結果を表 1 に示す。

[0130] <プロピレン重合活性>

共重合反応におけるホモ段重合活性は、下記式により算出した。

ホモ段重合活性（g/g-触媒）= $(G(g) - F(g)) / \text{固体触媒成分の質量}(g)$

ここで、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)であり、F(g) はオートクレーブ質量(g)である。

[0131] <エチレン・プロピレンブロック共重合（ICP）活性（g/g-触媒）>

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、下記式により算出した。

共重合（ICP）活性（g/g-触媒）＝（（I（g）－G（g））／オートクレーブ類重合用触媒に含まれる固体触媒成分の質量（g））

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。

[0132] <総重合活性（g/g-触媒）>

エチレン・プロピレンブロック共重合体の製造時における総重合活性（g/g-触媒）は、下記式により算出した。

総重合活性（g/g-触媒）＝ホモ段重合活性（g/g-触媒）＋共重合（ICP）活性（g/g-触媒）

[0133] <ブロック率（質量％）>

得られたエチレン・プロピレンブロック共重合体のブロック率は、以下の式により算出した。

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

ここで、Iは共重合反応終了後のオートクレーブ質量（g）、Gはホモ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。

[0134] <メルトフローレート（MFR）>

得られたエチレン・プロピレンブロック共重合体の溶融流れ性を示すメルトフローレート（MFR）は、ASTM D 1238、JIS K 7210により測定した。

[0135] <エチレンプロピレン共重合体（EPR）含有率（ICP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、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 (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) とした。

[0136] <EPR 成分中のエチレン含有率>

前記共重合体の EPR 含有率において分離したキシレン可溶分 (EPR) を少量サンプリングし、ホットプレスにてフィルム状に成形した後、フーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR) (Thermo Nicolet 製、Avatar) を用いて測定した吸光度とフィルムの厚みから、複数の含量既知サンプルより作成した検量線をもとに ICP のキシレン可溶分 (XS) 中のエチレン含有率を算出した。

測定波長: 720 cm^{-1} および 1150 cm^{-1}

フィルム厚み: 0.1～0.2 mm

[0137] <キシレン不溶解成分 (XI) 中のエチレン含有率>

前記共重合体の EPR 含有割合を求めるために分離したキシレン不溶分 (XI) を少量サンプリングし、ホットプレスにてフィルム状に成形した後、上記 ICP のキシレン可溶分 (XS) 中のエチレン含有量と同様にして、ICP のキシレン不溶解成分 (XI) 中のエチレン含有率を算出した。

[0138] (実施例 4、比較例 3)

(1) オレフィン類重合用固体触媒成分の調製

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、ジエトキシマグネシウム 10 g (87.4 ミリモル)、トルエン 55 mL、四塩化チタン 15 mL、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン 10.0 ミリモル (2.2 g) を加え、温度 100℃で 1

80分間相互に接触させて反応させた。反応終了後、接触生成物を90℃のトルエン55mLで5回洗浄した。新たにトルエンに対する四塩化チタンの体積比（四塩化チタン／トルエン体積比）が0.33の四塩化チタンのトルエン溶液を加えて、100℃で15分間攪拌し反応させ、反応後、上澄みを抜き出した。この操作をさらに3回行った後、40℃のn-ヘプタン75mLで6回洗浄することでオレフィン類重合用固体触媒成分を得た。

[0139] (2) オレフィン類重合用触媒の形成

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2.42ミリモル及び上記(1)で得たオレフィン類重合用固体触媒成分をチタン原子換算で0.030ミリモル装入することにより、オレフィン類重合用触媒（エチレン-プロピレン共重合触媒）を調製した。

[0140] (3) エチレン・プロピレンブロック共重合体の製造

(2)においてオレフィン類重合用触媒を形成した後、当該オレフィン類重合用触媒を形成した攪拌機付オートクレーブ中に、水素ガス3.5リットル、液化プロピレン1.2リットルを装入し、20℃で5分間予備重合を行った後に昇温し、各々表1に示す重合温度および重合時間で、第一の重合工程としてホモプロピレン（ホモ段）重合反応を行なった。

[0141] 上記ホモプロピレン（ホモ段）重合反応後、上記ホモプロピレン（ホモ段）重合反応を行なった攪拌機付オートクレーブ中に、1.2MPaの圧力下、プロピレン、エチレンおよび水素を、それぞれ、2.3L/min、1.7L/minおよび0.086L/minの速度で供給し、各々表1に示す重合温度および重合時間で共重合反応を行ってエチレンプロピレン共重合体を生成することにより、各エチレン・プロピレン系ブロック共重合体を得た。

[0142] 得られたエチレン・プロピレンブロック共重合体において、実施例1と同一の方法により、プロピレン重合活性（ホモ段重合活性、g/g-触媒）、エチレン・プロピレンブロック共重合（ICP）活性（g/g-触媒）、総

重合活性（g／g－触媒）、得られたブロック共重合体のブロック率（共重合部の重合割合、質量％）、得られたブロック共重合体のメルトフローレート（MFR）、得られたブロック共重合体中のエチレンプロピレン共重合体（EPR）含有量割合（質量％）、同エチレンプロピレン共重合体（EPR）中のエチレン含有量割合（質量％）を、それぞれ測定した。結果を表1に示す。

[0143]（比較例4、比較例5）

（1）オレフィン類重合用固体触媒成分の調製

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、ジエトキシマグネシウム10g（87.4ミリモル）、トルエン90mL、四塩化チタン30mL、フタル酸ジブチル15.8ミリモル（4.4g）を加え、温度90℃で180分間相互に接触させて反応させた。反応終了後、接触生成物を90℃のトルエン75mLで4回洗浄した。新たにトルエンに対する四塩化チタンの体積比（四塩化チタン／トルエン体積比）が0.74の四塩化チタンのトルエン溶液を加えて、110℃で60分間攪拌し反応させ、反応後、上澄みを抜き出した。この後、40℃のn－ヘプタン75mLで6回洗浄することでオレフィン類重合用固体触媒成分を得た。

[0144]（2）オレフィン類重合用触媒の形成

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2.42ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.24ミリモル及び上記（1）で得たオレフィン類重合用固体触媒成分をチタン原子換算で0.034ミリモル装入することにより、オレフィン類重合用触媒（エチレン－プロピレン共重合触媒）を調製した。

[0145]（3）エチレン・プロピレンブロック共重合体の製造

（2）においてオレフィン類重合用触媒を形成した後、当該オレフィン類重合用触媒を形成した攪拌機付オートクレーブ中に、水素ガス3.5リットル、液化プロピレン1.2リットルを装入し、20℃で5分間予備重合を行

った後に昇温し、各々表 1 に示す重合温度および重合時間で、第一の重合工程としてホモプロピレン（ホモ段）重合反応を行なった。

[0146] 上記ホモプロピレン（ホモ段）重合反応後、上記ホモプロピレン（ホモ段）重合反応を行なった攪拌機付オートクレーブ中に、1．2 MP a の压力下、プロピレン、エチレンおよび水素を、それぞれ、2．3 L／min、1．7 L／min および 0．086 L／min の速度で供給し、各々表 1 に示す重合温度および重合時間で共重合反応を行ってエチレンプロピレン共重合体を生成することにより、各エチレン・プロピレン系ブロック共重合体を得た。

[0147] 得られたエチレン・プロピレンブロック共重合体において、実施例 1 と同一の方法により、プロピレン重合活性（ホモ段重合活性、g／g－触媒）、エチレン・プロピレンブロック共重合（ICP）活性（g／g－触媒）、総重合活性（g／g－触媒）、得られたブロック共重合体のブロック率（共重合部の重合割合、質量％）、得られたブロック共重合体のメルトフローレート（MFR）、得られたブロック共重合体中のエチレンプロピレン共重合体（EPR）含有量割合（質量％）、同エチレンプロピレン共重合体（EPR）中のエチレン含有量割合（質量％）を、それぞれ測定した。結果を表 1 に示す。

[0148] [表1]

	ホモ段		共重合段		ホモ段重合活性 (g/g・触媒)	共重合段重合活性 (g/g・触媒)	総重合活性 (g/g・触媒)	ブロッカー率 (質量%)	MFR (g/10分間)	EPR含有率 (質量%)	エチレン含有率(質量%)	
	温度 (℃)	時間 (分間)	温度 (℃)	時間 (分間)							EPR	XI
比較例1	70	45	70	60	64600	16700	81300	20.5	58	21.5	40.2	3.0
比較例2	70	45	80	60	60800	16400	77200	21.3	68	21.1	41.4	3.0
実施例1	60	45	80	60	46600	23600	70200	33.6	41	33.8	37.8	4.2
実施例2	65	45	70	60	49000	18500	67500	27.4	40	26.5	38.5	3.8
実施例3	60	45	70	60	49400	26400	75800	34.8	27	33.7	37.8	4.4
比較例3	70	45	70	90	83100	24700	107800	22.9	140	21.2	38.8	3.2
実施例4	60	45	70	90	62900	46100	109000	42.3	43	39.4	37.0	6.1
比較例4	70	45	70	60	47800	14867	62667	23.7	9.4	20.6	35.1	4.9
比較例5	60	45	70	60	29000	18800	47800	39.4	5.3	33.6	32.2	8.4

[0149] 表 1 より、実施例 1 ～実施例 3 においては、内部電子供与性化合物として

1, 3-ジエーテル化合物を含む特定の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有するオレフィン類重合用触媒を用い、第一の重合工程（ホモ段）で45℃～65℃の範囲内にある比較的低温で重合反応に供していることから、第一の重合工程（ホモ段）および第二の重合工程（共重合段）において高い重合活性を容易に発揮することができ、メルトフローレート（MFR）が実用上十分に高くブロック率やEPR含有率の高いエチレン・プロピレン系ブロック共重合体を容易に製造できることが分かる。

[0150] 一方、表1より、比較例1～比較例2においては、オレフィン類重合用触媒を、第一の重合工程（ホモ段）において65℃を超える温度で重合反応に供していることから、第二の重合工程（共重合段）における重合活性が低くなり、ブロック率やEPR含有率が低いエチレン・プロピレン系ブロック共重合体しか得られないことが分かる。

[0151] また、表1より、実施例4においても、内部電子供与性化合物として1, 3-ジエーテル化合物を含む特定の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有するオレフィン類重合用触媒を用い、第一の重合工程（ホモ段）で45℃～65℃の範囲内にある比較的低温で重合反応に供していることから、第一の重合工程（ホモ段）および第二の重合工程（共重合段）において高い重合活性を容易に発揮することができ、メルトフローレート（MFR）が実用上十分に高くブロック率やEPR含有率の高いエチレン・プロピレン系ブロック共重合体を容易に製造できることが分かる。

[0152] 一方、表1より、比較例3においては、オレフィン類重合用触媒を、第一の重合工程（ホモ段）において65℃を超える温度で重合反応に供していることから、第二の重合工程（共重合段）における重合活性が低くなり、ブロック率やEPR含有率が低いエチレン・プロピレン系ブロック共重合体しか得られないことが分かる。

[0153] さらに、表1より、比較例4～比較例5においては、1, 3-ジエーテル化合物を内部電子供与性化合物として含まない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有するオレフィン類重合用触媒を用いて

いることから、第一の重合工程（ホモ段）および第二の重合工程（共重合段）における重合活性に劣り、メルトフローレート（MFR）が低いエチレン・プロピレン系ブロック共重合体しか得られないことが分かる。

産業上の利用可能性

[0154] 本発明によれば、プロピレンのホモ重合反応あるいはプロピレンと少量の（プロピレンを除く） α -オレフィンとの共重合反応を行う第一の重合工程における重合活性に優れるとともに、第一の重合工程で得られたプロピレン系重合体の存在下、プロピレン及び（プロピレンを除く） α -オレフィンの共重合反応を行う第二の重合工程における重合活性に優れ、メルトフローレートが高くプロピレン/ α -オレフィン共重合体成分の含有割合が高いプロピレン系ブロック共重合体を容易に製造する方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び内部電子供与性化合物である1, 3-ジエーテル化合物を含有するオレフィン類重合用固体触媒成分と、
- (B) 有機アルミニウム化合物と
- を含むオレフィン類重合用触媒を用い、
- 45℃～65℃の温度条件下、プロピレンを95～100質量%含むオレフィン類を重合してプロピレン系重合体を得る第一の重合工程を施した後、
- さらに50℃～90℃の温度条件下、前記プロピレン系重合体の存在下にプロピレン5質量%以上95質量%未満とプロピレンを除く α -オレフィンとを含むオレフィン類を共重合させてプロピレン/ α -オレフィン共重合体を得る第二の重合工程を施す
- ことを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記(B) 有機アルミニウム化合物が、下記一般式(1)
- $$R^1_p A I Q_{3-p} \quad (1)$$
- (式中、 R^1 は、炭素数1～6のアルキル基であり、Qは、水素原子又はハロゲン原子であり、pは、 $0 < p \leq 3$ であり、 R^1 が複数存在する場合、各 R^1 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。)
- で表される一種以上の化合物である
- 請求項1に記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記オレフィン類重合用触媒が、さらに(C) 外部電子供与性化合物を含む請求項1に記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。
- [請求項4] 得られるプロピレン系ブロック共重合体において、プロピレン/ α -オレフィン部の含有割合が25.0～50.0質量%である請求項1

～請求項 3 のいずれかに記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。