

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、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

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、熔融流れ性（メルトフローレート（MFR））が高く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] また、オレフィン類重合用固体触媒成分として、熔融流れ性（メルトフローレート（MFR））が0.5g/10分間～200.0g/10分間と流動性に優れるとともに、曲げ弾性率（FM）が2000MPa以上と高く剛性に優れたオレフィン類重合体を製造し得るものはこれまで知られていなかった。

[0010] さらに、例えばフタル酸エステル以外の内部電子供与性化合物としてシクロヘキセンジカルボン酸ジエステルを含有する固体触媒成分は、オレフィン重合に用いた場合に、得られる重合体の立体規則性がフタル酸エステルを用いた固体触媒成分と同等の水準に達する一方で、共重合時の共重合活性や得

られる共重合体のブロック率は高いレベルにあるとは言い難く、また、得られる共重合体にベトつきを生じて配管等に付着し易く、配管等における流動性に劣り、取り扱い難いという技術課題が存在していた。

[0011] このように、フタル酸エステル以外の内部電子供与性化合物を用いた場合に、得られる重合体の立体規則性および分子量分布の広さ、共重合活性ならびに得られる共重合体のブロック率や流動性（ベトつきにくさ）について実用上バランスよく実現し得る固体触媒成分は知られていなかった。

[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いオレフィン類重合体を簡便に製造することができ、さらに優れた共重合活性の下、実用上十分なブロック率や流動性（ベトつきにくさ）を有する共重合体を簡便に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とともに、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、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コハク酸ジエステル化合物の含有量が15.0質量%以上であるとともに、全含有成分量中の前記チタンの含有量（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量（S）で表される比（S/T）が、モル比で0.60～1.30であり、さらに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、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、
（i）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、
、

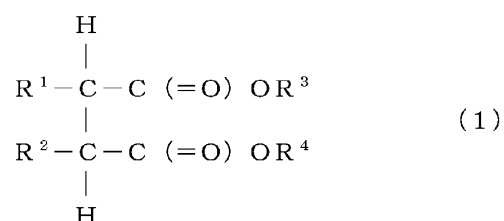
固形分換算したときに、全含有成分量中の前記コハク酸ジエステル化合物の含有量が15.0質量%以上であるとともに、

全含有成分量中の前記チタンの含有量（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量（S）で表される比（S／T）が、モル比で0.60～1.30であり、

さらに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、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。

（ii）前記コハク酸ジエステル化合物が、下記一般式（1）；

[化1]



（式中、R¹及びR²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、R³及びR⁴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（i）に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

（iii）ジアルコキシマグネシウム、チタンハロゲン化合物およ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、前記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、

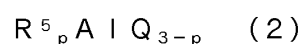
チタン化合物の総使用量が前記ジアルコキシマグネシウム 1 モルあたり 5.0 ～ 18.0 モルであり、

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、

(iv) (I) 上記 (i) 又は (ii) 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 (2) ;

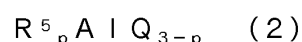


(式中、 R^5 は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、 Q は、水素原子あるいはハロゲンであり、 p は、 $0 < p \leq 3$ であり、 R^5 が複数存在する場合、各 R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合、各 Q は互いに同一であっても異なってもよい。) で表わされる有機アルミニウム化合物

を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒、

(v) (I) 上記 (i) 又は (ii) に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

(II) 下記一般式 (2) ;



(式中、 R^5 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^5 が複数存在する場合、各 R^5 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

を含む上記 (iv) に記載のオレフィン類重合用触媒、

(vi) 上記 (iv) 又は (v) 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、

(vii) (a) メルトフローレートが0.5 g / 10分間～200.0 g / 10分間であり、

(b) 曲げ弾性率が2,000 MPa以上である

ことを特徴とするオレフィン類重合体、

(viii) 前記オレフィン類重合体からなる射出成形板の断面における配向層の割合が、20%以上である上記(vii)に記載のオレフィン類重合体、

(ix) 前記オレフィン類重合体が、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20質量%以上であるとともに、

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3質量%以上であるプロピレン重合体からなる上記(vii)又は(viii)に記載のオレフィン類重合体、

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いオレフィン類重合体を簡便に製造することができ、さらに優れた共重合活性の下、実用上十分なブロック率や流動性（ベトつきにくさ）を有する共重合体を簡便に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とともに、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。

[図4]重合体流動性の測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] まず、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、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コハク酸ジエステル化合物の含有量が15.0質量%以上であるとともに、
- 全含有成分量中の前記チタンの含有量（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量（S）で表される比（S／T）が、モル比で0.60～1.30であり、
- さらに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、比表面積が200 m^2/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

一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 $100.0\mu\text{m}$ 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。

[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、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。

ジアルコキシマグネシウム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、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。

[0029] 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。

[0030] 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。

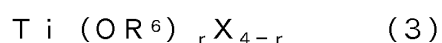
なお、ジアルコキシマグネシウムが液体である場合には、そのまま溶液状のジアルコキシマグネシウムとして用いてもよいし、ジアルコキシマグネシウムの可溶化能を有する溶媒にさらに溶解して溶液状のジアルコキシマグネシウムとして用いてもよい。

[0031] 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。

[0032] 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(3)



(式中、 R^6 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。

[0033] 上記一般式(3)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（３）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。

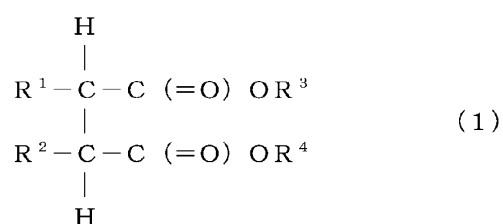
また、上記一般式（３）で表されるアルコキシチタンハライドとしては、メトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、プロポキシチタントリクロライド、*n*-ブトキシチタントリクロライド、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジプロポキシチタンジクロライド、ジ-*n*-ブトキシチタンジクロライド、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリプロポキシチタンクロライド、トリ-*n*-ブトキシチタンクロライド等から選ばれる一種以上が挙げられる。

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（１）；

[化2]



（式中、 R^1 及び R^2 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^3 及び R^4 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] 一般式(1)で表される化合物において、 R^1 及び R^2 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^1 又は R^2 が炭素数1～4のアルキル基である場合、具体的には、メチル基、エチル、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基を挙げることができる。

一般式(1)で表される化合物において、 R^3 及び R^4 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^3 及び R^4 が炭素数2～4の直鎖アルキル基又は分岐アルキル基である場合、具体的には、エチル、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基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(1)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；

コハク酸ジー n-ブチル、2，3-ジメチルコハク酸ジー n-ブチル、2，3-ジエチルコハク酸ジー n-ブチル、2，3-ジー n-プロピルコハク酸ジー n-ブチル、2，3-ジイソプロピルコハク酸ジー n-ブチル、2，3-ジー n-ブチルコハク酸ジー n-ブチル、2，3-ジイソブチルコハク酸ジー 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-ジー 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-ジー 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、コハク酸ジー n-プロピル、コハク酸ジー n-ブチル、コハク酸ジイソブチル、2，3-ジー 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-ジー n-プロピルコハク酸ジー n-プロピル、2，3-ジイソプロピルコハク酸ジー n-プロピル、2，3-ジー 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-ジー n-プロピルコハク酸ジー n-ブチル、2，3-ジイソプロピルコハク酸ジー n-ブチル、2，3-ジー 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、15.0質量%以上であり、17.0~25.0質量%であることが好ましく、20.0~23.0質量%で

あることがより好ましい。

- [0044] 本発明に係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、15.0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、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。
- [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は、15.0質量%以上であることが好ましく、17.0～30.0質量%であることがより好ましく、20.0～30.0質量%であることがさらに好ましい。
- [0046] 本発明に係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、全含有成分量中の前記チタンの含有量（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の含有量／上記チタンの含有量で表される比が、モル比で、0.60～1.30であり、0.60～1.10であることが好ましく、0.70～1.10であることがより好ましい。
- [0047] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、全含有成分量中の前記チタンの含有量（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の含有量／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、熔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することができ、さらに優れた共重合活性の下、実用上十分なブロック率や流動性（ベトつきにくさ）を有する共重合体をより簡便にかつ効果的に製造することができる。

[0048] 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中のコハク酸ジエステル化合物の含有量を15.0質量%以上とし、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、実用上有用な流動性を確保しつつ従来以上に剛性の高いオレフィン類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。

[0049] 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。

[0050] 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（ —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 cm²/s（2～10000センチストークス）、より好ましくは0.03～5.00 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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、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。

[0055] 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、1.0～6.0質量%含むものが好ましく、2.0～5.0質量%含むものがより好ましく、2.5～4.5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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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）法によつ

て測定した値を意味する。

- [0060] 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 $1\ \mu\text{m}$ 以下の全細孔容量が、 $0.3\sim 1.0\ \text{cm}^3/\text{g}$ であるものであり、 $0.3\sim 0.8\ \text{cm}^3/\text{g}$ であるものが好ましく、 $0.3\sim 0.6\ \text{cm}^3/\text{g}$ であるものがより好ましい。
- [0061] 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 $1\ \mu\text{m}$ 以下の全細孔容量が上記範囲内にあることから、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。
- [0062] 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。
- [0063] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、比表面積が、 $200\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $300\sim 500\ \text{m}^2/\text{g}$ 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。
- [0064] 本発明に係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。
- [0065] 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。
- [0066] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、後述する本発明に係る

オレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法により好適に製造することができる。

[0067] 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することができ、さらに優れた共重合活性の下、実用上十分なブロック率や流動性（ベトつきにくさ）を有する共重合体を簡便に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。

[0068] 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およ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、前記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 モルであることを特徴とするものである。

[0069] 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、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。

[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。

[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 ～ 12.0 モルであることがより好ましい。

[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、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。

[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 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。

[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 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担持させることができる。

[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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 本発明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詳述したとおりである。

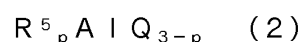
[0082] 本発明によれば、フタル酸エステル以外の内部電子供与性化合物を含み、溶融流れ性に優れるとともに剛性が高いオレフィン類重合体を簡便に製造することができ、さらに優れた共重合活性の下、実用上十分なブロック率や流動性（ベトつきにくさ）を有する共重合体を簡便に製造し得るオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法を提供することができる。

[0083] 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(2)；



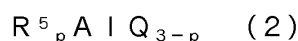
(式中、 R^5 は、炭素数1～6のアルキル基であり、 Q は、水素原子あるいはハロゲンであり、 p は、 $0 < p \leq 3$ であり、 R^5 が複数存在する場合、各 R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合、各 Q は互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされる有機アルミニウム化合物

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(2)；



(式中、 R^5 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

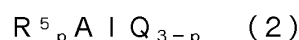
ゲン原子であり、 p は $0 < p \leq 3$ であって、 R^5 が複数存在する場合各 R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合各 Q は互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされる有機アルミニウム化合物、及び

(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。

[0084] 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。

[0085] 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(2)；

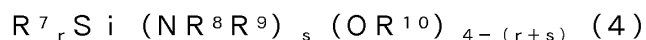


(式中、 R^5 は炭素数1～6のアルキル基であり、 Q は水素原子あるいはハロゲン原子であり、 p は $0 < p \leq 3$ であって、 R^5 が複数存在する場合各 R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合各 Q は互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされるものである。

[0086] 一般式(2)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。

[0087] このような(II)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。

[0088] 本発明のオレフィン類重合用触媒を構成する (III) 外部電子供与性化合物としては、例えば、下記一般式 (4)



(式中、 r は 0 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。) で表される化合物が挙げられる。

[0089] 上記一般式 (4) で表される化合物において、 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。

[0090] 上記一般式 (4) で表される化合物において、 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。

[0091] 上記一般式(4)で表される化合物において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、同一であっても異なってもよい。

[0092] 上記一般式(4)で表される化合物において、 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。

[0093] 上記一般式(4)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(4)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(4)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。

[0094] このような上記一般式(4)で表される化合物として、具体的には、フェニルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン、フェニルアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルキルアルコキシシラン、(アルキルアミノ)アルコキシシラン、アルキル(アルキルアミノ)アルコキシシラン、アルキル(アルキルアミノ)シラン、アルキルアミノシラン等から選ばれる一種以上の有機ケイ素化合物を挙げることができる。

[0095] 上記一般式(4)における s が0の化合物として、特に好ましくは、ジ- n -プロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ- n -ブチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ- t -ブチルジメトキシシラン、 t -ブチルメチルジメトキシシラン、 t -ブチルエチルジメトキシシラン、ジ- n -ブチルジエトキシシラン、 t -ブチルトリメトキシシラン、 t -ブチルトリエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメ

トキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルメチルジエトキシシラン、シクロペンチルエチルジエトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジエトキシシラン、3-メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、4-メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、3, 5-ジメチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシランから選ばれる一種以上の有機ケイ素化合物が挙げられる。

[0096] 上記一般式(4)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。

[0097] なお、上記一般式(4)で表される化合物は、二種以上組み合わせて用い

てもよい。

[0098] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、(I) 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、(II) 一般式(2)で表わされる有機アルミニウム化合物及び(III) 外部電子供与性化合物を含むもの、すなわちこれ等の接触物である。

本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、(I) 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、(II) 一般式(2)で表わされる有機アルミニウム化合物及び(III) 外部電子供与性化合物をオレフィン類不存在下で接触させることにより調製してなるものであってもよいし、以下に記述するように、オレフィン類存在下で(重合系内で)接触させてなるものであってもよい。

[0099] 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。

[0100] 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、熔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することができ、さらに優れた共重合活性の下、実用上十分なブロック率や流動性(ベトつきにくさ)を有する共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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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、本発明の效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。

[0104] 上記オレフィン類重合用触媒を構成する各成分の接触順序は任意であるが、重合系内にまず上記（II）有機アルミニウム化合物を装入し、次いで上記（III）外部電子供与性化合物を装入、接触させた後、上述した（I）オレフィン類重合用固体触媒成分を装入、接触させることが望ましい。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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°C 以下が好ましく、 100°C 以下がより好ましく、 $65^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましく、 $75\sim 80^{\circ}\text{C}$ が一層好ましく、重合圧力は、 10 MPa 以下が好ましく、 6 MPa 以下がより好ましく、 5 MPa 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。

[0113] 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。

[0114] 本発明によれば、熔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することができ、さらに優れた共重合活性の下、実用上十分なブロック率や流動性（べたつきにくさ）を有する共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。

[0115] 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 $0.5\text{ g}/10\text{ 分間}\sim 200.0\text{ g}/10\text{ 分間}$

であり、

(b) 曲げ弾性率が2,000MPa以上である

ことを特徴とするものである。

[0116] 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、0.5g/10分間~200.0g/10分間である。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 本発明に係るオレフィン類重合体は、曲げ弾性率(FM)が、2,000MPa以上であるものであり、2,000~2,500MPaであるものが好ましく、2,100~2,400MPaであるものがより好ましい。

[0120] 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、優れた剛性を容易に発揮することができる。

[0121] 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4.0mm、幅10.0mm、長さ80.0mm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℃で測定される値を意味する(単位はMPa)。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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

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る。

装置 : NEX-III-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 : 180mm/秒間

保圧 : 50MPa-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2cm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を得る。

(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を得る。

(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を得る。

(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)の右側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 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(%)を、下記式(5)により算出する。

$$F(\%) = \{ (Th1 + Th2) / (Th1 + Tc + Th2) \} \times 100$$

(5)

なお、コア層の厚みTcと、配向層の厚みTh1、Th2とは、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する。

[0126] 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Tc、配向層の厚みTh1、Th2を容易に特定することができる。

[0127] 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20質量%以上であるとともに、

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3質量%以上である

プロピレン重合体からなるものが好ましい。

- [0128] 上記クロス分別クロマトグラフィーで測定したときにおける、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は、20～60質量%が好ましく、25～50質量%がより好ましい。

上記クロス分別クロマトグラフィーで測定したときにおける、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は、3～10質量%が好ましく、3～6質量%がより好ましい。

また、上記プロピレン重合体は、プロピレンの単独重合体であってもよいし、プロピレンと他のモノマーとの共重合体であってもよい。

- [0129] プロピレン重合体の結晶性解析として、重合体の溶出温度に対する溶出量との関係を求めると、120℃以上（120℃～140℃）の測定温度において溶出量の選択的な上昇が確認される（ピークが検出される）。上記120℃以上の温度で溶出するプロピレン重合体は120℃未満の温度で溶出する重合体に比較して高アイソタクティックな重合体であると考えられ、プロピレン重合体の立体規則性ととも機械物性（特に剛性）に影響すると考えられる。

- [0130] 本発明に係るオレフィン類重合体が、クロス分別クロマトグラフィーで測定したときにおける、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や、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上記規定を満たすことにより、高立体規則性を有するとともに、高分子鎖が十分に存在することにより結晶性に優れ、剛性を向上させたプロピレン重合体を提供することができる。

[0131] なお、本出願書類において、クロス分別クロマトグラフィーによる測定条件は、以下のとおりである。

<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℃

[0132] 本発明に係るオレフィン類重合体は、質量平均分子量 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、5.0~20.0であるものが好ましく、6.0~15.0であるものがより好ましく、7.0~13.0であるものがさらに好ましい。

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、 $3.0 \sim 20.0$ であるものが好ましく、 $3.0 \sim 15.0$ であるものがより好ましく、 $3.5 \sim 13.0$ であるものがさらに好ましい。

[0133] 本発明に係るオレフィン類重合体は、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。

[0134] なお、本出願書類において、オレフィン類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 、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°C (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

[0135] 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。

[0136] 本発明によれば、溶融流れ性に優れるとともに剛性の高いオレフィン類重合体を提供することができる。

実施例

[0137] 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。

[0138] (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ジイソプロピルコハク酸ジエチル(コハク酸)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、ジエトキシマグネシウム20g(174.8ミリモル)及びトルエン110.0mLを装入して、懸濁液を形成した。

(ii) 次に、四塩化チタン40.0mL(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を昇温し、昇温途中の90℃でジイソプロピルコハク酸ジエチル6.0mL(22.3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105mL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60mL(547ミリモル)を加えて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105mLで2回洗浄し、最終接触生成物を得た。

次に、得られた最終接触生成物に対し、40℃のn-ヘプタン100mL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、4.2質量%及び19.0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0.84であった。

得られた固体触媒成分の特性を表1に示す。

[0139] 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。

[0140] <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。

[0141] <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（ $\phi 2.6 \times 2.1 \text{ m}$, Silicone SE-30 10%, Chromosorb WAW DMCS 80/100、ジーエルサイエンス（株）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 $40 \text{ mL}/\text{分}$
- ・ 測定温度：気化室 280°C 、カラム 225°C 、検出器 280°C

[0142] <固体触媒成分における直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の全細孔容量>

固体触媒成分における直径 $1 \mu\text{m}$ 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、水銀圧入法により求めた。

[0143] <固体触媒成分の比表面積>

固体触媒成分の比表面積は、比表面積測定機（QUANTA CHROME 社製 QUANTA SORB QS-17）を用い、サンプルセルに $0.05 \sim 0.10 \text{ g}$ 充填した試料を自動測定することにより求めた。

[0144] 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°C で5分間予備重合を行なった後に昇温し、 70°C 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）、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 ）、高温下での重合体の溶出割合（CFC）を以下の方法で測定した。結果を表 2 に示す。

[0145] <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（6）により求めた。

$$\text{重合活性 (g/g-cat)} = \text{重合体の質量 (g)} / \text{固体触媒成分の質量 (g)} \quad (6)$$

[0146] <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。

[0147] <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、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。

[0148] <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。

[0149] <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-III-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 μm 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 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(5)により算出した。

$$F(\%) = \{ (Th1 + Th2) / (Th1 + Tc + Th2) \} \times 100$$

(5)

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。

[0150] <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

[0151] <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、120℃以上溶出割合（質量％））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（120℃以上で溶出かつ分子量100万以上（質量％））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℃

[0152]（実施例2）

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」（iii）において、100℃に昇温して同温度で90分間保持することに代えて110℃に昇温して同温度で90分間保持することに変更した以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。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、4.4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0.73であった。

得られた固体触媒成分の特性を表1に示す。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、重合体の熔融流れ性（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（F M）、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 ）、高温下での重合体の溶出割合（C F C）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] （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、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（コハク酸）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を昇温し、昇温途中の 90℃ でジイソプロピルコハク酸ジエチル 6.0 mL（22.3 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、トルエン 100 mL 及び四塩化チタン 20 mL（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 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、4.3 質量% 及び 19.7 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0.85であった。

得られた固体触媒成分の特性を表1に示す。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性（メルトフローレート（MFR））、重合体の曲げ弾性率（FM）、得られた重合体の分子量分布（ M_w/M_n 及び M_z/M_w ）、高温下での重合体の溶出割合（CFC）を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0154]（実施例4）

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ジイソプロピルコハク酸ジエチル（コハク酸）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°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°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100mL及び四塩化チタン20mL（182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℃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、3.2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。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性（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 ）、高温下での重合体の溶出割合（CFC）を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0155]（実施例5）

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ジイソプロピルコハク酸ジエチル（コハク酸）と、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（EEECA）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90.0mL（821ミリモル）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℃にジイソプロピルコハク酸ジエチル6.02mL(22.4ミリモル)を加え昇温し、昇温途中の80℃で(2-エトキシエチル)エチルカーボネート2.48mL(15.4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60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の接触生成物を得た。次いで、該最終の接触生成物に対し、40℃のn-ヘプタン150mLで6回洗浄し、固液を分離して固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量、コハク酸ジエステル化合物及び(2-エトキシエチル)エチルカーボネート化合物の含有量を測定したところ、それぞれ、3.2質量%、15.0質量%及び3.3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0.86であった。得られた固体触媒成分の特性を表1に示す。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性(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)、得られた重合体の分子量分布(Mw/Mn及びMz/Mw)を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0156] (実施例6)

実施例5の「1. 固体触媒成分の合成」(iv)において、トルエン80mLから100mLに変更し、四塩化チタン40mL(365ミリモル)から20mL(182ミリモル)に変更した以外は、実施例2と同様にして固体

触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量、コハク酸ジエステル化合物及び（２－エトキシエチル）エチルカーボネート化合物の含有量を測定したところ、それぞれ、３．２質量％及び１５．２質量％及び３．４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０．８９であった。得られた固体触媒成分の特性を表１に示す。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例１の「２．重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。このときの固体触媒成分１ｇ当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性（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）、得られた重合体の分子量分布（ M_w/M_n 及び M_z/M_w ）を実施例１と同様の方法で測定した。結果を表２に示す。

[0157]（実施例７）

実施例４の「１．固体触媒成分の合成」（ii）において、ジイソプロピルコハク酸ジエチル３．０ｍＬ（１１．２ミリモル）から３．６ｍＬ（１３．４ミリモル）に変更し、（iii）において、ジイソプロピルコハク酸ジエチル３．０ｍＬ（１１．２ミリモル）から３．６ｍＬ（１３．４ミリモル）に変更した以外は、実施例１と同様にして固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、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、３．５質量％及び２１．６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１．１５であった。得られた固体触媒成分の特性を表１に示す。

次いで、実施例１の「２．重合触媒の形成及び重合」において、上記固体触媒成分を用い、水素ガス６．０リットルから水素ガス６．５リットルに変更した以外は同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分１ｇ当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性（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)、高温下での重合体の溶出割合 (CFC) を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 2 に示す。

[0158] (実施例 8)

実施例 4 で得られた固体触媒成分を用い、実施例 4 の「2. 重合触媒の形成及び重合」におけるジイソプロピルジメトキシシラン (DIPDMSi) をジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) に変更し、更に水素ガス 6.0 リットルを水素ガス 4.0 リットルに変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性 (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 及び M_z/M_w) を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 2 に示す。

[0159] (実施例 9)

実施例 4 で得られた固体触媒成分を用い、実施例 1 の「2. 重合触媒の形成及び重合」における水素ガス 6.0 リットルを水素ガス 9.0 リットルに変更した以外は、実施例 4 と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性 (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 及び M_z/M_w)、高温下での重合体の溶出割合 (CFC) を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 2 に示す。

[0160] (比較例 1)

実施例 4 の「1. 固体触媒成分の合成」(ii)において、ジイソプロピルコハク酸ジエチル 3.0 mL (11.2 ミリモル) から 2.0 mL (7.4

ミリモル)に変更し、実施例4 (iii)において、ジイソプロピルコハク酸ジエチル3.0 mL (11.2ミリモル)から2.0 mL (7.4ミリモル)に変更した以外は、実施例4と同様にして固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量及び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、5.4質量%及び15.6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0.54であった。得られた固体触媒成分の特性を表1に示す。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分1 g当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性(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)、高温下での重合体の溶出割合(CFC)を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0161] (比較例2)

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ジイソプロピルコハク酸ジエチル(コハク酸)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20 g (174.8ミリモル)、トルエン60 mL及び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、 100°C 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回洗浄した。

(iv) 次に、上記第一の接触生成物に対し、トルエン100 mL及び四塩化チタン40.0 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°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、2.4質量%及び14.6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1.11であった。

得られた固体触媒成分の特性を表1に示す。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分1 g当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性(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)、高温下での重合体の溶出割合(CFC)を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0162] (比較例3)

実施例5の「1. 固体触媒成分の合成」(i)において、四塩化チタン90 mL (821ミリモル)を四塩化チタン40 mL (365ミリモル)とトルエン50.0 mLに変更し、さらに(iii)のジイソプロピルコハク酸ジエチルを6.02 mL (22.4ミリモル)から3.15 mL (11.7ミリモル)に変更した以外は、実施例5と同様にして固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量、コハク酸ジエステル化合物及びカーボネート化合物の含有量を測定したところ、それぞれ、2.

5質量%、7.6質量%及び4.3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0.57であった。得られた固体触媒成分の特性を表1に示す。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性（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 及び M_z/M_w ）、高温下での重合体の溶出割合（CFC）を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0163]（比較例4）

1. 固体触媒成分の合成

攪拌機を具備し、窒素ガスで置換された容量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回洗浄した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量の含有量を測定したところ1.92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0.00であった。得られた固体

触媒成分の特性を表 1 に示す。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例 1 の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性（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 ）、高温下での重合体の溶出割合（CFC）を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 2 に示す。

[0164]（比較例 5）

1. 固体触媒成分の合成

攪拌機を具備し、窒素ガスで置換された容量 300 mL の丸底フラスコに、 $MgCl_2 \cdot 3H_2O$ を 7.8 g (33.3 ミリモル)、n-デカン 50 mL を装入した後、室温下で攪拌した。次いで、攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された容量 500 mL の丸底フラスコに、四塩化チタン 100 mL (0.91 ミリモル) を装入し、 $-15^\circ C$ まで冷却した。この四塩化チタン中に、 $MgCl_2 \cdot 3H_2O$ と n-デカンの混濁液を 1 時間かけて滴下した。

次に攪拌しながら昇温し、昇温途中の $60^\circ C$ でジイソプロピルコハク酸ジエチル 1.1 mL (4.3 ミリモル) を加え、さらに昇温して $110^\circ C$ 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 $100^\circ C$ のトルエン 100 mL で 4 回洗浄した。

次いで、トルエン 100 mL と四塩化チタン 20 mL (0.18 モル) を加え、攪拌しながら $100^\circ C$ に昇温し、 $100^\circ C$ で 15 分反応させた後、上澄み液を抜き出し、同様の操作を 3 回行った後、生成物を $40^\circ C$ の n-ヘプタン 100 mL で 7 回洗浄して固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量及びコハク酸ジエステル化合物の含有量を測定したところ、3.47 質量%及び 6.6 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0.35であった。得られた固体触媒成分の特性を表1に示す。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成及び重合」と同様の方法で重合触媒の形成及び重合を行った。

このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、重合体の溶融流れ性（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 ）、高温下での重合体の溶出割合（CFC）を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0165]（比較例6）

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回洗浄して固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量及び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、3.3質量%及び20.6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1.17であった。また、得られた固体触媒成分において、直径1 μm 以下の細孔容量は0.0 cm^3 、比表面積は310 m^2/g であった。

[0166]

[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*含有量 (質量%)	コハク酸ジエステル 化合物含有量／チタン含有量 (mol／mol)	直径 1μm以下の 細孔容量 (cm ³ ／g)	比表面積 (m ² ／g)
実施例 1	4.2	19.0	0.0	0.84	0.4	360
実施例 2	4.4	17.4	0.0	0.73	0.5	380
実施例 3	4.3	19.7	0.0	0.85	0.4	330
実施例 4	3.2	17.4	0.0	1.01	0.4	320
実施例 5	3.2	15.0	3.3	0.86	0.5	400
実施例 6	3.2	15.2	3.4	0.89	0.4	440
実施例 7	3.5	21.6	0.0	1.15	0.5	380
実施例 8	3.2	17.4	0.0	1.01	0.4	320
実施例 9	3.2	17.4	0.0	1.01	0.4	320
比較例 1	5.4	15.6	0.0	0.54	0.4	370
比較例 2	2.4	14.6	0.0	1.11	0.5	400
比較例 3	2.5	7.6	4.3	0.57	0.5	470
比較例 4	1.9	0.0	0.0	—	0.5	320
比較例 5	3.5	6.6	0.0	0.35	0.6	158
比較例 6	3.3	20.6	0.0	1.17	0.0	310

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

[0167]

[表2]

	プロピレン 重合活性 (g/g-cat)	重合体特性							分子量分布	
		MFR (g/10min)	曲げ弾性率 (MPa)	XS (質量%)	高温下での重合体の溶出割合(CFC)		配向層 割合 (%)			
					120°C以上 溶出割合 (質量%)	120°C以上で溶出かつ 分子量 100 万以上 (質量%)		Mw/Mn	Mz/Mw	
実施例 1	61,000	100	2180	2.42	32.3	3.5	29	8.7	4.8	
実施例 2	59,700	110	2120	2.36	32.3	3.4	30	7.2	4.5	
実施例 3	67,400	110	2140	—	32.2	3.3	—	7.5	4.8	
実施例 4	52,400	72	2150	2.18	33.2	3.7	31	8.3	6.7	
実施例 5	43,600	100	—	2.45	—	—	—	7.7	4.4	
実施例 6	44,800	92	—	2.40	—	—	—	7.0	3.9	
実施例 7	56,200	82	2180	2.07	32.2	3.7	26	7.4	4.5	
実施例 8	47,700	15	2320	1.70	—	—	—	12.4	5.9	
実施例 9	45,300	190	2020	2.90	25.2	2.5	—	9.5	12.2	
比較例 1	58,800	119	1640	2.61	24.7	2.7	12	5.9	3.6	
比較例 2	23,300	110	1980	2.30	33.5	3.4	—	—	—	
比較例 3	60,000	95	1867	2.47	34.6	2.9	—	7.7	4.2	
比較例 4	79,300	90	1720	1.12	40.6	2.7	12	6.4	3.3	
比較例 5	23,800	340	1560	6.40	19.22	2.0	17	6.9	4.4	

[0168] (実施例 10)

＜エチレンー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、ジイソプロピルジメトキシシラン 0.24 ミリモルおよび実施例 1 で得た固体触媒成分をチタン原子換算で 0.0034 ミリモル装入し、エチレンープロピレン共重合触媒を調製した。

[0169] ＜エチレンープロピレン共重合＞

上記で調製したエチレンー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) および水素ガス 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) を算出した。

重合性能及びポリマー物性 (細孔容積) の評価用として、生成した一部のポリマーを分取した。

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、1.2 MPa、70℃、60 分間の条件で反応させることにより、エチレンープロピレン共重合体を得た。

得られたエチレンープロピレン共重合体において、共重合 (ICP) 活性 (g/g-cat)、重合体の溶融流れ性 (MFR、g/10 分間)、ブロック率 (質量%)、EPR 含有率 (質量%) を、以下の方法により測定した。

[0170] <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 (7) により算出した。

共重合 (ICP) 活性 (g/g-cat) = $\{ (I(g) - G(g)) / \text{オレフィン類重合用触媒に含まれる固体触媒成分の質量 (g)} \} / \text{反応時間 (時間)}$ (7)

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。

[0171] <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。

[0172] <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 (8) により算出した。

ブロック率 (質量%) = $\{ (I(g) - G(g)) / (I(g) - F(g)) \} \times 100$ (8)

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。

[0173] <EPR含有率>

攪拌機およ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（9）により、共重合体中のエチレンープロピレンゴム成分（EPR）含有率を算出した。

$$\text{EPR 含有率 (質量\%)} = [C (g) / \{B (g) + C (g)\}] \times 100 \quad (9)$$

結果を表3に示す。

[0174]（比較例7）

＜エチレンープロピレン共重合触媒の調製＞

比較例6で得られた固体触媒成分を使用した以外は、実施例10と同様にして、エチレンープロピレン共重合触媒の調製及び共重合反応を行った。このときのエチレンープロピレンブロック共重合活性、ブロック率、EPR含有率を実施例10と同様の方法で測定した。結果を表3に示す。

[0175]（比較例8）

＜エチレンープロピレン共重合触媒の調製＞

比較例5で得た固体触媒成分を使用した以外は、実施例10と同様にして、エチレンープロピレン共重合触媒の調製及び共重合反応を行った。このときのエチレンープロピレンブロック共重合活性、ブロック率、EPR含有率を実施例10と同様の方法で測定した。結果を表3に示す。

[0176] [表3]

	重合結果 (Homo 段)		共重合結果 ICP			
	重合活性	MFR	共重合活性	MFR	ブロック率	EPR 含有率
	(g/g-cat.)	(g/10 分間)	(g/g-cat.)	(g/10 分間)	(質量%)	(質量%)
実施例 10	35,600	38	8,600	11	19.4	19.3
比較例 7	35,100	42	4,900	18	12.2	15.0
比較例 8	19,800	130	1,800	53	8.3	11.4

[0177]（実施例11）

＜エチレンープロピレン共重合＞

実施例4で得た固体触媒成分を使用し、1段目のプロピレンホモ重合反応

の時間を45分から30分間に変更した以外は、実施例10と同様にして共重合反応を行った。このとき、エチレン-プロピレンブロック共重合活性と、得られた共重合体のMFR、ブロック率、EPR含有率を実施例10と同様の方法で測定した。また、以下に示す方法によりエチレン-プロピレンブロック共重合体の流動性を測定した。結果を表4に示す。

[0178] <エチレン-プロピレンブロック共重合体の流動性>

図4に示すように、出口位置にダンパー2を介設した漏斗1（上部口径；91mm、ダンパー位置口径；8mm、傾斜角；20°、ダンパー位置までの高さ；114mm）を上部にセットし、前記ダンパー2の下部に38mmの間隔を置いて容器状の受器3（内径；40mm、高さ；81mm）を設置した装置を用い、先ず上部の漏斗1に重合体50gを投入後、室温（20℃）下において、ダンパー2を開口して重合体を受器3に落下させ、全ての重合体が落下する時間を計測した。重合体には、恒温器にて95℃で1時間加熱後、室温下で45分間冷却したものを使用した。

上記操作により計測した、エチレン-プロピレンブロック共重合体50gの落下時間T1（秒間）から、下記式（10）により1秒あたりの重合体落下量（g/秒間）を算出し、重合体流動性の評価指標とした。

$$\text{重合体流動性（1秒あたりの重合体落下量（g/秒間））} = 50 \div T1 \quad (10)$$

結果を表4に示す。

[0179] （比較例9）

<エチレン-プロピレン共重合触媒の調製>

比較例6で得られた触媒成分を使用した以外は、実施例11と同様にして、エチレン-プロピレン共重合触媒の調製及び共重合反応を行った。このときのエチレン-プロピレンブロック共重合活性、ブロック率、EPR含有率及び重合体流動性を実施例11と同様の方法で測定した。結果を表4に示す。

[0180]

[表4]

	重合結果 (Homo 段)		共重合結果 ICP				
	重合活性 (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%)	重合体 流動性 (g/秒間)
実施例 11	26,100	29	5,900	10	18.4	19.7	12.6
比較例 9	28,500	—	5,600	—	16.3	19.5	2.8

[0181] 表 1～表 4 より、実施例 1～実施例 10 で用いた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、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の含有量が 15.0 質量%以上であり、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 0.60～1.30 であり、さらに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、比表面積が 200 m^2/g 以上であることから、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簡便に製造することができ、さらに優れた共重合活性の下、実用上十分なブロック率および流動性を有する共重合体を簡便に製造し得ることが分かる。

[0182] 一方、表 1～表 2 より、比較例 1～比較例 5 で用いた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の含有量／チタンの含有量で表される比が、モル比で 0.60 未満であったり（比較例 1、比較例 3～比較例 5）、コハク酸ジエステル化合物の含有量が 15.0 質量%未満であることから（比較例 2～比較例 5）、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曲げ弾性率（FM）が 2,000 MPa 未満であったり（比較例 1～比較例 4）、高温下での重合体の溶出割合が低く（比較例 5）、剛性に劣るものであることが分かる。

また、表 1、表 3 および表 4 より、比較例 7 および比較例 9 で用いたオレフィン類重合用固体触媒成分は、（比較例 6 で得られた）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 0.0 cm^3/g である（0.3～1.0 cm^3/g の範囲外である）ものであり、比較例 8 で用いたオレフィン

類重合用固体触媒成分は、上記比較例5で得られたものであることから、共重合活性が低く、得られた共重合体のブロック率やEPR含有率に劣るものであったり（比較例7、比較例8）、得られた共重合体の流動性に劣る（比較例9）ものであることが分かる。

産業上の利用可能性

[0183] 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することができ、さらに優れた共重合活性の下、実用上十分なブロック率や流動性（ベトつきにくさ）を有する共重合体を簡便に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とともに、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を提供することができる。

符号の説明

- [0184] 1 漏斗
2 ダンパー
3 受器

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、

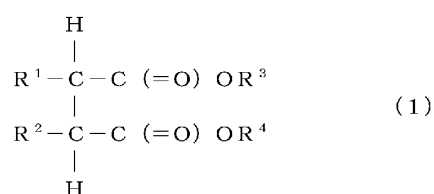
固形分換算したときに、全含有成分量中の前記コハク酸ジエステル化合物の含有量が15.0質量%以上であるとともに、

全含有成分量中の前記チタンの含有量（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量（S）で表される比（S／T）が、モル比で0.60～1.30であり、

さらに水銀圧入法により測定される直径1μm以下の全細孔容量が0.3～1.0cm³/gで、比表面積が200m²/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〕 前記コハク酸ジエステル化合物が、下記一般式（1）；

〔化1〕



（式中、R¹及びR²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、R³及びR⁴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固体触媒成分。

〔請求項3〕 ジアルコキシマグネシウム、チタンハロゲン化合物およ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、前記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、

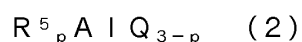
チタン化合物の総使用量が前記ジアルコキシマグネシウム 1 モルあたり 5.0 ～ 18.0 モルであり、

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4]

(I) 請求項 1 又は請求項 2 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 (2) ;

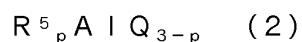


(式中、 R^5 は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、 Q は、水素原子あるいはハロゲンであり、 p は、 $0 < p \leq 3$ であり、 R^5 が複数存在する場合、各 R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、 Q が複数存在する場合、各 Q は互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされる有機アルミニウム化合物を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

[請求項5]

(I) 請求項 1 又は請求項 2 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

(II) 下記一般式 (2) ;



(式中、 R^5 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^5 が複数存在する場合、各 R^5 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

を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

[請求項6] 請求項4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] 請求項5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8] (a) メルトフローレートが0.5 g / 10分間～200.0 g / 10分間であり、
(b) 曲げ弾性率が2,000 MPa以上であることを特徴とするオレフィン類重合体。

[請求項9] 前記オレフィン類重合体からなる射出成形板の断面における配向層の割合が、20%以上である請求項8に記載のオレフィン類重合体。

[請求項10] 前記オレフィン類重合体が、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20質量%以上であるとともに、
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3質量%以上であるプロピレン重合体からなる請求項8又は請求項9に記載のオレフィン類重合体。