

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固体触媒成分の製造方法、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固体触媒成分の製造方法、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オレフィン類重合体に関する。

背景技術

[0002] 近年、ポリプロピレン（PP）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ABS樹脂の代替として使用可能な、低分子量成分や無定形重合体が少なく熔融流れ性（メルトフローレート（MFR））が高い、成形性に優れるとともに高剛性な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。

[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、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

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] そこで、本発明者らは、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について検討したところ、コハク酸ジエステル化合物を内部電子供与性化合物として用いることにより、曲げ弾性率(FM)が1900MPa以上と高剛性のポリプロピレンを得ることを見出した。

[0010] ところが、そのようなポリプロピレンは、水素レスポンスが低いことがわかった。そのため、オレフィン類重合用固体触媒成分として、フタル酸エステル以外の内部電子供与性化合物を含む固体触媒成分を用いて、高い溶融流れ性(メルトフローレート(MFR))と高剛性を両立したポリプロピレン

を製造することは、難しかった。

[0011] また、コハク酸ジエステル化合物を内部電子供与性化合物として用いるオレフィン類重合用固体触媒成分は、オレフィン類の重合に供したときに、分子量分布が広くなる。そのため、低分子量の重合体を多く含有し、この低分子量の重合体が、ポリマーの物性や成形加工性に悪影響を及ぼす。

[0012] このような状況下、本発明は、フタル酸エステル以外の内部電子供与性化合物を含み、熔融流れ性に優れるとともに剛性が高く、且つ、低分子量の重合体が少ないオレフィン類重合体を製造し得るオレフィン類重合用固体触媒成分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

[0013] 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、フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物及びコハク酸ジエステル化合物を含む、水銀圧入法により測定される直径1 μm 以下の全細孔容量が0.3~1.0 cm^3/g であり、比表面積が200 m^2/g 以上であるオレフィン類重合用固体触媒成分について、固形分換算したときに、全含有成分量中のフルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物の含有量及びコハク酸ジエステル化合物の含有量の合計が13.0質量%以上であり、チタンの含有モル量(T)に対する全含有成分量中のコハク酸ジエステル化合物の含有モル量(S)で表されるモル比(S/T)が、0.71~1.30であり、コハク酸ジエステル化合物の含有モル量(S)に対するフルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物の含有モル量(E)で表されるモル比(E/S)が、0.10~0.70で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。

[0014] すなわち、本発明は、

(1) マグネシウム、チタン、ハロゲン、フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物及びコハク酸ジエステル化合物を含み、
固形分換算したときに、全含有成分量中の前記フルオレン構造を有さない

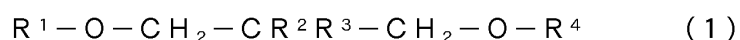
1, 3-ジエーテル化合物の含有量及び前記コハク酸ジエステル化合物の含有量の合計が13.0質量%以上であり、

全含有成分量中の前記チタンの含有モル量(T)に対する全含有成分量中の前記コハク酸ジエステル化合物の含有モル量(S)で表されるモル比(S/T)が、0.71~1.30であり、

全含有成分量中の前記コハク酸ジエステル化合物の含有モル量(S)に対する全含有成分量中の前記フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物の含有モル量(E)で表されるモル比(E/S)が、0.10~0.70であり、

水銀圧入法により測定される直径1 µm以下の全細孔容量が0.3~1.0 cm³/gであり、比表面積が200 m²/g以上であること、を特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。

(2) 前記フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物が、下記一般式(1)；

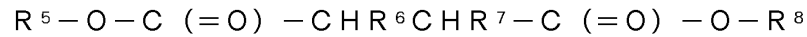


(式中、R²およびR³は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基、ビニル基、炭素数3~12のアルケニル基、炭素数3~12のシクロアルキル基もしくはシクロアルケニル基、炭素数6~12の芳香族炭化水素基もしくはハロゲン置換芳香族炭化水素基、置換基を有する炭素数7~12の芳香族炭化水素基、炭素数1~12のアルキルアミノ基または炭素数2~12のジアルキルアミノ基を示す。R²およびR³は、互いに同一であってもよいし異なってもよい。R²およびR³は、互いに結合して環を形成してもよい。R¹およびR⁴は、炭素数1~12のアルキル基、ビニル基、炭素数3~12のアルケニル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、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または置換基を有する炭素数7~12の芳香族炭化水素基を示す。R¹およびR⁴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1, 3-ジエーテル化合物から選択される一種以上であることを

特徴とする（１）のオレフィン類重合用固体触媒成分。

（３）前記コハク酸ジエステル化合物が、下記一般式（２）；



（２）

（式中、 R^6 および R^7 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 および R^8 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択される一種以上であることを特徴とする（１）のオレフィン類重合用固体触媒成分。

（４）ジアルコキシマグネシウム、チタンハロゲン化合物、フルオレン構造を有さない１，３－ジエーテル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ることにより、（１）～（３）いずれかのオレフィン類重合用固体触媒成分を製造する方法であって、

前記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、

前記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最初に接触させる際に、チタンハロゲン化合物の接触量を、前記ジアルコキシマグネシウム１．０モルに対して、１．５～１０．０モルとし、

前記チタンハロゲン化合物の総使用量が、前記ジアルコキシマグネシウム１．０モルに対し、５．０～１８．０モルであり、

前記フルオレン構造を有さない１，３－ジエーテル化合物の使用モル量及び前記コハク酸ジエステル化合物の使用モル量の合計が、前記ジアルコキシマグネシウム１．０モルに対し、０．１０～０．２０モルであり、

前記チタンハロゲン化合物の総使用モル量（Ｔ）に対する前記コハク酸ジエステル化合物の使用モル量（Ｓ）で表されるモル比（ S/T ）が、０．０２０～０．０４０であり、

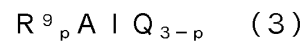
前記コハク酸ジエステル化合物の使用モル量（Ｓ）に対する前記フルオレ

ン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物の使用モル量(E)で表されるモル比(E/S)が、0.50以下であること、

前記ジアルコキシマグネシウムが、平均粒子径2 μm未満の一次粒子の集合体である二次粒子により構成され、比表面積が10 m²/g以上50 m²/g未満であり、粒度分布指数(SPAN)が1.30以下であること、を特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法。

(5) (1) (1) ~ (3) いずれか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)；



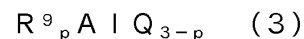
(式中、R^qは、炭素数1~6のアルキル基であり、Qは、水素原子あるいはハロゲンであり、pは、0<p≤3であり、R^qが複数存在する場合、各R^qは互いに同一であっても異なってもよく、Qが複数存在する場合、各Qは互いに同一であっても異なってもよい。)

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。

(6) (1) (1) ~ (3) いずれか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^q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≤3であり、R^qが複数存在する場合、各R^q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(5)のオレフィン類重合用触媒。

(7) (5)又は(6)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。

を提供するものである。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、フタル酸エステル以外の内部電子供与性化合物を含み、溶融流れ性に優れるとともに剛性が高く、且つ、低分子量の重合体が少ないオレフィン類重合体を製造し得るオレフィン類重合用固体触媒成分を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]オレフィン類重合体の射出成形板断面における配向層の割合を測定するための測定試料の作製方法を説明するための図である。
- [図2]オレフィン類重合体の射出成形板断面における配向層の割合を測定するための測定試料の作製方法を説明するための図である。
- [図3]配向層の割合の特定方法を説明するための図である。

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、フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物及びコハク酸ジエステル化合物を含み、
- 固形分換算したときに、全含有成分量中の前記フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物の含有量及び前記コハク酸ジエステル化合物の含有量の合計が13.0質量%以上であり、
- 全含有成分量中の前記チタンの含有モル量(T)に対する全含有成分量中の前記コハク酸ジエステル化合物の含有モル量(S)で表されるモル比(S/T)が、0.71~1.30であり、
- 全含有成分量中の前記コハク酸ジエステル化合物の含有モル量(S)に対する全含有成分量中の前記フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物の含有モル量(E)で表されるモル比(E/S)が、0.10~0.70であり、
- 水銀圧入法により測定される直径1 μm 以下の全細孔容量が0.3~1.

$0 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であること、
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固体触媒成分としては、マグネシウムの供給源となる原料成分と、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フルオレン構造を有さない 1, 3-ジエーテル化合物及び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、マグネシウムの供給源となる原料成分としてジアルコキシマグネシウムと、チタン及びハロゲンの供給源となる原料成分として四価のチタンハロゲン化合物とを用い、これ等の原料とフルオレン構造を有さない 1, 3-ジエーテル化合物及び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] 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、マグネシウムの供給源となる原料成分であるジアルコキシマグネシウムとして、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等が挙げられ、ジエトキシマグネシウムが特に好ましい。
- [0020] 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。また、後述する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。

[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、ジアルコキシマグネシウムとしては、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 未満の一次粒子の集合体である二次粒子により構成されていることが好ましい。ジアルコキシマグネシウムとして上記のものを使用することにより、所望の比表面積及び細孔容量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] 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、ジアルコキシマグネシウムとしては、比表面積が、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 未満であるものが好ましく、 $10\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ であるものがより好ましく、 $10\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ であるものがより好ましい。ジアルコキシマグネシウムとして上記範囲の比表面積の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。
- [0029] 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、ジアルコキシマグネシウムとしては、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、粒度分布指数 ($\text{SPAN} = (\text{D}90 - \text{D}10) / \text{D}50$) が、 1.30 以下であるものが好ましく、 $0.60\sim 1.00$ であるものがより好ましく、 $0.70\sim 0.90$ であるものがより好ましい。ジアルコキシマグネシウムとして上記範囲の粒度分布指数 (SPAN) のものを使用することにより、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。
- [0030] 本発明において、ジアルコキシマグネシウムが、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 未満の一次粒子の集合体である二次粒子により構成されていることは、走査型電子顕微鏡を用いて撮影したネガの目視により確認され、一次粒子径は 100 個以上の各粒子の最長径を基に、統計解析手法により算出し、二次粒子径はレーザー光散乱回折粒度測定機を用いて測定することにより確認される。
- [0031] なお、本出願書類において、ジアルコキシマグネシウムの比表面積は、BET法により測定した値を意味し、具体的には、ジアルコキシマグネシウムの比表面積は、予め測定試料を 50°C で2時間真空乾燥した上で、Moun

tech社製Automatic Surface Area Analyzer HM model-1230を用い、窒素とヘリウムとの混合ガスの存在下において、BET法（自動測定）により測定した値を意味する。

[0032] 上記ジアルコキシマグネシウムは、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。

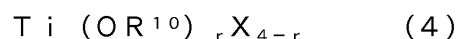
[0033] 上記ジアルコキシマグネシウムが固体である場合には、ジアルコキシマグネシウムの可溶化能を有する溶媒に溶解することにより溶液状のジアルコキシマグネシウムとすることができ、又はジアルコキシマグネシウムの可溶化能を有さない溶媒に懸濁することによりジアルコキシマグネシウム懸濁液とすることができる。

なお、ジアルコキシマグネシウムが液体である場合には、そのまま溶液状のジアルコキシマグネシウムとして用いてもよいし、ジアルコキシマグネシウムの可溶化能を有する溶媒にさらに溶解して溶液状のジアルコキシマグネシウムとして用いてもよい。

[0034] 固体のジアルコキシマグネシウム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、固体状のジアルコキシマグネシウムに対して可溶化能を有さない媒体としては、ジアルコキシマグネシウム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。

[0035] 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、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（4）；



（式中、 R^{10} は、炭素数1～4のアルキル基を示し、Xは、塩素原子、臭素

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。

[0036] 上記一般式(4)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。

[0037] 上記一般式(4)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。

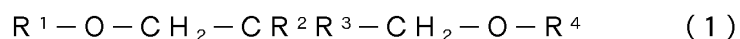
また、上記一般式(4)で表されるアルコキシチタンハライドとしては、メトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、プロポキシチタントリクロライド、 n -ブトキシチタントリクロライド、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジプロポキシチタンジクロライド、ジ- n -ブトキシチタンジクロライド、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリプロポキシチタンクロライド、トリ- n -ブトキシチタンクロライド等から選ばれる一種以上が挙げられる。

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。

[0038] 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、フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物とは、炭素原子-酸素原子-炭素原子-炭素原子-炭素原子-酸素原子-炭素原子の順に原子が結合する構造を有しており、且つ、フルオレン構造を分子内に有していない化合物を指す。

[0039] フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物としては、下記一般式(1)；



(式中、 R^2 および R^3 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または炭素数2～12のジアルキルアミノ基を示す。 R^2 および R^3 は、互いに同一であってもよいし異なってもよい。 R^2 および R^3 は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^1 および R^4 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または置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示す。 R^1 および R^4 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1, 3-ジエーテル化合物から選択される一種以上を挙げることができる。

[0040] 一般式(1)で表される1, 3-ジエーテル化合物において、 R^1 及び R^4 は、炭素数1～4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^1 及び R^4 としては、具体的には、炭素数1～4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、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が挙げられる。

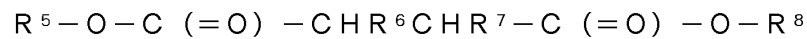
[0041] 一般式(1)で表される1, 3-ジエーテル化合物において、 R^2 及び R^3 は、水素原子又は炭素数2～5のアルキル基であって、互いに同一であってもよいし異なってもよい。

R^2 及び R^3 としては、具体的には、炭素数2～5の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、n-ペンチル基、イソペンチル基が挙げられる。

[0042] 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、フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物としては、特に制限されず、例えば、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-

ージイソブチルー１，３ージメトキシプロパン、２ーイソプロピルー２ーイソペンチルー１，３ージメトキシプロパン、および２，２ージシクロヘキシルー１，３ージメトキシプロパン、２，２ービス（シクロヘキシルメチル）１，３ージメトキシプロパン等から選ばれる一種以上が挙げられ、中でも、２ーイソプロピルー２ーイソブチルー１，３ージメトキシプロパン、および２ーイソプロピルー２ーイソペンチルー１，３ージメトキシプロパンから選ばれる一種以上が好ましい。

[0043] 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としては、下記一般式（２）；



（２）

（ R^6 および R^7 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 および R^8 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択される一種以上を挙げることができる。

[0044] 一般式（２）で表される化合物において、 R^5 及び R^8 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^8 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 ープロピル基、イソプロピル基、 n ーブチル基又はイソブチル基を挙げるができる。

一般式（２）で表される化合物において、 R^6 及び R^7 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^6 及び R^7 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 ープロピル基、イソプロピル基、 n ーブチル基又はイソブチル基を挙げることができる。

[0045] 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としては、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
。

[0046] 本発明に係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
としてフルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物及びコハク酸ジ
エステル化合物を必須成分として含むが、フルオレン構造を有さない1, 3
-ジエーテル化合物及びコハク酸ジエステル化合物以外の内部電子供与性化
合物として、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。

[0047] 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。

[0048] 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

酸ジエステルから選ばれる一種以上がより好ましい。

[0049] 一方、本発明に係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。

[0050] 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、固形分換算したときに、全含有成分量中のフルオレン構造を有さない1,3-ジエーテル化合物の含有量及びコハク酸ジエステル化合物の含有量の合計は、13.0質量%以上、好ましくは14.0質量%以上、より好ましくは15.0質量%以上である。また、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、固形分換算したときに、全含有成分量中のフルオレン構造を有さない1,3-ジエーテル化合物の含有量及びコハク酸ジエステル化合物の含有量の合計の上限値は、特に制限されないが、全含有成分量中のフルオレン構造を有さない1,3-ジエーテル化合物の含有量及びコハク酸ジエステル化合物の含有量の合計は、好ましくは25.0質量%以下、より好ましくは21.0質量%以下である。固形分換算したときの全含有成分量中のフルオレン構造を有さない1,3-ジエーテル化合物の含有量及びコハク酸ジエステル化合物の含有量の合計が、上記範囲にあることにより、オレフィン類の重合に供したときに、流動性に優れるとともに剛性の高いオレフィン類重合体を容易に製造することができる。

[0051] 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、固形分換算したときに、全含有成分量中のチタン原子の含有量は、2.0～6.0質量%、好ましくは2.5～5.0質量%、より好ましくは2.5～4.0質量%である。固形分換算したときの全含有成分量中のチタン原子の含有量が、上記範囲にあることにより、オレフィン類の重合に供したときに、流動性に優れるとともに剛性の高いオレフィン類重合体を容易に製造することができる。

[0052] 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、全含有成分量中

のチタンの含有モル量（T）に対する全含有成分量中のコハク酸ジエステル化合物の含有モル量（S）で表されるモル比（S／T）は、0.71～1.30、好ましくは0.71～1.10、より好ましくは0.80～1.10である。上記モル比（S／T）が、上記範囲にあることにより、オレフィン類の重合に供したときに、流動性に優れるとともに剛性の高いオレフィン類重合体を容易に製造することができる。

[0053] 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、全含有成分量中のコハク酸ジエステル化合物の含有モル量（S）に対する全含有成分量中のフルオレン構造を有さない1,3-ジエーテル化合物の含有モル量（E）で表されるモル比（E／S）は、0.10～0.70、好ましくは0.10～0.50、より好ましくは0.10～0.40である。上記モル比（E／S）が、上記範囲にあることにより、オレフィン類の重合に供したときに、流動性に優れるとともに剛性の高いオレフィン類重合体を容易に製造することができる。

[0054] 本発明に係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 μm 以下の全細孔容量は、0.3～1.0 cm^3/g 、好ましくは0.3～0.8 cm^3/g 、より好ましくは0.3～0.6 cm^3/g である。本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の水銀圧入法により測定される直径1 μm 以下の全細孔容量が上記範囲にあることにより、オレフィン類のブロック重合に供したときに、ゴム成分を粒子内に十分に保持することができ、流動性に優れるブロック共重合体を容易に製造することができる。

[0055] 本発明に係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比表面積は、200 m^2/g 以上が、好ましくは300～500 m^2/g 、より好ましくは350～500 m^2/g である。本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の水銀圧入法により測定される比表面積が上記範囲にあることにより、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。

[0056] 本発明に係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 $1\ \mu\text{m}$ 以下の全細孔容量及び比表面積が上記範囲にあり、且つ、全含有成分量中のフルオレン構造を有さない 1, 3-ジエーテル化合物の含有量及びコハク酸ジエステル化合物の含有量の合計、チタンの含有モル量 (T) に対するコハク酸ジエステル化合物の含有モル量 (S) で表されるモル比 (S/T) 及びコハク酸ジエステル化合物の含有モル量 (S) に対するフルオレン構造を有さない 1, 3-ジエーテル化合物の含有モル量 (E) で表されるモル比 (E/S) が上記所定の値であることにより、当該固体触媒成分を用いて得られるオレフィン類重合体の剛性を高く維持しつつ、メルトフローレートを高くし、且つ、低分子量の重合体の生成量を少なくすることができる。

[0057] 本発明におけるオレフィン類重合用固体触媒成分は、ポリシロキサンを含むものであってもよい。

[0058] 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 ($-\text{Si}-\text{O}-$ 結合) を有する重合体であるが、シリコンオイルとも称され、 25°C における粘度が $0.02\sim100.00\ \text{cm}^2/\text{s}$ ($2\sim10000$ センチストークス)、より好ましくは $0.03\sim5.00\ \text{cm}^2/\text{s}$ ($3\sim500$ 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。

[0059] 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%のメチルハイ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。

[0060] 本発明に係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、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。

[0061] 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、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が特に好ましい。

[0062] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分において、マグネシウム、チタン、ハロゲン、フルオレン構造を有さない1，3-ジエーテル化合物、コハク酸ジエステル化合物は、上述したフルオレン構造を有さない1，3-

ジエーテル化合物及びコハク酸ジエステル化合物の合計含有量や、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、フルオレン構造（モル量）を有さない1，3－ジエーテル化合物（モル量）／コハク酸ジエステル化合物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。

[0063] 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、3.0～6.0質量%含むものが好ましく、3.5～6.0質量%含むものがより好ましく、4.0～6.0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、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、18.0～21.0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。

[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] 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。

[0067] 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フルオレン構造を有さない1，3－ジエーテル化合物、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フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物、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] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、以下に述べる本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法により好適に製造することができる。

[0069] 次に、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分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用固体触媒成分の製造方法は、

ジアルコキシマグネシウム、チタンハロゲン化合物、フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル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ることによりオレフィン類重合用固体触媒成分を製造する方法であって、

前記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、

前記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最初に接触させる

際に、チタンハロゲン化合物の接触量を、前記ジアルコキシマグネシウム1.0モルに対して、1.5～10.0モルとし、

前記チタンハロゲン化合物の総使用量が、前記ジアルコキシマグネシウム1.0モルに対し、5.0～18.0モルであり、

前記フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物の使用モル量及び前記コハク酸ジエステル化合物の使用モル量の合計が、前記ジアルコキシマグネシウム1.0モルに対し、0.10～0.20モルであり、

前記チタンハロゲン化合物の総使用モル量（T）に対する前記コハク酸ジエステル化合物の使用モル量（S）で表されるモル比（S／T）が、0.020～0.040であり、

前記コハク酸ジエステル化合物の使用モル量（S）に対する前記フルオレン構造を有さない1,3-ジエーテル化合物の使用モル量（E）で表されるモル比（E／S）が、0.50以下であること、

前記ジアルコキシマグネシウムが、平均粒子径2 μm 未満の一次粒子の集合体である二次粒子により構成され、比表面積が10 m^2/g 以上50 m^2/g 未満であり、粒度分布指数（SPAN）が1.30以下であること、

を特徴とするものである。

[0070] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法に用いられるジアルコキシマグネシウムは、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上述したジアルコキシマグネシウムと同様である。

[0071] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法に用いられるジアルコキシマグネシウムは、平均粒子径2 μm 未満の一次粒子の集合体である二次粒子により構成されている。また、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法に用いられるジアルコキシマグネシウムは、比表面積が、10 m^2/g 以上50 m^2/g 未満であり、10～50 m^2/g であるものがより好ましく、10～40 m^2/g であるものがより好ましい。また、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法に用いられるジアルコキシマグネシウムは、粒度分布指数（SPAN）が、1.30以下であり、0.60～1.00であるものが好ましく、0.70～0.90であるものがより好ましい。

[0072] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法に用いられるフルオレン構造を有さない1,3-ジエーテル化合物及びコハク酸ジエステル化合物は、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上述したフルオレン構造を有さない1,3-ジエーテル化合物及びコハク酸ジエステル化合物と同様である。

- [0073] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、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 1.0 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、好ましくは 2.0～8.0 モル使用し、且つ、ジアルコキシマグネシウム 1.0 モルに対してチタンハロゲン化合物を総使用量で 5.0～18.0 モル使用し、ジアルコキシマグネシウム 1.0 モルに対してチタンハロゲン化合物を総使用量で 5.0～15.0 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 1.0 モルに対しチタンハロゲン化合物を総使用量で 5.0～12.0 モル使用することがより好ましい。
- [0074] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、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、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。
- [0075] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、ジアルコキシマグネシウム 1.0 モルに対する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、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。
- [0076] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、ジアルコキシマグネシウム 1.0 モルに対しコハク酸ジエステル化合物が 0.08～0.16 モルであることが好ましく、ジアルコキシマグネシウム 1.0 モルに対しコハク酸ジエステル化合物が 0.09～0.15 モルであることがより好ましく、ジアルコキシマグネシウム 1.0 モルに対しコハク酸ジエステル化合物が 0.10～0.14 モルであることがより好ましい。
- [0077] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、ジアルコキシマグネシウム 1.0 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担持させることができる。

[0078] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、ジアルコキシマグネシウム 1.0 モルに対しフルオレン構造を有さない 1, 3-ジエーテル化合物の使用モル量及びコハク酸ジエステル化合物の使用モル量の合計が 0.10～0.20 モルであり、ジアルコキシマグネシウム 1.0 モルに対しフルオレン構造を有さない 1, 3-ジエーテル化合物の使用モル量及びコハク酸ジエステル化合物の使用モル量の合計が 0.12～0.18 モルであることが好ましい。

[0079] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、ジアルコキシマグネシウム 1.0 モルに対するフルオレン構造を有さない 1, 3-ジエーテル化合物の使用モル量及びコハク酸ジエステル化合物の使用モル量の合計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、1, 3-ジエーテル化合物及びコハク酸ジエステル化合物を充分担持させることができる。

[0080] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、チタンハロゲン化合物の総使用モル量 (T) に対するコハク酸ジエステル化合物の使用モル量 (S) で表されるモル比 (S/T) が、0.020～0.040、好ましくは 0.022～0.030、より好ましくは 0.024～0.030 である。

[0081] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、チタンハロゲン化合物の総使用モル量 (T) に対するコハク酸ジエステル化合物の使用モル量 (S) で表されるモル比 (S/T) 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、1, 3-ジエーテル化合物及びコハク酸ジエステル化合物を十分担持させることができる。

[0082] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、コハ

ク酸ジエステル化合物の使用モル量（S）に対するフルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物の使用モル量（E）で表されるモル比（E/S）が、0.50以下、好ましくは0.10～0.40、より好ましくは0.20～0.40である。

[0083] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、コハク酸ジエステル化合物の使用モル量（S）に対するフルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物の使用モル量（E）で表されるモル比（E/S）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、1, 3-ジエーテル化合物及びコハク酸ジエステル化合物を十分担持させることができる。

[0084] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法として、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、フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル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。

[0085] 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℃である芳香族炭化水素化合物又は飽和炭化水素化合物がより好ましい。

[0086] 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向上させ、得られる重合体の立体規則性を向上させることができるため、好適である。

[0087] 上記加熱温度は、70～150℃が好ましく、80～120℃がより好ましく、90～115℃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。

[0088] 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、また各添加の加熱時間が上記範囲内となるようにすればよい。

[0089] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、ジアルコキシマグネシウムに対しコハク酸ジエステル化合物を接触させる時期としては、ジアルコキシマグネシウムに対し最初にチタンハロゲン化合物を接触させる前や、ジアルコキシマグネシウムに対し最初にチタンハロゲン化合物を接触させた後や、複数回チタンハロゲン化合物を接触させる前後や固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄する前等が挙げられる。そして、本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、ジアルコキシマグネシウムに対しコハク酸ジエステル化合物を接触させる時期としては、ジアルコキシマグネシウムに対し最初にチタンハロゲン化合物を接触させた後が、担体同士の粒子凝集を抑制しつつ、コハク酸ジエステル化合物を十分担持できる点で好ましい。

[0090] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、ジアルコキシマグネシウムに対しフルオレン構造を有さない1,3-ジエーテル化合物を接触させる時期としては、ジアルコキシマグネシウムに対し最初にチタンハロゲン化合物を接触させる前や、ジアルコキシマグネシウムに対し最初にチタンハロゲン化合物を接触させた後や、複数回チタンハロゲン化合物を

接触させる前後や固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄する前等が挙げられる。
 そして、本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、ジアルコキシマグネシウムに対しフルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物を接触させる時期としては、ジアルコキシマグネシウムに対し最初にチタンハロゲン化合物を接触させた後が担体同士の粒子凝集を抑制しつつ、1, 3-ジエーテル化合物を十分担持させる点で好ましい。

[0091] また、本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、ジアルコキシマグネシウムに対しフルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物を、コハク酸ジエステル化合物と共に接触させてもよいし、あるいは、ジアルコキシマグネシウムに対し、先にコハク酸ジエステル化合物を接触させた後、フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物を接触させてもよい。そして、本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、ジアルコキシマグネシウムに対し、先にコハク酸ジエステル化合物を接触させた後、フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物を接触させることで担体への1, 3-ジエーテル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できる点で好ましい。

[0092] 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。

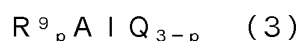
[0093] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、得られるオレフィン類重合用固体触媒成分の好適な態様は、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の説明で上述したとおりである。

[0094] 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) 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、及び

(II) 下記一般式(3)；



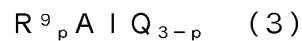
(式中、 R^9 は、炭素数1～6のアルキル基であり、 Q は、水素原子あるいはハロゲンであり、 p は、 $0 < p \leq 3$ であり、 R^9 が複数存在する場合、各 R^9 は互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合、各 Q は互いに同一であっても異なってもよい。)

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、

(II) 下記一般式(3)；



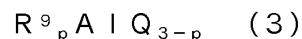
(式中、 R^9 は炭素数1～6のアルキル基であり、 Q は水素原子あるいはハロゲン原子であり、 p は $0 < p \leq 3$ であって、 R^9 が複数存在する場合各 R^9 は互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合各 Q は互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされる有機アルミニウム化合物、及び

(III) 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。

[0095] 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。

[0096] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、(II)有機アルミニウム化合物は、下記一般式(3)；



(式中、 R^9 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 $0 < p \leq 3$ であって、 R^9 が複数存在する場合各 R^9 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。)

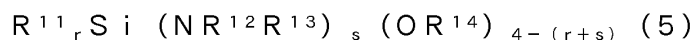
で表わされるものである。

[0097] 一般式(3)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。

[0098] 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-n-ブチルアルミニウム、トリ-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-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。

[0099] 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(5)



(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^{11} 、 R^{12} 又は R^{13} 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^{12} 又は R^{13} は結合して環形状を形成していてもよく、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、同一であっても異なってもよい。また、 R^{14} 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。)で表される化合物が挙げられる。

[0100] 上記一般式(5)で表される化合物において、 R^{11} 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^{11} 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。

[0101] 上記一般式 (5) で表される化合物において、 R^{12} 又は R^{13} 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^{12} 又は R^{13} 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。

また、 R^{12} 又は R^{13} 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^{12} 又は R^{13}) 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。

[0102] 上記一般式 (5) で表される化合物において、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、同一であっても異なってもよい。

[0103] 上記一般式 (5) で表される化合物において、 R^{14} 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^{14} 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。

[0104] 上記一般式 (5) で表される化合物において、 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 (5) で表される化合物において、 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 (5) で表される化合物において、 $r + s$ 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。

[0105] このような上記一般式 (5) 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。

[0106] 上記一般式（5）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。

[0107] 上記一般式（5）における s が 1 又は 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、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。

[0108] なお、上記一般式（５）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。

[0109] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、（１）本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、及び（１１）一般式（３）で表わされる有機アルミニウム化合物を含むもの、あるいは、（１）本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、（１１）一般式（３）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、（１）本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分及び（１１）一般式（３）で表わされる有機アルミニウム化合物、あるいは、更に（１１１）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。

[0110] 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、0.002～10.000 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。

[0111] 本発明によれば、フタル酸エステル以外の内部電子供与性化合物を含み、溶融流れ性に優れるとともに剛性が高いオレフィン類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。また、本発明によれば、上記優れた溶融流れ性と高剛性の両立に加え、更に、触媒の粒子の改善及び共重合性能を改善し得るオレフィン類重合用固体触媒を提供することができる。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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、０．００２～１０．０００モル接触させることが好ましく、０．０１０～２．０００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。

[0115] 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、上記（ⅠⅠⅠ）外部電子供与性化合物を用いる場合は、次いで、上記（ⅠⅠⅠ）外部電子供与性化合物を装入し、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。

[0116] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法は、有機溶媒の存在下で実施してもよいし不存在下で実施してもよい。

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。

[0117] 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。

- [0118] 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。

- [0119] 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。

- [0120] 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。

- [0121] 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。
- [0122] 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。
- [0123] 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、75～80℃が一層好ましく、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。

[0124] 特にエチレン・プロピレンブロック共重合体はEPR成分（エチレンおよ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EPR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。

[0125] 本発明によれば、溶融流れ性に優れるとともに剛性が高いオレフィン類重合体を簡便に製造し得る方法を提供することができる。

[0126] 次に、本発明に係るオレフィン類重合体について説明する。

本発明に係るオレフィン類重合体は、

(a) メルトフローレートが0.5～200g/10分間であり、

(b) 曲げ弾性率が1900MPa以上であること、

(c) 分子量分布が $M_w/M_n \geq 6.0$ 、 $M_z/M_w \geq 4.0$ であること、
ことを特徴とするものである。

[0127] 本発明に係るオレフィン類重合体において、オレフィン類重合体の溶融流れ性を示すメルトフローレート(MFR)は、0.5～200g/10分間、好ましくは10～160g/10分間である。

[0128] 本発明に係るオレフィン類重合体において、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。

[0129] 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。

- [0130] 本発明に係るオレフィン類重合体は、曲げ弾性率（FM）が、1900 MPa以上であるものであり、2000～2300 MPaであるものが好ましく、2000～2200 MPaであるものがより好ましい。
- [0131] 本発明に係るオレフィン類重合体において、曲げ弾性率（FM）が上記範囲内にあることにより、優れた成形性を有するとともに、高い剛性を発揮することができる。
- [0132] なお、本出願書類において、オレフィン類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℃の条件で作製した、厚さ4.0 mm、幅10.0 mm、長さ80.0 mmの射出成形試験片を用い、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）。
- [0133] 本発明に係るオレフィン類重合体は、上記メルトフローレート及び曲げ弾性率の規定を満たすものであることにより、実用上十分な流動性を有するために優れた成形性を有するとともに優れた剛性を容易に発揮することができる。
- [0134] 本発明に係るオレフィン類重合体は、キシレン可溶分（c-XS）が、3.0%以下であるものであり、2.5%以下であるものが好ましく、2.0%以下であるものがより好ましい。
- [0135] 本発明に係るオレフィン類重合体において、キシレン可溶分（c-XS）が上記範囲内にあることにより、低分子量の重合体が少なくなるため、低分子量の重合体がポリマーの物性や成形加工性に悪影響を及ぼすことなく、高い溶融流れ性と高剛性を両立したポリプロピレンを製造することができる。
- [0136] なお、本出願書類において、オレフィン類重合体のキシレン可溶分（c-XS）は、以下の操作により測定される値である。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）および200 mLのp-キシレンを装入する。外部温度を、キシレンの沸点（約150℃）と等しくなるまで上昇させ、フラスコに入っているp-キシレンを、沸点条件下の温度に維持しながら（137～138℃）、上記ポリマーを2時間にわたり溶解

する。この溶液を23℃まで1時間にわたり冷却し、不溶解成分と溶解成分とを濾過により分離する。溶解成分の溶液を収集し、減圧下で加熱（乾燥）することによりp-キシレンを蒸発させた。残留物の重量を算出し、ポリマー（ポリプロピレン）に対する相対比（質量%）を算出して、キシレン溶解分量（XS）を決定する。

[0137] 本発明に係るオレフィン類重合体は、分子量分布（ M_w/M_n ）が、6.0以上であり、6.5～15.0であるものが好ましく、7.0～10.0であるものがより好ましい。

また、本発明に係るオレフィン類重合体は、Z平均分子量 M_z 及び質量平均分子量 M_w の比である、 M_z/M_w で表される分子量分布が、4.0以上であり、4.0～8.0であるものが好ましく、4.5～6.0であるものがより好ましい。

[0138] 本発明に係るオレフィン類重合体において、分子量分布 M_w/M_n 及び M_z/M_w が上記範囲内にあることにより、ポリマー中に分子量の非常に高い重合体を多く含有する剛性の優れたオレフィン類重合体となる。

[0139] なお、本出願書類において、オレフィン類重合体の分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）により測定されるスチレン換算の値である。

[0140] 本発明に係るオレフィン類重合体は、射出成形板に成形したときに、射出成形板断面における配向層の割合が、20%以上であるものが好ましく、20～50%であるものがより好ましく、25～40%であるものがさらに好ましい。

[0141] 本発明に係るオレフィン類重合体は、射出成形板に成形したときに、射出成形板断面における配向層の割合が上記規定を満たすものであるために、配向層の厚みが厚くなり、曲げ弾性率に優れたものを容易に提供することができる。

[0142] なお、本出願書類において、オレフィン類重合体の射出成形板断面における配向層の割合は、以下の方法により測定した値を意味する。

1. 成形品の形成

J I S K 7 1 5 2 - 1 及び J I S K 6 9 2 1 - 2 に準拠し、以下の条件でオレフィン類重合体の射出成型を行うことにより、図 1 に示す外観形状を有する成形品を得る。

装置 : N E X - I I I - 3 E G 日精樹脂工業 (株) 製
試験片の種類 : J I S K 7 1 3 9 記載の多目的試験片タイプ A 1
樹脂の溶融温度 : 2 0 0 ° C
金型温度 : 4 0 ° C
射出速度 : 1 8 0 m m / 秒間
保圧 : 5 0 M P a - 4 0 秒間

2. 測定試料 (偏光顕微鏡観察用薄片) の作成

(1) 図 1 に示すように、得られた成形品のゲート G から樹脂進行方向 MD 長さ約 2 c m の位置 c 1 において樹脂進行方向 MD に対して垂直な方向に切断することにより、図 2 (a) に示す切断品 S 1 を得る。

(2) 図 2 (a) に示すように、(1) で得られた切断品 S 1 の中央部 (位置 c 2) において、樹脂進行方向 MD と平行に切断して図 2 (b) に示す切断品 S 2 を得る。

(3) 図 2 (b) に示すように、回転式マイクロトム装置 (大和光機工業 (株) 製 R X - 8 6 0) を用いて、切断品 S 2 を位置 c 3 において樹脂進行方向 MD と平行に厚さ 3 0 μ m となるように切り出して、図 2 (c) に示す薄片状の測定試料 S 3 を得る。

(4) 図 2 (d) は、得られた薄片状の測定試料 S 3 を示す概略図であって、図 2 (d) の左側の図が図 2 (c) に対応する薄片状の測定試料 S 3 の側面図、図 2 (d) の右側の図が薄片状の測定試料 S 4 の正面図を示すものである。

3. 偏光顕微鏡観察

図 3 は、図 2 (d) の右側に示す薄片状の測定試料 S 3 の正面図を拡大した図である。上記測定試料 S 3 を偏光顕微鏡装置 ((株) N I K O N 製 E P C L I P S E L V - 1 0 0 N D A) で観察して、コア層 c と配向層 h 1

、 h_2 とを特定し、コア層の厚みを T_c 、配向層の厚みを T_{h1} 、 T_{h2} として、成型層の厚みに対する配向層の割合 F (%)を、下記式(6)により算出する。

$$F(\%) = ((T_{h1} + T_{h2}) / (T_{h1} + T_c + T_{h2})) \times 100 \quad (6)$$

なお、コア層の厚み T_c と、配向層の厚み T_{h1} 、 T_{h2} とは、任意の10箇所におけるコア層 c の厚みと、配向層 h_1 、 h_2 の厚みを測定したときの各算術平均値を採用する。

[0143] 本発明に係るオレフィン類重合体が結晶性高分子である場合、これを射出成形するために溶融した重合体を金型中に流入すると、重合体を高剪断応力下で金型内に流入し、冷却するために、得られる射出成型品の表面付近で配向結晶化が起こる。この射出成型品をマイクロトーム等により薄く切り取って断面を偏光顕微鏡下で観察すると、表面近傍に形成された複屈折度の高い配向層と内部のコア層とがくっきり分かれた状態で確認することができることから、上記コア層の厚み T_c 、配向層の厚み T_{h1} 、 T_{h2} を容易に特定することができる。

[0144] 本発明に係るオレフィン類重合体は、クロス分別クロマトグラフィーにより40～140℃の測定温度で測定したときに、測定対象となるオレフィン類重合体全量に対する120℃以上の測定温度で溶出するオレフィン類重合体の総量の割合が、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上であり、且つ、120℃以上の測定温度で溶出するオレフィン類重合体の総量中における100万以上の分子量を有するオレフィン類重合体の含有割合が、好ましくは2質量%以上であり、より好ましくは3質量%以上である。

[0145] 本発明に係るオレフィン類重合体は、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。

[0146] 本発明によれば、溶融流れ性に優れるとともに剛性の高く、且つ、低分子量の重合体が少ないオレフィン類重合体を提供することができる。

実施例

[0147] 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。

[0148] (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、フルオレン構造を有さない 1, 3-ジエーテル化合物である 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、及びコハク酸ジエステル化合物である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 500 mL のフラスコに、ジエトキシマグネシウム 20 g (174.8 ミリモル) 及びトルエン 110.0 mL を装入して、懸濁液を形成した。

(ii) 次いで、四塩化チタン 40.0 mL (365 ミリモル) を添加し、初期接触物含有液を得た。

(iii) 上記初期接触物含有液の昇温中にジイソプロピルコハク酸ジエチル 6.0 mL (22.4 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 105 mL で 4 回洗浄した。

(iv) 次に、上記第一の接触生成物に対し、四塩化チタン 60 mL (547 ミリモル) を加え、昇温中に 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 1.4 mL (5.6 ミリモル) を加え、さらに 115℃ に昇温して 60 分間反応させ、反応終了後、上澄み液を抜き出す操作を行い、反応生成物である第二の接触生成物を 90℃ のトルエン 105 mL で 2 回洗浄し、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 100 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、1,3-ジエーテルの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、3.2質量%、3.3質量%及び15.8質量%であった。また、1,3-ジエーテルの含有量及びコハク酸ジエステル化合物の合計含有量は19.1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0.92であった。また、1,3-ジエーテルの含有量／コハク酸ジエステル化合物の含有量で表される比が、モル比で0.25であった。また、固体触媒成分の水銀圧入法により測定される直径1 μm 以下の全細孔容量は0.4 cm^3/g であり、比表面積は330 m^2/g であった。

得られた固体触媒成分の特性を表1～表3に示す。

[0149] 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フルオレン構造を有さない1,3-ジエーテル化合物に相当する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の含有量及びコハク酸ジエステル化合物に相当するコハク酸ジイソプロピルの含有量や、物性については、下記方法により測定した。

[0150] <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。

[0151] <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：パックドカラム（ $\phi 2.6 \times 2.1 \text{ m}$, 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℃

[0152] 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1.32ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン（DIPDMSi）0.131ミリモル及び上記固体触媒成分をチタン原子換算で0.00264ミリモル装入することにより重合用触媒を形成した。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）、得られた重合体からなる射出成形板断面における配向層の割合、重合体の分子量分布（ M_w/M_n 及び M_z/M_w ）を以下の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0153] <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（7）により求めた。

$$\text{重合活性 (g/g-cat)} = \text{重合体の質量 (g)} / \text{固体触媒成分の質量 (g)} \quad (7)$$

[0154] <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。

[0155] <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、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、その溶液を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。

[0156] <重合体の曲げ弾性率（FM）>

日精樹脂工業（株）製NEX30113EGを用い、成形温度200℃、金型温度40℃の条件で作製した、厚さ4.0 mm、幅10.0 mm、長さ80 mmの射出成形試験片を用い、JIS K 7171に基づいて、測定雰囲気温度23℃で測定した。

[0157] <重合体からなる射出成形板断面における配向層の割合>

1. 成形品の形成

JIS K 7152-1及びJIS K 6921-2に準拠し、以下の条件でオレフィン類重合体の射出成型を行うことにより、図1に示す外観形状を有する成形品を得た。

装置 : NEX-111-3EG 日精樹脂工業（株）製
試験片の種類 : JIS K 7139記載の多目的試験片タイプA1
樹脂の熔融温度 : 200℃
金型温度 : 40℃
射出速度 : 180 mm/秒間
保圧 : 50 MPa-40秒間

2. 測定試料（偏光顕微鏡観察用薄片）の作成

（1）図1に示すように、得られた成形品のゲートGから樹脂進行方向MD長さ約2 cmの位置c1において樹脂進行方向MDに対して垂直な方向に切断することにより、図2（a）に示す切断品S1を得た。

(2) 図2(a)に示すように、(1)で得られた切断品S1の中央部(位置c2)において、樹脂進行方向MDと平行に切断して図2(b)に示す切断品S2を得た。

(3) 図2(b)に示すように、回転式マイクローム装置(大和光機工業(株)製RX-860)を用いて、切断品S2を位置c3において樹脂進行方向MDと平行に厚さ30 μ mとなるように切り出して、図2(c)に示す薄片状の測定試料S3を得た。

(4) 図2(d)は、得られた薄片状の測定試料S3を示す概略図であって、図2(d)の左側の図が図2(c)に対応する薄片状の測定試料S3の側面図、図2(d)の右側の図が薄片状の測定試料S4の正面図を示すものである。

3. 偏光顕微鏡観察

図3は、図2(d)の右図に示す薄片状の測定試料S3の正面図を拡大した図である。上記測定試料S3を偏光顕微鏡装置((株)NIKON製EPCCLIPSE LV-100NDA)で観察して、コア層cと配向層h1、h2とを特定し、コア層の厚みをTc、配向層の厚みをTh1、Th2として、成型層の厚みに対する配向層の割合F(%)は、下記式(6)により算出した。

$$F(\%) = ((Th1 + Th2) / (Th1 + Tc + Th2)) \times 100 \quad (6)$$

なお、コア層の厚みTcと、配向層の厚みTh1、Th2とは、測定試料S3の任意の10箇所におけるコア層cの厚みと、配向層h1、h2の厚みを測定したときの各算術平均値を採用した。

[0158] <高温下での重合体の溶出割合(CFC)>

高温下での重合体の分子量ごとの溶出量は、クロス分別クロマトグラフ(CFC)(Polymer Char社製)にて以下の条件で測定し、オレフィン類重合体全量に対する120℃以上で溶出するオレフィン類重合体の

総量の割合（重合体全量に対する120℃以上の測定温度でのo-ジクロロベンゼン不溶分量の割合）を求めるとともに、さらに120℃以上で溶出するオレフィン類重合体の総量の中で100万以上の分子量を有するオレフィン類重合体の含有割合を求めた。

溶媒：o-ジクロロベンゼン（ODCB）

カラム：Shodex GPC UT-806M

サンプル濃度：5 g/L-ODCB

サンプル量：0.5 mL

ポンプ流量：1.0 mL/min

結晶化速度：1.0℃（SEC）/min

測定温度範囲：40～140℃（SEC）

流量：1.0 mL/min

測定範囲：40℃～140℃

[0159] <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 と、Z平均分子量 M_z 及び質量平均分子量 M_w の比 M_z/M_w 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：1 g/liter-ODCB（50 mg/50 mL-ODCB）

注入量：0.5 mL

流量：1.0 mL/min

[0160]（実施例2～4及び比較例1～6）

表1に示す条件とすること以外は、実施例1と同様に行なった。その結果を表1～表3に示す。

[0161] [表1]

	第一工程			第二工程		使用成分比			
	TiCl ₄ /M (モル比)	コハク酸ジイソブ ル化合物使用量 (ミリモル) (S)	1,3-ジエーテル 化合物使用量 (ミリモル) (E1)	TiCl ₄ /M (モル比)	1,3-ジエーテル化 合物使用量 (ミリモル) (E2)	総TiCl ₄ /M (モル比) (T)	E/S (モル比)	E+S/M (モル比)	S/T (モル比)
実施例 1	2.1	22.4	5.6	3.1	0	5.2	0.3	0.16	0.025
実施例 2	2.1	22.4	0	3.1	5.6	5.2	0.3	0.16	0.025
実施例 3	2.1	24.2	5.6	3.1	0	5.2	0.2	0.17	0.027
実施例 4	2.1	22.4	0	3.1	11.2	5.2	0.5	0.19	0.025
比較例 1	2.1	24.5	0	3.1	0	5.2	0	0.14	0.027
比較例 2	2.1	28.1	0	3.1	0	5.2	0	0.16	0.031
比較例 3	2.1	–	24.0	3.1	0	5.2	–	0.14	–
比較例 4	2.1	11.2	0	3.1	11.2	5.2	1.0	0.13	0.012
比較例 5	2.1	17.1	0	3.1	5.6	5.2	0.3	0.13	0.019
比較例 6	3.1	17.1	0	3.1	8.4	6.2	0.5	0.15	0.019

[0162]

[表2]

	オレフィン類重合用固体触媒成分							
	チタン 含有量 (質量%) (T)	1,3-ジエーテル 化合物含有量 (質量%) (E)	コウ酸ジエステル 化合物含有量 (質量%) (S)	E+S (質量%)	E/S (モル比)	S/T (モル比)	細孔容量 ≦1μm (cm ³ /g)	比表面積 (m ² /g)
実施例 1	3.19	3.3	15.8	19.1	0.25	0.92	0.4	330
実施例 2	3.35	2.2	15.4	17.6	0.17	0.85	0.4	280
実施例 3	3.73	2.3	17.1	19.4	0.16	0.85	0.5	350
実施例 4	3.11	6.7	13.0	19.7	0.61	0.77	0.4	300
比較例 1	3.00	0.0	17.1	17.1	—	1.06	0.5	380
比較例 2	3.00	0.0	17.9	17.9	—	1.11	0.4	360
比較例 3	3.67	16.5	0.0	16.5	—	—	0.5	340
比較例 4	4.23	7.0	9.2	16.2	0.91	0.40	0.4	350
比較例 5	3.49	4.0	13.2	17.1	0.36	0.70	0.5	360
比較例 6	3.65	5.9	12.8	18.7	0.55	0.65	0.4	330

[0163]

[表3]

	プロピレン 重合活性 (g/g-cat)	MFR (g/10min)	曲げ弾性率 (MPa)	高温下での重合体の溶出割合 (OFC)		XS (質量%)	配向層割合 (%)	分子量分布	
				120℃以上 溶出割合 (質量%)	120℃以上で溶出かつ 分子量100万以上 (質量%)			Mw/Mn	Mz/Mw
実施例 1	47,600	130	2,120	29.8	3.3	1.8	24	8.4	5.4
実施例 2	51,900	110	2,120	31.8	3.1	2.2	30	9.2	5.5
実施例 3	62,800	94	2,110	30.3	2.9	1.7	24	6.8	4.8
実施例 4	45,700	91	1,900	28.3	2.2	1.2	29	7.0	5.2
比較例 1	55,000	68	2,130	32.3	3.5	2.4	27	11.0	6.6
比較例 2	48,800	69	2,180	37.1	3.8	2.7	27	11.0	6.1
比較例 3	56,600	200	1,730	16.7	0.7	1.1	12	4.1	3.0
比較例 4	56,500	140	1,790	20.0	1.3	1.6	12	5.2	3.3
比較例 5	57,300	86	1,740	29.0	2.4	1.5	24	6.6	4.5
比較例 6	57,300	120	1,760	24.8	2.1	1.5	22	5.2	3.8

産業上の利用可能性

[0164] 本発明によれば、フタル酸エステル以外の内部電子供与性化合物を含み、
溶融流れ性に優れるとともに剛性が高く、且つ、低分子量の重合体が少ない

重合体を製造し得るオレフィン類重合用固体触媒成分を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] マグネシウム、チタン、ハロゲン、フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物及びコハク酸ジエステル化合物を含み、
- 固形分換算したときに、全含有成分量中の前記フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物の含有量及び前記コハク酸ジエステル化合物の含有量の合計が13.0質量%以上であり、
- 全含有成分量中の前記チタンの含有モル量（T）に対する全含有成分量中の前記コハク酸ジエステル化合物の含有モル量（S）で表されるモル比（S／T）が、0.71～1.30であり、
- 全含有成分量中の前記コハク酸ジエステル化合物の含有モル量（S）に対する全含有成分量中の前記フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物の含有モル量（E）で表されるモル比（E／S）が、0.10～0.70であり、
- 水銀圧入法により測定される直径1 μm以下の全細孔容量が0.3～1.0 cm³/gであり、比表面積が200 m²/g以上であること、
- を特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。
- [請求項2] 前記フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル化合物が、下記一般式（1）；
- $$R^1-O-CH_2-CR^2R^3-CH_2-O-R^4 \quad (1)$$
- （式中、R²およびR³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または炭素数2～12のジアルキルアミノ基を示す。R²およびR³は、互いに同一であってもよいし異なってもよい。R²およびR³は、互いに結合して環を形成してもよい。R¹お

よび R^4 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または置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示す。 R^1 および R^4 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1, 3-ジエーテル化合物から選択される一種以上であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項3]

前記コハク酸ジエステル化合物が、下記一般式(2)；



(式中、 R^6 および R^7 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 および R^8 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択される一種以上であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項4]

ジアルコキシマグネシウム、チタンハロゲン化合物、フルオレン構造を有さない1, 3-ジエーテル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ることにより、請求項1～3いずれか1項に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分を製造する方法であって、

前記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、

前記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最初に接触させる際に、チタンハロゲン化合物の接触量を、前記ジアルコキシマグネシウム1.0モルに対して、1.5～10.0モルとし、

前記チタンハロゲン化合物の総使用量が、前記ジアルコキシマグネ

シウム 1.0 モルに対し、5.0～18.0 モルであり、

前記フルオレン構造を有さない 1, 3-ジエーテル化合物の使用モル量及び前記コハク酸ジエステル化合物の使用モル量の合計が、前記ジアルコキシマグネシウム 1.0 モルに対し、0.10～0.20 モルであり、

前記チタンハロゲン化合物の総使用モル量 (T) に対する前記コハク酸ジエステル化合物の使用モル量 (S) で表されるモル比 (S/T) が、0.020～0.040 であり、

前記コハク酸ジエステル化合物の使用モル量 (S) に対する前記フルオレン構造を有さない 1, 3-ジエーテル化合物の使用モル量 (E) で表されるモル比 (E/S) が、0.50 以下であること、

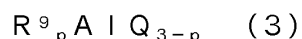
前記ジアルコキシマグネシウムが、平均粒子径 2 μm 未満の一次粒子の集合体である二次粒子により構成され、比表面積が 10 m^2/g 以上 50 m^2/g 未満であり、粒度分布指数 (SPAN) が 1.30 以下であること、

を特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法。

[請求項5]

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

(II) 下記一般式 (3) ;



(式中、 R° 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° が複数存在する場合、各 R° 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

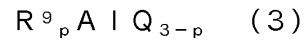
を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

[請求項6]

(I) 請求項 1～3 いずれか 1 項に記載の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° 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° が複数存在する場合、各 R° 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

を含むことを特徴とする請求項 5 記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項 7]

請求項 5 又は 6 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。