

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年7月23日(23.07.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/107708 A1

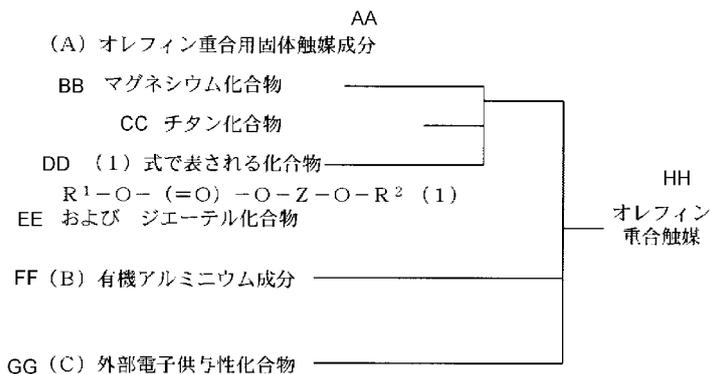
- (51) 国際特許分類:
C08F 4/654 (2006.01) C08F 297/08 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070450
- (22) 国際出願日: 2014年8月4日(04.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-007722 2014年1月20日(20.01.2014) JP
- (71) 出願人: 東邦チタニウム株式会社(TOHO TITANIUM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 菅野 利彦(SUGANO Toshihiko); 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP). 魚住 俊也(UOZUMI Toshiya); 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP). 保坂 元基(HOSAKA Motoki); 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 赤塚 賢次, 外(AKATSUKA Kenji et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田2-3-6 楓ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SOLID CATALYST COMPONENT FOR USE IN POLYMERIZATION OF OLEFINS, METHOD FOR PRODUCING SAME, CATALYST FOR USE IN POLYMERIZATION OF OLEFINS, AND METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン類重合用固体触媒成分、その製造方法、オレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法

[図1]



- AA Solid catalyst component for use in polymerization of olefins
- BB Magnesium compound
- CC Titanium compound
- DD Compound represented by formula
- EE And diether compound
- FF Organic aluminum component
- GG External electron-donating compound
- HH Olefin polymerization catalyst

(57) Abstract: The homo-polymerization of propylene is carried out in the presence of a catalyst comprising a solid catalyst component (I), wherein the solid catalyst component (I) comprises titanium, magnesium, a halogen, a carbonate compound represented by the formula: R¹-O-C(=O)-O-Z-O-R² (1) (wherein R¹ and R² independently represent a hydrocarbon group or a substituted hydrocarbon group each having 1 to 24 carbon atoms or a group containing a hetero atom and may be the same as or different from each other; and Z represents a bondable group that can be bonded through a carbon atom or a carbon chain) and a diether compound. In this case, the catalyst can exhibit high stereoregularity and highly active catalytic performance, has good hydrogen responsiveness, and exhibits excellent polymerization behavior in random copolymerization or block copolymerization.

(57) 要約: (I) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び次式: R¹-O-C(=O)-O-Z-O-R² (1) (式中、R¹およびR²は、炭素数1~24の炭化水素基若しくは置換炭化水素基またはヘテロ原子含有基を示し、互いに同一であっても異なってもよく、Z

は炭素原子又は炭素鎖を介して結合する結合性基を示す。)で表されるカーボネート化合物およびジエーテル化合物を含有する固体触媒成分を含む触媒の存在下にプロピレンのホモ重合を行えば、高立体規則性で高活性な触媒性能を示し、水素応答性が良好であり、さらにランダム共重合やブロック共重合においても優れた重合挙動を示す。



WO 2015/107708 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

オレフィン類重合用固体触媒成分、その製造方法、オレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フタル酸エステルの代替となる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、その製造方法、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に関する。

背景技術

[0002] オレフィン類重合用触媒の構成成分として、マグネシウム、チタン、フタル酸エステルなどの電子供与性化合物およびハロゲン原子を必須成分として含有する固体触媒成分が知られており、上記固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物および有機ケイ素化合物とから成るオレフィン類重合用触媒が数多く提案されている。

[0003] また、フタル酸エステルの代替としてジエーテル化合物やカーボネートエーテル化合物など様々な電子供与性基を有する化合物が提案されている。ジエーテル化合物は、立体規則性が適度に高い高活性な触媒を与え、共重合性や水素応答性も良好であるが、得られるポリマーの分子量分布は狭く、また、ICP重合ではブロック率が低い。一方、カーボネートエーテル化合物は、立体規則性が高く、ICP重合では高いブロック率を発現するが、ジエーテル化合物と比較して活性や共重合性、水素応答性が劣る。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-214556号公報

特許文献2：特開平8-67710号公報

特許文献3：特開平8-3215号公報

特許文献4：特開2004-315742号公報

特許文献5：特開2005-48045号公報

特許文献6：特開平6-228223号公報

特許文献7：特開平9-87329号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

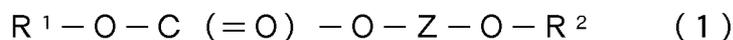
[0005] しかしながら、従来の触媒は、諸性能が改良されてはいるものの、プロピレンのホモ重合において、高立体規則性で高活性な触媒性能を示し、水素応答性が良好で、成型加工性に優れた適度な分子量分布を有し、さらにランダム共重合やブロック共重合においても優れた重合挙動を示す触媒は、未だなく、更なる改良技術の開発が強く望まれている。

[0006] 従って、本発明の目的は、プロピレンのホモ重合において高い重合活性および高立体規則性を示し、かつ水素応答性が良好で、さらにランダム共重合やブロック共重合においても優れた重合挙動を示す高性能な固体触媒成分及び触媒を提供することにある。また、本発明の目的は、エチレン-プロピレンラバー等のゴム含有量が高く、優れた剛性と高い耐衝撃性のバランスを有するプロピレン系ブロック共重合体を製造することができる、高性能な固体触媒成分及び触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] かかる実情において、本発明者等は鋭意検討を行った結果、マグネシウム、チタン、ハロゲン、エーテル基とカーボネート基を有する化合物、および2つ以上のエーテル基を有するエーテル化合物を含有する固体触媒成分、ならびにその固体触媒成分を含む触媒が、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

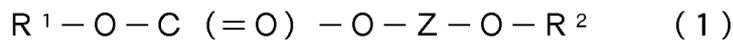
[0008] すなわち、本発明は、マグネシウム、チタン、ハロゲン、下記一般式(1)；



(式中、 R^1 および R^2 は、炭素数1~24の炭化水素基若しくは置換炭化水素基またはヘテロ原子含有基を示し、互いに同一であっても異なっても

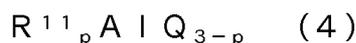
よく、Zは炭素原子又は炭素鎖を介して結合する結合性基を示す。)で表されるカーボネート化合物(A)および2つ以上のエーテル基を有するエーテル化合物(B)を含有することを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分を提供するものである。

[0009] また、本発明は、マグネシウム化合物、ハロゲン含有チタン化合物、下記一般式(1)；



(式中、R¹およびR²は、炭素数1~24の炭化水素基若しくは置換炭化水素基またはヘテロ原子含有基を示し、互いに同一であっても異なってもよく、Zは炭素原子又は炭素鎖を介して結合する結合性基を示す。)で表されるカーボネート化合物(A)および2つ以上のエーテル基を有するエーテル化合物(B)を接触させ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を提供するものである。

[0010] また、本発明は、前記記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、及び下記一般式(4)；



(式中、R¹¹は炭素数1~6のアルキル基を示し、Qは水素原子あるいはハロゲンを示し、pは0<p≤3の実数で、複数のR¹¹は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から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒を提供するものである。

[0011] また、本発明は、前記オレフィン類重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合を行な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

[0012] 本発明の固体触媒成分及び触媒を使用すれば、高活性、高立体規則性のホモポリプロピレン並びに少量のエチレンを含有するプロピレン系ランダム共重合体の製造が可能である。また、多層連続重合においては、前段でプロピレンホモ重合、後段でエチレンおよびプロピレンの共重合を行うと、共重合

部分の活性も高く、高い剛性と高い耐衝撃性を兼ね備えたプロピレン系ブロック共重合体を、高収率で得ることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の重合触媒を調製する工程を示すフローチャート図である。

発明を実施するための形態

[0014] (固体触媒成分)

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分（以下、単に「成分（1）」とすることがある。）は、マグネシウム、チタン、ハロゲン、上記一般式（1）で表されるカーボネート化合物（A）（以下、単に「成分（A）」とすることがある。）および2つ以上のエーテル基を有するエーテル化合物（B）（以下、単に「成分（B）」とすることがある。）を必須成分として含有する。

[0015] ハロゲンとしては、例えばフッ素、塩素、臭素またはヨウ素の各原子が挙げられ、中でも好ましくは塩素、臭素またはヨウ素であり、特に好ましくは塩素またはヨウ素である。

[0016] 一般式（1）中、 R^1 および R^2 の炭素数1～24の炭化水素基若しくは置換炭化水素基としては、直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数3～20の直鎖状アルケニル基若しくは分岐アルケニル基、直鎖状ハロゲン置換アルキル基、炭素数3～20の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数2～20の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基、炭素数3～20の分岐ハロゲン置換アルケニル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、シクロアルケニル基、炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルキル基、炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルケニル基、炭素数6～24の芳香族炭化水素基または炭素数3～24のハロゲン置換芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0017] また、 R^1 および R^2 のヘテロ原子含有基としては、結合末端が炭素原子である窒素原子含有炭化水素基、結合末端が炭素原子である酸素原子含有炭化水素基、結合末端が炭素原子であるリン含有炭化水素基またはケイ素含有炭

化水素基が挙げられる。

[0018] R¹およびR²の炭素数1～24の直鎖状アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ペンチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等が挙げられる。好ましくは炭素数1～12の直鎖状アルキル基である。

[0019] また、R¹およびR²の炭素数3～20の分岐アルキル基としては、例えばイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの2級炭素または3級炭素を有するアルキル基が挙げられる。好ましくは炭素数3～12の分岐アルキル基である。

[0020] また、R¹およびR²の炭素数3～20の直鎖状アルケニル基としては、アリル基、3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、7-オクタテニル基、10-ドデセニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数3～12の直鎖状アルケニル基である。炭素数3～20の分岐アルケニル基としては、イソプロペニル基、イソブテニル基、イソペンテニル基、2-エチル-3-ヘキセニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数3～12の分岐アルケニル基である。

[0021] また、R¹およびR²の炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルキル基としては、例えばハロゲン化メチル基、ハロゲン化エチル基、ハロゲン化n-プロピル基、ハロゲン化n-ブチル基、ハロゲン化n-ペンチル基、ハロゲン化n-ヘキシル基、ハロゲン化n-ペンチル基、ハロゲン化n-オクチル基、ハロゲン化ノニル基、ハロゲン化デシル基、ハロゲン置換ウンデシル基、ハロゲン置換ドデシル基等が挙げられる。好ましくは、炭素数1～12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基である。また、炭素数3～20の分岐ハロゲン置換アルキル基としては、ハロゲン化イソプロピル基、ハロゲン化イソブチル基、ハロゲン化2-エチルヘキシル基、ハロゲン化ネオペンチル基等が挙げられる。好ましくは、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキル基である。

[0022] また、R¹およびR²の炭素数2～20の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基

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

[0023] また、 R^1 および R^2 の炭素数3~20のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ブチルシクロペンチル基等が挙げられる。好ましくは炭素数3~12のシクロアルキル基である。また、炭素数3~20のシクロアルケニル基としては、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、ノルボルネン基、等が挙げられる。好ましくは炭素数3~12のシクロアルケニル基である。

[0024] また、 R^1 および R^2 の炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルキル基としては、ハロゲン置換シクロプロピル基、ハロゲン置換シクロブチル基、ハロゲン置換シクロペンチル基、ハロゲン置換トリメチルシクロペンチル基、ハロゲン置換シクロヘキシル基、ハロゲン置換メチルシクロヘキシル基、ハロゲン置換シクロヘプチル基、ハロゲン置換シクロオクチル基、ハロゲン置換シクロノニル基、ハロゲン置換シクロデシル基、ハロゲン置換ブチルシクロペンチル基等が挙げられる。好ましくは炭素数3~12のハロゲン置換シクロアルキル基である。

[0025] また、 R^1 および R^2 の炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルケニル基としては、ハロゲン置換シクロプロペニル基、ハロゲン置換シクロブテニル

基、ハロゲン置換シクロペンテニル基、ハロゲン置換トリメチルシクロペンテニル基、ハロゲン置換シクロヘキセニル基、ハロゲン置換メチルシクロヘキセニル基、ハロゲン置換シクロヘプテニル基、ハロゲン置換シクロオクテニル基、ハロゲン置換シクロノネニル基、ハロゲン置換シクロデセニル基、ハロゲン置換ブチルシクロペンテニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルケニル基である。

[0026] また、 R^1 および R^2 の炭素数6～24の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、1-フェニルブチル基、4-フェニルブチル基、2-フェニルヘプチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、1,8-ジメチルナフチル基等が挙げられる。好ましくは炭素数6～12の芳香族炭化水素基である。

[0027] また、 R^1 および R^2 の炭素数6～24のハロゲン置換芳香族炭化水素基としては、ハロゲン化フェニル基、ハロゲン化メチルフェニル基、トリハロゲン化メチルフェニル基、パーハロゲン化ベンジル基、パーハロゲン化フェニル基、2-フェニル-2-ハロゲン化エチル基、パーハロゲン化ナフチル基、4-フェニル-2,3-ジハロゲン化ブチル基等が挙げられる。好ましくは炭素数6～12のハロゲン置換芳香族炭化水素基である。

[0028] なお、 R^1 および R^2 のハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アルケニル基、ハロゲン置換シクロアルキル基、ハロゲン置換シクロアルケニル基、およびハロゲン置換芳香族炭化水素基において、ハロゲン種としては、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられ、好ましくはフッ素、塩素または臭素である。

[0029] また、 R^1 および R^2 の結合末端が炭素原子である窒素原子含有炭化水素基としては、結合末端がC=N基であるものを除く窒素原子含有炭化水素基であり、例えば、メチルアミノメチル基、ジメチルアミノメチル基、エチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、プロピルアミノメチル基、ジプロピルアミノメチル基、メチルアミノエチル基、ジメチルアミノエチル基、エ

チルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、プロピルアミノエチル基、ジプロピルアミノエチル基、ブチルアミノエチル基、ジブチルアミノエチル基、ペンチルアミノエチル基、ジペンチルアミノエチル基、ヘキシルアミノエチル基、ヘキシルメチルアミノエチル基、ヘプチルメチルアミノエチル基、ジヘプチルアミノメチル基、オクチルメチルアミノメチル基、ジオクチルアミノエチル基、ノニルアミノメチル基、ジノニルアミノメチル基、デシルアミノメチル基、ジデシルアミノ基、シクロヘキシルアミノメチル基、ジシクロヘキシルアミノメチル基などのアルキルアミノアルキル基、フェニルアミノメチル基、ジフェニルアミノメチル基、ジトリルアミノメチル基、ジナフチルアミノ基メチル基、メチルフェニルアミノエチル基などのアリールアミノアルキル基またはアルキルアリールアミノアルキル基、多環状アミノアルキル基、アニリノ基、ジメチルアミノフェニル基、ビスジメチルアミノフェニル基等のアミノ基含有芳香族炭化水素基、メチルイミノメチル基、エチルイミノエチル基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などのイミノアルキル基等が挙げられる。好ましくは炭素数2~12の窒素原子含有炭化水素基である。なお、結合末端とは、R¹およびR²が結合する酸素原子側の原子又は基を言う。

[0030] また、R¹およびR²の結合末端が炭素原子である酸素原子含有炭化水素基としては、結合末端がカルボニル基であるものを除く炭素数2~24の酸素原子含有炭化水素基であり、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、イソプロポキシメチル基、イソブトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、イソプロポキシエチル基、イソブトキシエチル基などのエーテル基含有炭化水素基、フェノキシメチル基、メチルフェノキシメチル基、ジメチルフェノキシメチル基、ナフトキシメチル基などのアリーロキシアルキル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシアリール基、アセトキシメチル基などが挙げられる。好ましくは炭素数2~12の酸素原子含有炭化水素基である。なお、結合末端とは、R¹およびR²

が結合する酸素原子側の原子又は基を言う。

[0031] また、 R^1 および R^2 の結合末端が炭素原子であるリン含有炭化水素基としては、結合末端がC=P基であるものを除くリン含有炭化水素基であり、例えば、ジメチルホスフィノメチル基、ジブチルホスフィノメチル基、ジシクロヘキシルホスフィノメチル基、ジメチルホスフィノエチル基、ジブチルホスフィノエチル基、ジシクロヘキシルホスフィノエチル基などのジアルキルホスフィノアルキル基、ジフェニルホスフィノメチル基、ジトリルホスフィノメチル基などのジアリールホスフィノアルキル基、ジメチルホスフィノフェニル基、ジエチルホスフィノフェニル基等のホスフィノ基置換アリール基などが挙げられる。好ましくは炭素数2～12のリン含有炭化水素基である。なお、結合末端とは、 R^1 および R^2 が結合する酸素原子側の原子又は基を言う。

[0032] また、 R^1 および R^2 の結合末端が炭素原子であるケイ素含有炭化水素基としては、炭素数1～24のケイ素含有炭化水素基であり、例えば炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシアルキル基、炭化水素置換シリルアルキル基、炭化水素置換シリルアリール基などが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基、トリメチルシロキシメチル基、トリメチルシロキシエチル基、トリメチルシロキシフェニル基等のシロキシ炭化水素基、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基等が挙げられる。好ましくは、炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基である。

[0033] 前記 R^1 の中でも好ましい基は、炭素数1～12の直鎖状アルキル基、炭素数3～12の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数3～12の直鎖状アルケニル基または分岐アルケニル基、炭素数1～12の直鎖状ハロゲン置換アルキ

ル基、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数3～12の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基または分岐ハロゲン置換アルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数3～12のシクロアルケニル基、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルキル基、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルケニル基、または炭素数6～12の芳香族炭化水素基であり、さらに好ましい基は、炭素数1～12の直鎖状アルキル基、炭素数3～12の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数3～12の直鎖状アルケニル基または分岐アルケニル基、炭素数1～12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数3～12のシクロアルケニル基、または炭素数6～12の芳香族炭化水素基であり、特に好ましい基は、炭素数1～12の直鎖状アルキル基、炭素数3～12の分岐アルキル基、および炭素数6～12の芳香族炭化水素基である。

[0034] R²の好ましい基は、炭素数1～12の直鎖状アルキル基、結合末端が—CH₂—である炭素数3～12の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数3～12の直鎖状アルケニル基、結合末端が—CH₂—である炭素数3～12の分岐アルケニル基、炭素数1～12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、結合末端が—CH₂—である炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数3～12の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基、結合末端が—CH₂—である炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルケニル基、結合末端が—CH₂—である炭素数4～12のシクロアルキル基、結合末端が—CH₂—である炭素数4～12のシクロアルケニル基、結合末端が—CH₂—である炭素数4～12のハロゲン置換シクロアルキル基、結合末端が—CH₂—である炭素数4～12のハロゲン置換シクロアルケニル基、または結合末端が—CH₂—である炭素数7～12の芳香族炭化水素基であり、更に好ましくは、炭素数1～12の直鎖状アルキル基、結合末端が—CH₂—である炭素数3～12の分岐アルキル基、結合末端が—CH₂—である炭素数3～12の分岐アルケニル基、結合末端が—CH₂—である炭素数1～12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、結合末端が

$-CH_2-$ である炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数4～12のシクロアルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数4～12のシクロアルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数4～12のハロゲン置換シクロアルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数4～12のハロゲン置換シクロアルケニル基、または結合末端が $-CH_2-$ である炭素数7～12の芳香族基炭化水素基であり、特に好ましい基は、炭素数1～12の直鎖状炭化水素基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数3～12の分岐アルキル基、および結合末端が $-CH_2-$ である炭素数7～12の芳香族基炭化水素基である。なお、 R^2 における当該結合末端とは、 R^2 が結合する酸素原子側の基を言う。

[0035] Zが結合する2つの酸素原子間は炭素鎖で結合され、該炭素鎖が2個の炭素原子で構成されている結合性基としては、下記一般式(2)；



(式中、 $R^3 \sim R^6$ 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あるいはシクロアルケニル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示し、同一または異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)で表される基であり、この中、 $R^3 \sim R^6$ は水素原子か、あるいは炭素数1～12のアルキル基が好ましい。

[0036] 前記Zの好ましい基は、炭素数1～20の直鎖状アルキレン基、炭素数3～20の分岐アルキレン基、ビニレン基、炭素数3～20の直鎖状アルケニレン基または分岐アルケニレン基、炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基、炭素数3～20の分岐ハロゲン置換アルキレン基、炭素数3～20の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基または分岐ハロゲン置換アルケニレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルケニレン基、炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルキレン基、炭素数

3～20のハロゲン置換シクロアルケニレン基、炭素数6～24の芳香族炭化水素基、炭素数6～24のハロゲン置換芳香族炭化水素基、炭素数1～24の窒素原子含有炭化水素基、炭素数1～24の酸素原子含有炭化水素基、炭素数1～24のリン含有炭化水素基、または炭素数1～24のケイ素含有炭化水素基である。

[0037] また、前記Zの更に好ましい基は、炭素数2のエチレン基、炭素数3～12の分岐アルキレン基、ビニレン基、炭素数3～12の直鎖状アルケニレン基または分岐アルケニレン基、炭素数2～12の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキレン基、炭素数3～12の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基または分岐ハロゲン置換アルケニレン基、炭素数3～12のシクロアルキレン基、炭素数3～12のシクロアルケニレン基、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルキレン基、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルケニレン基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、炭素数6～12のハロゲン置換芳香族炭化水素基、炭素数2～12の窒素原子含有炭化水素基、炭素数2～12の酸素原子含有炭化水素基、炭素数2～12のリン含有炭化水素基、または炭素数2～12のケイ素含有炭化水素基であり、特に好ましい基は、炭素数2のエチレン基および炭素数3～12の分岐アルキレン基から選ばれる2座の結合性基である。なお、2座の結合性基とは、Zが結合する2つの酸素原子間は炭素鎖で結合され、当該炭素鎖が2個の炭素原子で構成されているものである。

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

[0039] 前記Zの炭素数3～20の分岐アルキレン基としては、1-メチルエチレン基、2-メチルトリメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、2-メチ

ルペンタメチレン基、3-メチルヘキサメチレン基、4-メチルヘプタメチレン基、4-メチルオクタメチレン基、5-メチルノナメチレン基、5-メチルデカメチレン基、6-メチルウンデカメチレン基、7-メチルドデカメチレン基、7-メチルトリデカメチレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3~12の分岐アルキレン基である。更に好ましくは、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、1-エチルエチレン基である。

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

[0041] 前記Zの炭素数3~20の分岐アルケニレン基としては、イソプロペニレン基、1-エチルエテニレン基、2-メチルプロペニレン基、2, 2-ジメチルブテニレン基、3-メチル-2-ブテニレン基、3-エチル-2-ブテニレン基、2-メチルオクテニレン基、2, 4-ジメチル-2-ブテニレン基などが挙げられる。好ましくは、連結部がエテニレン基である炭素数3~12の分岐アルケニレン基である。更に好ましくは、イソプロペニレン基、1-エチルエテニレン基である。

[0042] 前記Zの炭素数1~20の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基としては、ジクロロエテニレン基、ジフルオロエテニレン基、3, 3-ジクロロプロペニレン基、1, 2-ジフルオロプロペニレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3~12の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基である。

[0043] 前記Zの炭素数1~20の分岐ハロゲン置換アルキレン基としては、3, 4-ジクロロ-1, 2-ブチレン基、2, 2-ジクロロ-1, 3-ブチレン基、1, 2-ジフルオロ-1, 2-プロピレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3~12の分岐ハロゲン置換アルキレン基である。

[0044] 前記Zの炭素数3~20のシクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロプロピレン基、2-メチルシクロプロピレン基、シクロブチレン基、2, 2-ジメチルシクロブチレン基、2, 3-

ジメチルシクロペンチレン基、1, 3, 3-トリメチルシクロヘキシレン基、シクロオクチレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3~12のシクロアルキレン基である。

[0045] 前記Zの炭素数3~20のシクロアルケニレン基としては、シクロペンテニレン基、2, 4-シクロペンタジエニレン基、シクロヘキセニレン基、1, 4-シクロヘキサジエニレン基、シクロヘプテニレン基、メチルシクロペンテニレン基、メチルシクロヘキセニレン基、メチルシクロヘプテニレン基、ジシクロデシレン基、トリシクロデシレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3~12のシクロアルケニレン基である。

[0046] 前記Zの炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルキレン基としては、3-クロロ-1, 2-シクロペンチレン基、3, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 2-シクロヘキシレン基、3, 3-ジクロロ-1, 2-シクロプロピレン基、2-クロロメチルシクロプロピレン基、3, 4-ジクロロ-1, 2-シクロブチレン基、3, 3-ビス(ジクロロメチル)-1, 2-シクロブチレン基、2, 3-ビス(ジクロロメチル)シクロペンチレン基、1, 3, 3-トリス(フルオロメチル)-1, 2-シクロヘキシレン基、3-トリクロロメチル-1, 2-シクロオクチレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3~12のハロゲン置換シクロアルキレン基である。

[0047] 前記Zの炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルケニレン基としては、5-クロロ-1, 2-シクロ-4-ヘキセニレン基、3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1, 2-シクロ-6-オクテニレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数3~12のハロゲン置換シクロアルケニレン基である。

[0048] 前記Zの炭素数6~24の芳香族炭化水素基としては、1, 2-フェニレン、3-メチル-1, 2-フェニレン、3, 6-ジメチル-1, 2-フェニレン、1, 2-ナフチレン2, 3-ナフチレン、5-メチル-1, 2-ナフチレン、9, 10-フェナンスリレン、1, 2-アントラセニレン等が挙げられる。好ましくは、炭素数6~12の芳香族炭化水素基である。

[0049] 前記Zの炭素数6~24のハロゲン置換芳香族炭化水素基としては、3-

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

[0050] 前記Zの炭素数1~24の窒素原子含有炭化水素基としては、1-ジメチルアミノエチレン基、1, 2-ビスジメチルミノエチレン基、1-ジエチルアミノエチレン基、2-ジエチルアミノ-1, 3-プロピレン基、2-エチルアミノ-1, 3-プロピレン基、4-ジメチルアミノ-1, 2-フェニレン基、4, 5-ビス(ジメチルアミノ)フェニレン基等が挙げられる。好ましくは、炭素数2~12の窒素原子含有炭化水素基である。

[0051] 前記Zの炭素数1~24の酸素原子含有炭化水素基としては、1-メトキシエチレン基、2, 2-ジメトキシ-1, 3-プロパニレン基、2-エトキシ-1, 3-プロパニレン基、2-t-ブトキシ-1, 3-プロパニレン基、2, 3-ジメトキシ-2, 3-ブチレン基、4-メトキシ-1, 2-フェニレン基等が挙げられる。好ましくは、炭素数2~12の酸素原子含有炭化水素基である。

[0052] 前記Zの炭素数1~24のリン含有炭化水素基としては、1-ジメチルホスフィノエチレン基、2, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)-1, 3-プロパニレン基、2-ジエチルホスフィノ-1, 3-プロパニレン基、2-t-ブトキメチルホスフィノ-1, 3-プロパニレン基、2, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2, 3-ブチレン基、4-メチルホスフェート-1, 2-フェニレン基等が挙げられる。好ましくは、炭素数1~12のリン含有炭

化水素基である。

[0053] 前記Zの炭素数1～24のケイ素含有炭化水素基としては、トリメチルシリルエチレン基、1,2-ビス(トリメチルシリル)エチレン基、1,2-ビス(トリメチルシロキシ)エチレン基、2,2-ビス(4-トリメチルシリルフェニル)-1,3-プロパニレン基、1,2-ビス(モノメチルシラン)-エチレン基等が挙げられる。好ましくは、炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基である。

[0054] 一般式(1)で表される化合物としては、(2-メトキシエチル)メチルカーボネート、(2-エトキシエチル)メチルカーボネート、(2-プロポキシエチル)メチルカーボネート、(2-ブトキシエチル)メチルカーボネート、(2-(2-エトキシエチルオキシ)エチル)メチルカーボネート、(2-ベンジルオキシエチル)メチルカーボネート、(2-メトキシプロピル)メチルカーボネート、(2-エトキシプロピル)メチルカーボネート、(2-メチル-2-メトキシブチル)メチルカーボネート、(2-メチル-2-エトキシブチル)メチルカーボネート、(2-メチル-2-メトキシペンチル)メチルカーボネート、(2-メチル-2-エトキシペンチル)メチルカーボネート、(1-フェニル-2-メトキシプロピル)メチルカーボネート、(1-フェニル-2-エトキシプロピル)メチルカーボネート、(1-フェニル-2-ベンジルオキシプロピル)メチルカーボネート、(1-フェニル-2-メトキシエチル)メチルカーボネート、(1-フェニル-2-エトキシエチル)メチルカーボネート、(1-メチル-1-フェニル-2-メトキシエチル)メチルカーボネート、(1-メチル-1-フェニル-2-エトキシエチル)メチルカーボネート、(1-メチル-1-フェニル-2-ベンジルオキシエチル)メチルカーボネート、(1-メチル-1-フェニル-2-(2-エトキシエチルオキシ)エチル)メチルカーボネート、(2-メトキシエチル)エチルカーボネート、(2-エトキシエチル)エチルカーボネート、

[0055] (1-フェニル-2-メトキシエチル)エチルカーボネート、(1-フェ

ニル-2-エトキシエチル) エチルカーボネート、(1-フェニル-2-プロポキシエチル) エチルカーボネート、(1-フェニル-2-ブトキシエチル) エチルカーボネート、(1-フェニル-2-イソブチルオキシエチル) エチルカーボネート、(1-フェニル-2-(2-エトキシエチルオキシ)エチル) エチルカーボネート、(1-メチル-1-フェニル-2-メトキシエチル) エチルカーボネート、(1-メチル-1-フェニル-2-エトキシエチル) エチルカーボネート、(1-メチル-1-フェニル-2-プロポキシエチル) エチルカーボネート、(1-メチル-1-フェニル-2-ブトキシエチル) エチルカーボネート、(1-メチル-1-フェニル-2-イソブチルオキシエチル) エチルカーボネート、(1-メチル-1-フェニル-2-ベンジルオキシエチル) エチルカーボネート、(1-メチル-1-フェニル-2-(2-エトキシエチルオキシ)エチル) エチルカーボネート、(2-メトキシエチル) フェニルカーボネート、(2-エトキシエチル) フェニルカーボネート、(2-プロポキシエチル) フェニルカーボネート、(2-ブトキシエチル) フェニルカーボネート、(2-イソブチルオキシエチル) フェニルカーボネート、(2-ベンジルオキシエチル) フェニルカーボネート、(2-(2-エトキシエチルオキシ)エチル) フェニルカーボネート、(2-メトキシエチル) p-メチルフェニルカーボネート、(2-エトキシエチル) p-メチルフェニルカーボネート、(2-プロポキシエチル) p-メチルフェニルカーボネート、(2-ブトキシエチル) p-メチルフェニルカーボネート、(2-イソブチルオキシエチル) p-メチルフェニルカーボネート、(2-ベンジルオキシエチル) p-メチルフェニルカーボネート、(2-(2-エトキシエチルオキシ)エチル) p-メチルフェニルカーボネート、(2-メトキシエチル) o-メチルフェニルカーボネート、(2-エトキシエチル) o-メチルフェニルカーボネート、(2-プロポキシエチル) o-メチルフェニルカーボネート、(2-ブトキシエチル) o-メチルフェニルカーボネート、(2-イソブチルオキシエチル) o-メチルフェニルカーボネート、(2-ベンジルオキシエチル) o-メチルフェニルカーボネ

ート、(2-(2-エトキシエチルオキシ)エチル)オ-メチルフェニルカーボネート、

[0056] (2-メトキシエチル)オ, p-ジメチルフェニルカーボネート、(2-エトキシエチル)オ, p-ジメチルフェニルカーボネート、(2-プロポキシエチル)オ, p-ジメチルフェニルカーボネート、(2-ブトキシエチル)オ, p-ジメチルフェニルカーボネート、(2-イソブチルオキシエチル)オ, p-ジメチルフェニルカーボネート、(2-ベンジルオキシエチル)オ, p-ジメチルフェニルカーボネート、(2-(2-エトキシエチルオキシ)エチル)オ, p-ジメチルフェニルカーボネート、(2-メトキシプロピル)フェニルカーボネート、(2-エトキシプロピル)フェニルカーボネート、(2-プロポキシプロピル)フェニルカーボネート、(2-ブトキシプロピル)フェニルカーボネート、(2-イソブチルオキシプロピル)フェニルカーボネート、(2-(2-エトキシエチルオキシ)プロピル)フェニルカーボネート、

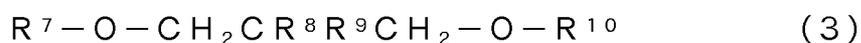
[0057] (2-フェニル-2-メトキシエチル)フェニルカーボネート、(2-フェニル-2-エトキシエチル)フェニルカーボネート、(2-フェニル-2-プロポキシエチル)フェニルカーボネート、(2-フェニル-2-ブトキシエチル)フェニルカーボネート、(2-フェニル-2-イソブチルオキシエチル)フェニルカーボネート、(2-フェニル-2-(2-エトキシエチルオキシ)エチル)フェニルカーボネート、

[0058] (1-フェニル-2-メトキシプロピル)フェニルカーボネート、(1-フェニル-2-エトキシプロピル)フェニルカーボネート、(1-フェニル-2-プロポキシプロピル)フェニルカーボネート、(1-フェニル-2-イソブチルオキシプロピル)フェニルカーボネート、(1-フェニル-2-メトキシエチル)フェニルカーボネート、(1-フェニル-2-エトキシエチル)フェニルカーボネート、(1-フェニル-2-プロポキシエチル)フェニルカーボネート、(1-フェニル-2-ブトキシエチル)フェニルカーボネート、(1-フェニル-2-イソブチルオキシエチル)フェニルカーボ

ネート、（１－フェニル－２－（２－エトキシエチルオキシ）エチル）フェニルカーボネート、

[0059] （１－メチル－１－フェニル－２－メトキシエチル）フェニルカーボネート、（１－メチル－１－フェニル－２－エトキシエチル）フェニルカーボネート、（１－メチル－１－フェニル－２－プロポキシエチル）フェニルカーボネート、（１－メチル－１－フェニル－２－ブトキシエチル）フェニルカーボネート、（１－メチル－１－フェニル－２－イソブチルオキシエチル）フェニルカーボネート、（１－メチル－１－フェニル－２－ベンジルオキシエチル）フェニルカーボネート、（１－メチル－１－フェニル－２－（２－エトキシエチルオキシ）エチル）フェニルカーボネート、が挙げられ、特に好ましくは（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－プロポキシエチル）プロピルカーボネート、（２－ブトキシエチル）ブチルカーボネート、（２－ブトキシエチル）エチルカーボネート、（２－エトキシエチル）プロピルカーボネート、（２－エトキシエチル）フェニルカーボネート、（２－エトキシエチル）*p*-メチルフェニルカーボネートから選ばれる１種または２種以上を挙げるができる。上記の中でも、（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－プロポキシエチル）エチルカーボネート、（２－ブトキシエチル）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、（２－エトキシエチル）*p*-メチルフェニルカーボネートが特に好ましい。なお、一般式（１）で表わされる化合物は単独または２種類以上組み合わせて用いることもできる。

[0060] 本発明において、２つ以上のエーテル基を有するエーテル化合物（Ｂ）としては、２位に置換基を有する１，３－ジエーテル類が好ましい。２位に置換基を有する１，３－ジエーテル類としては、下記一般式（３）；



（式中、 R^8 および R^9 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

アルキル基あるいはシクロアルケニル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基あるい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し、同一または異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。R⁷およびR¹⁰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あるい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し、同一または異なってもよい。)で表される化合物が挙げられる。

[0061] 具体的には、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)1,3-ジメトキシシプロパン、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン等が挙げられ、中でも、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシシプロパン、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン等が好ましく用いられ、これらの化合物を少なくとも1種または2種以上を用いることができる。

[0062] 固体触媒成分(1)中には、前記一般式(1)で示される成分(A)および成分(B)以外の電子供与性化合物(以下、成分(E)とも言う。)が含まれていてもよい。このような成分(E)としては、アルコール類、フェノール類、酸ハライド類、酸アミド類、ニトリル類、酸無水物、成分(B)以外のエーテル化合物類、有機酸エステル類、珪酸エステル類、エーテル基とエステル基を有する化合物などが挙げられる。

[0063] 固体触媒成分(1)中には、ポリシロキサン(以下、単に「成分(F)」とも言う。)が含まれていてもよい。ポリシロキサンを用いることにより生成ポリマーの立体規則性あるいは結晶性を向上させることができ、さらには

生成ポリマーの微粉を低減することが可能となる。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総称され、 25°C における粘度が $0.02\sim 100\text{ cm}^2/\text{s}$ （ $2\sim 10000$ センチストークス）、より好ましくは $0.03\sim 5\text{ cm}^2/\text{s}$ （ $3\sim 500$ センチストークス）を有する、常温で液状あるいは粘稠状の鎖状、部分水素化、環状あるいは変性ポリシロキサンである。

[0064] また、固体触媒成分（1）中のチタン、マグネシウム、ハロゲン原子、成分（A）および成分（B）の含有量は特に規定されないが、好ましくは、チタンが $0.1\sim 10$ 重量%、好ましくは $0.5\sim 8.0$ 重量%、より好ましくは $1.0\sim 5.0$ 重量%であり、マグネシウムが $10\sim 40$ 重量%、より好ましくは $10\sim 30$ 重量%、特に好ましくは $13\sim 25$ 重量%、ハロゲン原子が $20\sim 89$ 重量%、より好ましくは $30\sim 85$ 重量%、特に好ましくは $40\sim 75$ 重量%、また成分（A）および成分（B）の合計量が $0.5\sim 40$ 重量%、より好ましくは合計 $1\sim 30$ 重量%、特に好ましくは合計 $2\sim 25$ 重量%である。また、成分（A）と成分（B）の配合モル比（ $(A)/(B)$ ）は、 2.5 以上、好ましくは $3\sim 10$ である。また、成分（B）の固体触媒成分 1 g 当たりの含有量は、 0.02 ミリモル以上、好ましくは $0.04\sim 0.5$ ミリモルである。

[0065] また、上記固体触媒成分（1）は、上記成分の他、更に、ケイ素やリン、アルミニウム等の金属を含む反応試剤を含有するものであってもよい。これらの反応試剤としては、 Si—O—C 結合を有する有機ケイ素化合物、 Si—N—C 結合を有する有機ケイ素化合物、 P—O 結合を有するリン酸化合物、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアルミニウムクロライド、アルコキシアルミニウムジハライド、トリアルコキシアルミニウム等の有機アルミニウム化合物、及びアルミニウムトリハライドが挙げられ、好ましくは、 Si—O—C 結合を有する有機ケイ素化合物、 Si—N—C 結合を有する有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物である。このような反応試剤を含む固体触媒成分（1）は、得られる固体触媒成分の重合活性や立体規則

性が改良できる点で好ましい。

[0066] 上記 Si-O-C 結合を有する有機ケイ素化合物及び Si-N-C 結合を有する有機ケイ素化合物としては、後述する一般式 (5) 及び (6) で表わされる有機ケイ素化合物の例示化合物及び具体的化合物と同様のものが挙げられるため、その記載を省略する。また、上記有機アルミニウム化合物は、後述する一般式 (4) の有機アルミニウム化合物の具体例と同様のものが挙げられるため、その記載を省略する。これらの反応試剤は、1 種又は 2 種以上含んでいてもよい。

[0067] (固体触媒成分 (1) の製造方法)

固体触媒成分 (1) は、マグネシウム化合物、チタン化合物またはハロゲン含有チタン化合物、必要に応じて前記ハロゲン含有チタン化合物以外のハロゲン化合物および前記一般式 (1) の化合物 (A) および 2 つ以上のエーテル基を含むエーテル化合物 (B) を相互に接触させることで調製される。

[0068] マグネシウム化合物 (C) (以下、単に「成分 (C)」とも言う。) としては、ジハロゲン化マグネシウム、ジアルキルマグネシウム、ハロゲン化アルキルマグネシウム、ジアルコキシマグネシウム、ジアリールオキシマグネシウム、ハロゲン化アルコキシマグネシウムあるいは脂肪酸マグネシウム等から選ばれる一種以上が挙げられる。これらのマグネシウム化合物の中、ジハロゲン化マグネシウム、ジハロゲン化マグネシウムとジアルコキシマグネシウムの混合物、ジアルコキシマグネシウムが好ましく、特にジアルコキシマグネシウムが好ましい。

[0069] ジアルコキシマグネシウムとしては、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る。また、これらの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なるものでもよい。また、上記のジアルコキシマグネシウムは、一種以上併用することもできる。

[0070] 本発明では、成分（C）は、溶液状のマグネシウム化合物、またはマグネシウム化合物懸濁液のいずれも用いることができる。成分（C）が固体である場合には、成分（C）の可溶化能を有する溶媒に溶解して溶液状のマグネシウム化合物とするか、成分（C）の可溶化能を有さない溶媒に懸濁してマグネシウム化合物懸濁液として用いる。成分（C）が液体である場合には、そのまま溶液状のマグネシウム化合物として用いることができ、マグネシウム化合物の可溶化能を有する溶媒にこれを溶解して溶液状のマグネシウム化合物として用いることもできる。

[0071] チタン化合物（D）（以下「成分（D）」ということがある。）としては、例えば、一般式（7）； $Ti(OR^{17})_jX_{4-j}$ （7）

（ R^{17} は、炭素数1～10の炭化水素基であり、 OR^{17} 基が複数存在する場合、複数の R^{17} は同一であっても異なってもよく、 X はハロゲン基であり、 X が複数存在する場合、各 X は同一であっても異なってもよく、 j は0または1～4の整数である。）で表わされる4価のチタン化合物を挙げることができる。

[0072] 前記一般式（7）で表わされる4価のチタン化合物は、アルコキシチタン、チタンハライドもしくはアルコキシチタンハライド群から選択される化合物の1種あるいは2種以上である。具体的には、チタンテトラフルオライド、チタンテトラクロライド、チタンテトラブロマイド、チタンテトラアイオダイド等のチタンテトラハライド、アルコキシチタンハライドとしてメトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、プロポキシチタントリクロライド、 n -ブトキシチタントリクロライド等のアルコキシチタントリハライド、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジプロポキシチタンジクロライド、ジ- n -ブトキシチタンジクロライド、等のジアルコキシチタンジハライド、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリプロポキシチタンクロライド、トリ- n -ブトキシチタンクロライド等のトリアルコキシチタンハライドが挙げられる。これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく用いられ、

チタンテトラクロライド、チタンテトラブロマイド、チタンテトラアイオダイド等のチタンテトラハライドが好ましく、特に好ましくはチタンテトラクロライドである。これらのチタン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。さらに、これら一般式(7)で表わされる4価のチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物等に希釈して使用してもよい。

[0073] 固体触媒成分(1)の調製において、必要に応じて、成分(D)以外のハロゲン化合物を使用してもよい。ハロゲン化合物としては、四価のハロゲン含有ケイ素化合物が挙げられる。より具体的には、テトラクロロシラン(四塩化ケイ素)、テトラブロモシラン等のシランテトラハライド、メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、プロポキシトリクロロシラン、*n*-ブトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、ジ-*n*-ブトキシジクロロシラン、トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリプロポキシクロロシラン、トリ-*n*-ブトキシクロロシラン等のアルコキシ基含有ハロゲン化シランが挙げられる。

[0074] 固体触媒成分(1)の調製で使用される成分(A)および成分(B)は、上記固体触媒成分(1)の成分(A)および成分(B)と同様であり、その説明を省略する。また、固体触媒成分(1)の調製で必要に応じて使用される上記成分(A)および成分(B)以外の電子供与性化合物(E)は、上記固体触媒成分(1)の電子供与性化合物(E)と同様であり、その説明を省略する。また、固体触媒成分(1)の調製で必要に応じて使用される成分(F)は、上記固体触媒成分(1)の成分(F)と同様であり、その説明を省略する。

[0075] 本発明において、好適な固体触媒成分(1)の調製方法としては、例えば、還元性を有しない固体マグネシウム化合物、成分(A)、成分(B)およびハロゲン化チタンを共粉砕する方法、アルコール等の付加物を有するハロゲン化マグネシウム化合物、成分(A)、成分(B)およびハロゲン化チタ

ンを不活性炭化水素溶媒の共存下、接触させる方法、ジアルコキシマグネシウム、成分（A）、成分（B）およびハロゲン化チタンを不活性炭化水素溶媒共存下で接触させる方法、還元性を有するマグネシウム化合物、成分（A）、成分（B）およびハロゲン化チタンを接触させて固体触媒を析出させる方法などが挙げられる。

[0076] 以下に、固体触媒成分（1）の具体的な調製方法を例示する。なお、以下の（1）～（5）の方法において、成分（A）と成分（B）は同一反応時に使用しても良いし、逐次的に使用しても良い。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。

[0077] （1）金属マグネシウム、ブチルクロライド及びジアルキルエーテルを反応させることによって有機マグネシウム化合物を合成し、該有機マグネシウム化合物にアルコキシチタンを接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物に成分（A）、成分（B）及びハロゲン化チタンを同時にあるいは逐次的に接触反応させてオレフィン類重合用固体触媒成分（1）を調製する方法。なおこの際、該固体成分に対し、有機アルミニウム化合物、有機ケイ素化合物及びオレフィンで予備的な重合処理を行ない、固体触媒成分（1）を調製することもできる。

（2）ジアルキルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物と、有機アルミニウム化合物を、炭化水素溶媒の存在下、アルコールと接触反応させて均一溶液とし、この溶液に四塩化ケイ素等のケイ素化合物を接触させて固体生成物を得、次いで芳香族炭化水素溶媒の存在下で該固体生成物に、ハロゲン化チタン、成分（A）および成分（B）を接触反応させた後、更に四塩化チタンを接触させて固体触媒成分（1）を得る方法。

（3）ジアルコキシマグネシウムを炭化水素溶媒に懸濁させた後、四塩化チタンと接触させた後に昇温し、成分（A）および成分（B）と同時にあるいは逐次的に接触させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度四塩化チタンと接触させてオレフィン

類重合用固体触媒成分（1）を調製する方法。なおこの際、該固体成分を、炭化水素溶媒の存在下又は不存在下で加熱処理することもできる。また、追加で成分（E）による処理を加えてもよい。

（4）ジアルコキシマグネシウムを炭化水素溶媒に懸濁させた後、ハロゲン化チタン及び成分（A）および成分（B）と接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物を不活性有機溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度ハロゲン化チタンと接触・反応させて固体触媒成分（1）を得る方法。なおこの際、該固体成分とハロゲン化チタンとを2回以上接触させることもできる。

（5）ジアルコキシマグネシウム及び成分（A）、成分（B）を炭化水素溶媒に懸濁させ、その懸濁液をハロゲン化チタンと接触、反応させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄後、さらに炭化水素溶媒の存在下、ハロゲン化チタンを接触させて固体触媒成分（1）を得る方法。

[0078] なお、オレフィン重合時の重合活性、生成ポリマーの立体規則性をさらに向上させるため、これら（1）～（5）の方法において、洗浄後の上記固体触媒成分（1）に、新たにハロゲン化チタンおよび炭化水素溶媒を20～100℃で接触させ、昇温して、反応処理（第2次反応処理）を行った後、常温で液体の不活性有機溶媒で洗浄する操作を1～10回繰り返してもよい。

[0079] 本発明において、成分（1）の調製方法としては、上記のいずれの方法であっても好適に用いることができ、中でもジアルコキシマグネシウム、成分（A）および成分（B）を、直鎖状炭化水素または分岐鎖状脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素および芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素溶媒に懸濁させ、その懸濁液をハロゲン化チタン中に添加し、反応させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄後、さらに炭化水素溶媒の存在下、成分（B）（または成分（A））を接触させて固体触媒成分（1）を得る方法である。

[0080] また、固体触媒成分の重合活性や水素応答性の改良の観点から、上記の方法で得られた固体触媒成分（1）を、上記Si-O-C結合を有する有機ケ

イ素化合物、Si-N-C結合を有する有機ケイ素化合物、及び必要に応じて上記有機アルミニウム化合物と接触させることも、本発明の好ましい態様の一つである。これら化合物の接触方法は、炭化水素溶媒の存在下で行なう。また、各成分を接触させた後、不要な成分を除去するために炭化水素溶媒で十分に洗浄する。また、これら化合物の接触は繰り返し行なってもよい。

[0081] 各成分を接触させる時の温度は、 -10°C ～ 100°C 、好ましくは 0°C ～ 90°C 、特に好ましくは 20°C ～ 80°C である。接触時間は1分～10時間、好ましくは10分～5時間、特に好ましくは30分～2時間である。各成分を接触させる際の使用量比は、効果に悪影響を及ぼさない限り任意であり、特に限定されるものではない。通常、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、Si-N-C結合を有する有機ケイ素化合物は、固体触成分(1)中のチタン原子1モルあたり、0.2～20モル、好ましくは0.5～10モルの範囲、特に好ましくは1～5の範囲で、有機アルミニウム化合物は、固体触媒成分(1)中のチタン原子1モルあたり、0.5～50モル、好ましくは1～20モル、特に好ましくは1.5～10モルの範囲で用いられる。

[0082] 得られた固体触媒成分(1)は、該固体成分に対する重量比で $1/3$ 以下、好ましくは $1/20$ ～ $1/6$ になるまで残留する溶媒を除くことで粉末状固体成分とすることが好ましい。

[0083] 前記固体触媒成分(1)を調製する際の各成分の使用量比は、調製法により異なるため一概には規定できないが、例えばマグネシウム化合物(C)1モル当たり、4価のチタンハロゲン化合物(D)が0.5～100モル、好ましくは0.5～50モル、より好ましくは1～10モルであり、成分(A)および成分(B)の合計量が0.01～10モル、好ましくは0.01～1モル、より好ましくは0.02～0.6モルであり、溶媒が0.001～500モル、好ましくは0.001～100モル、より好ましくは0.005～10モルであり、ポリシロキサン(F)が0.01～100g、好ましくは0.05～80g、より好ましくは1～50gである。

[0084] 本発明で使用するオレフィン類重合用触媒は、(1) 固体触媒成分、(11) 有機アルミニウム化合物（以下、単に「成分(G)」ということがある。）および(111) 外部電子供与性化合物（以下、単に「成分(H)」ということがある。）から形成される。なお、固体触媒成分(1)が、上記Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、Si-N-C結合を有する有機ケイ素化合物又は上記有機アルミニウム化合物（反応試剤）を含む場合、成分(H)の使用を省略することができる。成分(H)を使用せずとも、固体触媒成分と、有機アルミニウムで形成される触媒が、重合活性や水素応答性に優れた性能を示すからである。

[0085] (11) 有機アルミニウム化合物としては、前記一般式(4)で表される化合物であれば、特に制限されないが、R¹¹としては、エチル基、イソブチル基が好ましく、Qとしては、水素原子、塩素原子、臭素原子、エトキシ基、フェノキシ基が好ましく、pは、2、2.5又は3が好ましく、3であることが特に好ましい。

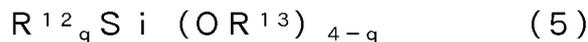
[0086] このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイドなどのハロゲン化アルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドライドなどが挙げられ、中でもジエチルアルミニウムクロライドなどのハロゲン化アルキルアルミニウム、またはトリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムが好ましく用いられ、特に好ましくはトリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムである。これらのアルミニウム化合物は、1種あるいは2種以上が使用できる。

[0087] 本発明で使用するオレフィン類重合用触媒を形成する際に用いられる(111) 外部電子供与性化合物としては、酸素原子あるいは窒素原子を含有する有機化合物が挙げられ、例えばアルコール類、フェノール類、エーテル類

、エステル類、ケトン類、酸ハライド類、アルデヒド類、アミン類、アミド類、ニトリル類、イソシアネート類、有機ケイ素化合物、中でもSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物またはSi-N-C結合を有するアミノシラン化合物等が挙げられる。

[0088] 上記外部電子供与性化合物のなかでも、安息香酸エチル、p-メトキシ安息香酸エチル、p-エトキシ安息香酸エチル、p-トルイル酸メチル、p-トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル等のエステル類、1,3-ジエーテル類、Si-O-C結合を含む有機ケイ素化合物、Si-N-C結合を含むアミノシラン化合物が好ましく、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、Si-N-C結合を有するアミノシラン化合物、2位に置換基を有する1,3-ジエーテル類が特に好ましい。

[0089] 上記外部電子供与性化合物(111)のうち、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式(5)；



(式中、 R^{12} は炭素数1~12のアルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数1~12のジアルキルアミノ基のいずれかであり、 q は $0 < q \leq 3$ の整数で、 q が2以上の場合、複数の R^{12} は同一であっても異なってもよい。 R^{13} 炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基を示し、複数の R^{13} は同一であっても異なってもよい。)で表される有機ケイ素化合物が挙げられる。

[0090] また、上記外部電子供与性化合物のうち、Si-N-C結合を有するアミノシラン化合物としては、前記一般式(6)；



(式中、 R^{14} と R^{15} は水素原子、炭素数1~20の直鎖アルキル基または炭素数3~20の分岐状アルキル基、ビニル基、アラルキル基、炭素数3~20のアルケニル基、炭素数3~20のシクロアルキル基あるいはシクロアル

ケニル基、又は炭素数6～20のアリール基であり、 R^{14} と R^{15} は同一であっても異なってもよく、また R^{14} と R^{15} が互いに結合して環を形成してもよい。 R^{16} は炭素数1～20の直鎖アルキル基または炭素数3～20の分岐状アルキル基、ビニル基、アラルキル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基であり、 R^{16} が複数ある場合、複数の R^{16} は同一であっても異なってもよい。 s は1から3の整数である。)で表わされるアミノシラン化合物が挙げられる。

[0091] 上記一般式(5)または一般式(6)で表わされる有機ケイ素化合物としては、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、アルキル(シクロアルキル)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、シクロアルキル(アルキルアミノ)アルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、テトラキス(アルキルアミノ)シラン、アルキルトリス(アルキルアミノ)シラン、ジアルキルビス(アルキルアミノ)シラン、トリアルキル(アルキルアミノ)シラン等を挙げることができる。

[0092] また、2位に置換基を有する1, 3-ジエーテル類としては、内部電子供与性化合物の成分(B)と同様のものが挙げられる。

[0093] 本発明においては、前記オレフィン重合触媒の存在下に、オレフィン類のホモ重合もしくは共重合を行なう。オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサン等が挙げられ、これらのオレフィン類は1種あるいは2種以上併用することができ、中でもエチレン、プロピレンおよび1-ブテンが好適に用いられる。特に好ましいものはプロピレンである。

[0094] プロピレンの重合を行う場合、他のオレフィン類との共重合を行なうこともできる。共重合されるオレフィン類としては、エチレン、1-ブテン、3

ーメチルー１－ブテン、１－ペンテン、４－メチルー１－ペンテン、１－ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、１－オクテン等であり、これらのオレフィン類は１種あるいは２種以上併用することができる。とりわけ、エチレンおよび１－ブテンが好適に用いられる。

[0095] 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、通常成分（G）は固体触媒成分（I）中のチタン原子１モル当たり、１～２０００モル、好ましくは５０～１０００モルの範囲で用いられる。成分（H）は、成分（G）１モル当たり、０．００２～１０モル、好ましくは０．０１～２モル、特に好ましくは０．０１～０．５モルの範囲で用いられる。

[0096] 各成分の接触順序は任意であるが、重合系内にまず成分（G）を装入し、次いで成分（H）を接触させた後に成分（I）を接触させることが望ましい。本発明におけるオレフィンの重合は、有機溶媒の存在下でも不存在下でも行なうことができ、またプロピレン等のオレフィンモノマーは、気体およ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、好ましくは１００℃以下であり、重合圧力は１０MPa以下、好ましくは５MPa以下である。また、連続重合法、バッチ式重合法のいずれでも可能である。更に、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。

[0097] 更に、本発明においてオレフィン類重合用固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、および外部電子供与性化合物を含有する触媒を用いてオレフィンを重合するにあたり（本重合ともいう。）、触媒活性、立体規則性およ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なうことが望ましい。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。

[0098] 予備重合を行なうに際して、各成分およびモノマー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まず成分（G）を装入し、次いで固体触媒成分（I）を

接触させた後、プロピレン等のオレフィン、またはプロピレンと1種あるいは2種以上の他のオレフィン類の混合物を接触させる。

[0099] なお、成分(H)を組み合わせて予備重合を行なう場合は、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まず成分(G)を装入し、次いで成分(H)を接触させ、更に固体触媒成分(I)を接触させた後、プロピレン等のオレフィン、またはプロピレンと1種あるいは2種以上の他のオレフィン類の混合物を接触させる方法が望ましい。

[0100] 重合方法としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の不活性化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が挙げられる。好ましい重合方法としては、バルク重合法、気相重合法である。

[0101] 本発明においては、前記オレフィン類重合触媒の存在下に、プロピレンと α -オレフィンの共重合を行ない、プロピレン系共重合体を製造する。また、前記重合触媒の存在下に、プロピレン単独の重合あるいはプロピレンとエチレンとの共重合後、プロピレンとエチレン、あるいはプロピレンと α -オレフィンの共重合を行うこともできる。 α -オレフィンとは、炭素数2~20の α -オレフィン(炭素数3のプロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンであり、例えば、エチレン、1-ブテン、3-メチル-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が挙げられ、これらの α -オレフィン類は1種あるいは2種以上併用することができ、中でもエチレンおよび1-ブテンが好適に用いられる。特に好ましいものはエチレンである。

[0102] 本発明における共重合としては、シクロヘキサン、ヘプタン等の不活性化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が挙げられる。これらを多段階繰り返し行うことで、ブロック共重合体を得ることができる。好ましい共重合方法としては、バルク重合法と気相重合法の組み合わせ、あるいは多段階の気相重合法である。

- [0103] 本発明の共重合は、前段においてプロピレン単独の重合あるいはプロピレンと少量の α -オレフィン、特にエチレンとの共重合を行った後、後段においてプロピレンと α -オレフィン、特にエチレンとの共重合、あるいはプロピレンとエチレンと1-ブテンとの3元共重合を行うことが好ましい。なお、前段及び後段共に、複数回その工程を実施することもできる。
- [0104] 本発明の共重合においては、前段で全体のプロピレン系ブロック共重合体の20~90重量%になる割合で重合温度および時間を調整して重合を行ない、次いで後段において、プロピレンおよびエチレンあるいは他の α -オレフィンを導入し、エチレン-プロピレンゴム（EPR）、エチレン-プロピレン-1-ブテン3元共重合体などのゴム部を、該ゴム部の割合が10~80重量%になるように重合することが好ましい。
- [0105] 前段及び後段における重合温度は共に、200℃以下、好ましくは100℃以下であり、重合圧力は10MPa以下、好ましくは5MPa以下である。また、各重合段階での重合時間あるいは連続重合の場合、滞留時間は通常1分~5時間である。本発明の共重合は、連続重合法、バッチ式重合法のいずれであってもよい。また、重合反応は、前段、後段共に、1段階でも多段階でもよく、前段または後段をそれぞれ多段階で実施する場合は、各々同一条件、あるいは異なる条件で実施することができる。なお、後段は気相重合反応とすることが、PP粒子からEPRの溶出を抑えることができる点で好ましい。
- [0106] 本発明の共重合において、各触媒成分の使用量比は、本発明の効果を奏する限り任意であり、通常有機アルミニウム化合物（G）は固体触媒成分（I）中のチタン原子1モル当たり、1~2000モル、好ましくは50~1000モルの範囲で用いられる。外部電子供与性化合物（H）は、成分（G）1モル当たり、0.002~10モル、好ましくは0.01~2モル、特に好ましくは0.01~0.5モルの範囲で用いられる。各成分の接触順序は任意であるが、重合系内にまず有機アルミニウム化合物（G）を装入し、次いで成分（I）を接触させることが望ましい。

- [0107] 更に、本発明において、固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、および外部電子供与性化合物を含有する触媒を用いてオレフィンを共重合するにあたり（本重合ともいう。）、触媒活性、立体規則性およ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なうことが望ましい。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。
- [0108] 予備重合を行なうに際して、各成分およびモノマー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まず成分（G）を装入し、次いで固体触媒成分（I）を接触させた後、プロピレン等のオレフィン、またはプロピレンと1種あるいは2種以上の他のオレフィン類の混合物を接触させる。
- [0109] なお、成分（H）を組み合わせて予備重合を行なう場合は、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まず成分（G）を装入し、次いで成分（H）を接触させ、更に固体触媒成分（I）を接触させた後、プロピレン等のオレフィン、またはプロピレンと1種あるいは2種以上の他のオレフィン類の混合物を接触させる方法が望ましい。
- [0110] 本発明において得られる重合触媒を使用することで、同一重合条件において、より多くのゴム成分を共重合体中に含有させることができ、ブロック共重合体を幅広い製品に適用できる。また、ゴム部の重合持続性が高く、ゴム部多段重合によるゴム部の性質の制御が可能である。
- [0111] 一般的には、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が、本発明の方法で得られるプロピレン系ブロック共重合体は、異なったモノマー組成の重合体が多段階重合により製造されたものであり、ポリマー鎖としてつながっているものも一部含んでいるものの、主要部分は異なるモノマー組成で得られた2種類以上の重合体が個々の

重合ポリマー粒子内に混合して存在するものとなっている。

- [0112] 本発明の方法で得られたプロピレン系ブロック共重合体は、結晶性ポリプロピレン、あるいは結晶性ポリプロピレンとエチレン等の α -オレフィンを少量含む結晶性ポリプロピレン系ランダム共重合体（結晶性PP、ホモ部）が存在することで適度な剛性を維持し、さらに後段の重合で得られるエチレン-プロピレンゴム（EPR、ゴム部）等のランダム共重合体が存在することにより良好な耐衝撃性を示す。剛性と耐衝撃性のバランスは、結晶性PPとゴム部の比率で変化するが、本発明の方法で得られたプロピレン系ブロック共重合体は、後段の重合で得られるゴム部の重合活性（ブロック率）が高いため共重合体中のゴム部の比率が高く、またエチレン等の α -オレフィランダム共重合体中により多く入っているため、ゴム部の量、結晶部のエチレン含量見合いで相対的に高い剛性を示し、また同一ゴム部重合体見合いでは、高い衝撃強度を示す。

実施例

- [0113] 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。

- [0114] 以下に示す実施例および比較例において、固体触媒成分中のマグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子および内部電子供与性化合物の含有量は、以下の方法により測定したものである。

- [0115] （固体触媒成分中のマグネシウム原子の含有量）

固体触媒成分中のマグネシウム原子の含有量は、予め加熱減圧乾燥により溶媒成分を完全に除去した固体触媒成分を秤量後、塩酸溶液で溶解し、指示薬のメチルオレンジと飽和塩化アンモニウム溶液を加え、アンモニア水で中和後に加熱し、冷却後に一定容としたものをろ別して沈殿物（Tiの水酸化物）を除去し、得られたろ液を一定量分取し、加熱後に緩衝液とEBT混合指示薬を加え、EDTA溶液で滴定するEDTA滴定方法により測定した。

- [0116] （固体触媒成分中のチタン原子含有量）

固体触媒成分中のチタン原子含有量は、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。

[0117]（固体触媒成分中のハロゲン原子含有量）

固体触媒成分中のハロゲン原子含有量は、予め加熱減圧乾燥により溶媒成分を完全に除去した固体触媒成分を秤量し、硫酸と純水の混合溶液で処理して水溶液とした後に一定容としたものを所定量分取し、自動滴定装置（平沼産業株式会社製、COM-1500）を用い、硝酸銀標準溶液でハロゲン原子を滴定する硝酸銀滴定法により測定した。

[0118]（固体触媒成分中の内部電子供与性化合物の含有量）

固体触媒成分中に含まれる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）を用いて下記の条件にて測定することで求めた。また、各成分（各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 $40 \text{ ml}/\text{分}$

測定温度：気化室 280°C 、カラム 225°C 、検出器 280°C 、または気化室 265°C 、カラム 180°C 、検出器 265°C

[0119]（製造例1）

<（2-エトキシエチル）フェニルカーボネートの合成>

クロロ蟻酸フェニル 50 g と 2-エトキシエタノール 33 ml をジクロロメタン 300 ml に溶解させ、氷水にて 0°C に冷却した後、トリエチルアミン 48 ml を 30 分 かけて滴下した。滴下終了後 1 時間 かけてゆっくり室温

まで昇温し、その後12時間反応させた。反応終了後、該反応物をカラム分離および蒸留により精製した結果、21gの反応生成物を得た。

[0120] 1H-NMRによる分析を行った結果、それぞれ1H-NMRケミカルシフト値が、1.25 (t, 3H), 3.58 (q, 2H), 3.73 (m, 2H), 4.40 (t, 2H), 7.17~7.41 (m, 5H)であったことから、得られた生成物は(2-エトキシエチル)フェニルカーボネートであることが確認された。なお、GCによる測定を行なったところ、得られた(2-エトキシエチル)フェニルカーボネートの純度は、96.9%であった。

[0121] (製造例2)

<(2-エトキシエチル)エチルカーボネートの合成>

ピリジン54mlと2-エトキシエタノール30gをジクロロメタン500mlに溶解させ、氷水にて0度に冷却した後、クロロ蟻酸エチル54gを30分かけて滴下した。滴下終了後1時間かけてゆっくり室温まで昇温し、その後16時間反応させた。反応終了後、該反応物をカラム分離および蒸留により精製した結果、53gの反応生成物を得た。

[0122] 1H-NMRによる分析を行った結果、それぞれ1H-NMRケミカルシフト値が、1.14 (t, 3H), 1.23 (t, 3H), 3.46 (q, 2H), 3.56~3.62 (m, 2H), 4.12 (q, 2H), 4.18~4.23 (m, 2H)であったことから、得られた生成物は(2-エトキシエチル)エチルカーボネートであることが確認された。なお、GCによる測定を行なったところ、得られた(2-エトキシエチル)エチルカーボネートの純度は、98.0%であった。

[0123] (製造例3)

<(2-エトキシエチル)メチルカーボネートの合成>

ジメチルカーボネート700gと炭酸カリウム230gの混合液に2-エトキシエタノール100gを窒素下、25℃で滴下した。添加後、16時間攪拌し、ろ過によりろ液を回収し、濃縮後、減圧蒸留により精製した結果、

74 gの反応生成物を得た。

[0124] 1H-NMRによる分析を行った結果、それぞれ1H-NMRケミカルシフト値が、1.16 (t, 3H), 3.49 (q, 2H), 3.60~3.63 (m, 2H), 3.74 (s, 3H), 4.22~4.27 (m, 2H)であったことから、得られた生成物は(2-エトキシエチル)メチルカーボネートであることが確認された。なお、GCによる測定を行なったところ、得られた(2-エトキシエチル)メチルカーボネートの純度は、99.0%であった。

[0125] (製造例4)

<(2-メトキシエチル)メチルカーボネートの合成>

ジメチルカーボネート830gと炭酸カリウム270gの混合液に2-メトキシエタノール100gを窒素下、25℃で滴下した。添加後、16時間攪拌し、ろ過によりろ液を回収し、濃縮後、減圧蒸留により精製した結果、61gの反応生成物を得た。

[0126] 1H-NMRによる分析を行った結果、それぞれ1H-NMRケミカルシフト値が、3.34 (s, 3H), 3.55~3.60 (m, 2H), 3.74 (s, 3H), 4.22~4.26 (m, 2H)であったことから、得られた生成物は(2-メトキシエチル)メチルカーボネートであることが確認された。なお、GCによる測定を行なった所、得られた(2-メトキシエチル)メチルカーボネートの純度は、99.0%であった。

[0127] (製造例5)

<(2-エトキシエチル)p-メチルフェニルカーボネートの合成>

2-エトキシエタノール29gとジクロロメタン1000mlとの溶液にピリジン62.7gを0℃で加えた。さらに、p-トルイルクロロ蟻酸45gを0℃で滴下した。反応溶液は、20℃で16時間攪拌後、水で反応を停止し、ジクロロメタンで有機層を抽出した。抽出液は、塩水および炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、濃縮後、減圧蒸留により精製した結果、41gの反応生成物を得た。

[0128] $^1\text{H-NMR}$ による分析を行った結果、それぞれ $^1\text{H-NMR}$ ケミカルシフト値が、1.27 (t, 3H), 2.37 (s, 3H), 3.60 (q, 2H), 3.72~3.76 (m, 2H), 4.38~4.43 (m, 2H), 7.06~7.10 (m, 2H), 7.19 (d, 2H)であったことから、得られた生成物は(2-エトキシエチル) *p*-メチルフェニルカーボネートであることが確認された。なお、GCによる測定を行なった所、得られた(2-エトキシエチル) *p*-メチルフェニルカーボネートの純度は、98%であった。

[0129] (実施例1)

<固体触媒成分(11)の合成>

攪拌装置を備え、窒素ガスで十分に置換された内容積500mlのフラスコに、ジエトキシマグネシウム10g(87.4ミリモル)、トルエン55ml、四塩化チタン30ml、製造例2において得られた(2-エトキシエチル)エチルカーボネート(A)9ミリモル(1.46g)、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(B)1.2ミリモル(0.26g)を加え、温度100°Cで90分反応させた。反応終了後、反応生成物を100°Cのトルエン75mlで4回洗浄した。次に、新たに四塩化チタン10容量%のトルエン溶液100mlを加えて、100°Cに昇温し、15分間攪拌し反応させ、反応後、生成物を100°Cのトルエンで1回洗浄した。この操作をさらに2回行った後、40°Cの*n*-ヘプタン75mlで6回洗浄して固体触媒成分(11)を得た。この固体触媒成分(11)の固液を分離して固体分中のチタン含有量、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(B)含有量および(2-エトキシエチル)エチルカーボネート(A)含有量を測定したところ1.9重量%、2.1重量%(0.10ミリモル/g-固体触媒成分)および6.2重量%(0.38ミリモル/g-固体触媒成分)であった。A/Bモル比は3.8であった。

[0130] <重合触媒(Y1)の形成およびプロピレンホモ重合評価>

窒素ガスで完全に置換された内容積 2.0 リットルの攪拌機付オートクレーブに、トリエチルアルミニウム 1.32 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルおよび前記固体触媒成分 (I1) をチタン原子として 0.0026 ミリモル装入し、重合用触媒 (Y1) を形成した。その後、水素ガス 1.5 リットル、液化プロピレン 1.4 リットルを装入し、20°C で 5 分間予備重合を行なった後に昇温し、70°C で 1 時間重合反応を行なった。この時の固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、生成重合体中の p-キシレン可溶分の割合 (XS)、生成重合体のメルトフローレイトの値 (MFR)、分子量分布 (M_w/M_n) を表 1 に示した。

[0131] <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、下記式により求めた。

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

[0132] <重合体のキシレン可溶分 (XS) の測定>

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、外部温度をキシレンの沸点以上 (約 150°C) とすることにより、フラスコ内部の p-キシレンの温度を沸点下 (137~138°C) に維持しつつ、2 時間かけて重合体を溶解した。その後 1 時間かけて液温を 23°C 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、得られた残留物をキシレン可溶分 (XS) とし、その重量を重合体 (ポリプロピレン) に対する相対値 (重量%) で求めた。

[0133] <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) は、ASTM D 1238、JIS K 7210 に準じて測定した。

[0134] <重合体の分子量分布 (M_w/M_n) の測定>

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 (GPC) (Waters 社製 Alliance GPC/V2000) にて以下の

条件で測定して求めた重量平均分子量Mw及び数平均分子量Mnの比Mw/Mnによって評価した。

溶媒：o-ジクロロベンゼン（ODCB）

測定温度：140℃

カラム：昭和電工社製 UT-806×3本、HT-803×1本

サンプル濃度：1mg/mL-ODCB（10mg/10mL-ODCB）

B)

注入量：0.5mL

流量：1.0mL/min

[0135]（実施例2）

<重合触媒（Y2）の形成およびプロピレンホモ重合評価>

ジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPDMS）0.13ミリモルに代えて、ジイソプロピルジメトキシシラン（DIPDMS）0.13ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒（Y2）の形成および重合評価を行なった。重合結果を表1に示した。

[0136]（実施例3）

<重合触媒（Y3）の形成およびプロピレンホモ重合評価>

ジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPDMS）0.13ミリモルに代えて、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン（CMDMS）0.13ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒（Y3）の形成および重合評価を行なった。重合結果を表1に示した。

[0137]（実施例4）

<重合触媒（Y4）の形成およびプロピレンホモ重合評価>

ジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPDMS）0.13ミリモルに代えて、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（IIPDMP）0.13ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒（Y4）の形成および重合評価を行なった。重合結果を表1に示した。

[0138] (実施例5)

＜固体触媒成分(12)の合成＞

(2-エトキシエチル)エチルカーボネート(A)の添加量9ミリモル(1.46g)に代えて、15ミリモル(2.43g)とした以外は、実施例1と同様に固体触媒成分(12)を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量、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(B)含有量および(2-エトキシエチル)エチルカーボネート(A)含有量を測定したところ1.7重量%、1.8重量%(0.08ミリモル/g-固体触媒成分)および8.0重量%(0.49ミリモル/g-固体触媒成分)であった。A/Bモル比は6.1であった。

[0139] ＜重合触媒(Y5)の形成およびプロピレンホモ重合評価＞

固体触媒成分(11)に代えて、固体触媒成分(12)を用いた以外は、実施例1と同様に重合触媒(Y5)の形成および重合評価を行なった。重合結果を表1に示した。

[0140] (実施例6)

＜固体触媒成分(13)の合成＞

(2-エトキシエチル)エチルカーボネート(A)に代えて、製造例1において得られた(2-エトキシエチル)フェニルカーボネートを同モル用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分(13)を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量、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含有量および(2-エトキシエチル)フェニルカーボネート含有量を測定したところ2.7重量%、2.0重量%(0.09ミリモル/g-固体触媒成分)および5.1重量%(0.24ミリモル/g-固体触媒成分)であった。また、副生カーボネートとして(2-エトキシエチル)エチルカーボネートを2.0重量%(0.12ミリモル/g-固体触媒成分)含んでいた。したがって、副生したA成分を含めたA/Bモル比は、4.0であった。

[0141] ＜重合触媒(Y6)の形成およびプロピレンホモ重合評価＞

固体触媒成分（11）に代えて、固体触媒成分（13）を用いた以外は、実施例1と同様に重合触媒（Y6）の形成および重合評価を行なった。重合結果を表1に示した。

[0142]（実施例7）

＜固体触媒成分（14）の合成＞

（2-エトキシエチル）エチルカーボネート（A）に代えて、製造例3において得られた（2-エトキシエチル）メチルカーボネートを同モル用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分（14）を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量、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含有量および（2-エトキシエチル）メチルカーボネート含有量を測定したところ2.0重量%、2.0重量%（0.09ミリモル/g-固体触媒成分）および4.0重量%（0.27ミリモル/g-固体触媒成分）であった。A/Bモル比は3.0であった。

[0143] ＜重合触媒（Y7）の形成およびプロピレンホモ重合評価＞

固体触媒成分（11）に代えて、固体触媒成分（14）を用いた以外は、実施例1と同様に重合触媒（Y7）の形成および重合評価を行なった。重合結果を表1に示した。

[0144]（実施例8）

＜固体触媒成分（15）の合成＞

（2-エトキシエチル）エチルカーボネート（A）に代えて、製造例4において得られた（2-メトキシエチル）メチルカーボネートを同モル用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分（15）を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量、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含有量および（2-メトキシエチル）メチルカーボネート含有量を測定したところ1.8重量%、1.5重量%（0.07ミリモル/g-固体触媒成分）および4.0重量%（0.30ミリモル/g-固体触媒成分）であった。A/Bモル比は4.3であった。

[0145] ＜重合触媒（Y8）の形成およびプロピレンホモ重合評価＞

固体触媒成分（11）に代えて、固体触媒成分（15）を用いた以外は、実施例1と同様に重合触媒（Y8）の形成および重合評価を行なった。重合結果を表1に示した。

[0146]（実施例9）

<固体触媒成分（16）の合成>

（2-エトキシエチル）エチルカーボネート（A）に代えて、製造例5において得られた（2-エトキシエチル）p-メチルフェニルカーボネートを同モル用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分（16）を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量、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含有量および（2-エトキシエチル）p-メチルフェニルカーボネート含有量を測定したところ2.2重量%、1.5重量%（0.07ミリモル/g-固体触媒成分）および5.6重量%（0.25ミリモル/g-固体触媒成分）であった。また、副生カーボネートとして（2-エトキシエチル）エチルカーボネートを1.5重量%（0.09ミリモル/g-固体触媒成分）含んでいた。したがって、A/Bモル比は副生A成分を含めて、4.9であった。

[0147] <重合触媒（Y9）の形成およびプロピレンホモ重合評価>

固体触媒成分（11）に代えて、固体触媒成分（16）を用いた以外は、実施例1と同様に重合触媒（Y9）の形成および重合評価を行なった。重合結果を表1に示した。

[0148]（実施例10）

<固体触媒成分（17）の合成>

（2-エトキシエチル）エチルカーボネート（A）の添加量9ミリモル（1.46g）に代えて、12ミリモル（1.94g）とし、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（B）の添加量1.2ミリモル（0.26g）に代えて、0.4ミリモル（0.09g）とした以外は、実施例1と同様に固体触媒成分（17）を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量、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 (B) 含有量および (2-エトキシエチル) エチルカーボネート (A) 含有量を測定したところ 2.2 重量%、0.7 重量% (0.03 ミリモル/g-固体触媒成分) および 9.1 重量% (0.56 ミリモル/g-固体触媒成分) であった。A/B モル比は 18.7 であった。

[0149] <重合触媒 (Y10) の形成およびプロピレンホモ重合評価>

固体触媒成分 (I1) に代えて、固体触媒成分 (I7) を用いた以外は、実施例 1 と同様に重合触媒 (Y10) の形成および重合評価を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0150] (実施例 11)

<固体触媒成分 (I8) の合成>

(2-エトキシエチル) エチルカーボネート (A) の添加量を 9 ミリモル (1.46 g) に代えて、15 ミリモル (2.42 g) とし、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 (B) の添加量 1.2 ミリモル (0.26 g) に代えて、4.0 ミリモル (0.87 g) とした以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (I8) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量、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 (B) 含有量および (2-エトキシエチル) エチルカーボネート (A) 含有量を測定したところ 1.5 重量%、4.3 重量% (0.20 ミリモル/g-固体触媒成分) および 12.5 重量% (0.77 ミリモル/g-固体触媒成分) であった。A/B モル比は 3.8 であった。

[0151] <重合触媒 (Y11) の形成およびプロピレンホモ重合評価>

固体触媒成分 (I1) に代えて、固体触媒成分 (I8) を用いた以外は、実施例 1 と同様に重合触媒 (Y11) の形成および重合評価を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0152] (比較例 1)

<固体触媒成分 (i1) の合成>

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の添加を省略し、成分 (A) と成分 (B) の合計と同モル量の (2-エトキシエ

チル) エチルカーボネートを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (i 1) を調製した。すなわち、比較例 1 は内部ドナーとして、成分 (A) のみを使用したものである。得られた固体触媒成分中のチタン含有量および (2-エトキシエチル) エチルカーボネート含有量を測定したところ 2.4 重量% および 8.4 重量% (0.52 ミリモル/g-固体触媒成分) であった。

[0153] <重合触媒 (y 1) の形成およびプロピレンホモ重合評価>

固体触媒成分 (l 1) に代えて、固体触媒成分 (i 1) を用いた以外は、実施例 1 と同様に重合触媒 (y 1) の形成および重合評価を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0154] (比較例 2)

<固体触媒成分 (i 2) の合成>

(2-エトキシエチル) エチルカーボネートの添加を省略し、成分 (A) と成分 (B) の合計に等しいモル量の 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を用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (i 2) を調製した。すなわち、比較例 2 は内部ドナーとして、成分 (B) のみを使用したものである。得られた固体触媒成分中のチタン含有量および 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含有量を測定したところ 5.4 重量% および 11.0 重量% (0.51 ミリモル/g-固体触媒成分) であった。

[0155] <重合触媒 (y 2) の形成およびプロピレンホモ重合評価>

固体触媒成分 (l 1) に代えて、固体触媒成分 (i 2) を用いた以外は、実施例 1 と同様に重合触媒 (y 2) の形成および重合評価を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0156]

[表1]

実施例	内部 ドナー種*1	外部 ドナー種*2	重合活性 (g-PP/g-触媒)	XS (重量%)	Mw/Mn	MFR (g/10分)
実施例1	EEECA+ IIDMP	DCPDMS	55,700	1.0	5.0	3.6
実施例2	EEECA+ IIDMP	DIPDMS	52,900	1.4	4.7	6.8
実施例3	EEECA+ IIDMP	CMDMS	53,100	1.8	4.4	9.6
実施例4	EEECA+ IIDMP	IIDMP	42,000	2.0	4.3	27
実施例5	EEECA+ IIDMP	DCPDMS	50,000	0.8	5.3	3.2
実施例6	EETCA+ IIDMP	DCPDMS	57,500	1.4	5.0	4.0
実施例7	EEMCA+ IIDMP	DCPDMS	46,600	1.1	5.4	3.8
実施例8	MEMCA+ IIDMP	DCPDMS	45,800	1.1	5.3	3.8
実施例9	EEMPCA+ IIDMP	DCPDMS	59,500	1.7	5.5	4.3
実施例10	EEECA+ IIDMP	DCPDMS	47,200	0.8	5.2	3.0
実施例11	EEECA+ IIDMP	DCPDMS	58,200	1.4	4.6	5.2
比較例1	EEECA	DCPDMS	41,500	1.2	5.8	2.5
比較例2	IIDMP	DCPDMS	73,700	2.4	3.8	26

[0157] 表1中、EEECA：(2-エトキシエチル)エチルカーボネート、EETCA：(2-エトキシエチル)フェニルカーボネート、EEMCA：(2-エトキシエチル)メチルカーボネート、MEMCA：(2-メトキシエチル)メチルカーボネート、EEMPCA：(2-エトキシエチル)p-メチルフェニルカーボネート、IIDMP：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、DCPDMS：ジシクロペンチルジメトキシシラン、DIPDMS：ジイソプロピルジメトキシシラン、CMDMS：シクロヘキシルメチルジメトキシシラン

[0158] 表1の結果から、実施例1～11において、成分(A)と成分(B)の電子供与性化合物を併用して得られた固体触媒成分は、成分(A)の電子供与性化合物を単独で使用する場合(比較例1)や、成分(B)の電子供与性化合物を単独で使用する場合(比較例2)に比べて、重合活性と立体規則性の

バランスが優れ、かつ、分子量分布(Mw/Mn)がフタル酸エステル系と同様、成型加工性に優れた適度な範囲(4.5から5.7)に保たれている。

[0159] (実施例12)

<固体触媒成分(19)の合成>

十分に窒素で置換した500ml丸底フラスコに、精製n-ヘプタン120mlを導入した。更に、無水塩化マグネシウム15g、テトラ(n-ブトキシ)チタンを106ml添加して、90℃で1.5時間反応させ均一な溶解液とした。次いで均一な溶解液を40℃に冷却した。40℃に保持したままメチルヒドロジェンポリシロキサン(20センチストークスのもの)を24ml添加し、5時間析出反応を行った。析出した固体生成物を精製n-ヘプタンで十分に洗浄した。次いで、窒素で十分に置換した攪拌装置を備えた容量500ml丸底フラスコに、析出した固体生成物を40g(Mg原子換算で65ミリモル)導入し、更に精製n-ヘプタンを導入して、固体生成物の濃度が200mg/mlとなる様にした。ここに、四塩化ケイ素を12ml添加して、90℃で3時間反応を行った。反応生成物を精製n-ヘプタンで十分に洗浄し、反応生成物の濃度が100mg/mlとなる様に精製n-ヘプタンを導入し、製造例3において得られた(2-エトキシエチル)メチルカーボネート(A)7ミリモル(1.14g)、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(B)1.0ミリモル(0.22g)を加え、70℃で1時間反応を行った。反応生成物を精製n-ヘプタンで十分に洗浄し、精製したn-ヘプタンを100ml導入した。ついで、四塩化チタンを20ml加えた後、95℃で3時間反応した。反応終了後、上澄みを抜き出し、さらに四塩化チタンを20ml追加し、100℃で2時間反応した。反応生成物を精製n-ヘプタンで6回洗浄した。得られた固体生成物を減圧乾燥して粉末状の固体触媒成分(19)を得た。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は3.2重量%であった。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含有量および(2-エトキシエチル)メチルカーボネート含有量を測定したところ2.2重量%(0.

10ミリモル/g-固体触媒成分)および4.8重量%(0.32ミリモル/g-固体触媒成分)であった。A/Bモル比は3.2であった。

[0160] <重合触媒(Y12)の形成およびプロピレンホモ重合評価>

固体触媒成分(11)に代えて、固体触媒成分(19)を用いた以外は、実施例1と同様に重合触媒(Y12)の形成および重合評価を行なった。重合結果を表2に示した。

[0161] (実施例13)

<固体触媒成分(110)の合成>

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1.2ミリモル(0.26g)に代えて、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレンを等モル使用した以外は実施例10と同様の製造方法で、固体触媒成分(110)を調製した。チタン含有量、9,9-ビスメトキシメチルフルオレン含有量および(2-エトキシエチル)メチルカーボネート含有量を測定したところ2.4重量%、3.0重量%(0.12ミリモル/g-固体触媒成分)および5.5重量%(0.36ミリモル/g-固体触媒成分)であった。A/Bモル比は3.0であった。

[0162] <重合触媒(Y13)の形成およびプロピレンホモ重合評価>

固体触媒成分(11)に代えて、固体触媒成分(110)を用いた以外は、実施例1と同様に重合触媒(Y13)の形成および重合評価を行なった。重合結果を表2に示した。

[0163] (実施例14)

<固体触媒成分(111)の合成>

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0.4ミリモル(0.09g)に代えて、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン1.2ミリモル(0.24g)とした以外は、実施例10と同様に固体触媒成分(111)を調製した。チタン含有量、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン含有量および(2-エトキシエチル)メチルカーボネート含有量を測定したところ2.

1重量%、2.3重量% (0.11ミリモル/g - 固体触媒成分) および6.6重量% (0.43ミリモル/g - 固体触媒成分) であった。A/Bモル比は3.0であった。

[0164] <重合触媒 (Y14) の形成およびプロピレンホモ重合評価>

固体触媒成分 (I1) に代えて、固体触媒成分 (I11) を用いた以外は、実施例1と同様に重合触媒 (Y14) の形成および重合評価を行なった。重合結果を表2に示した。

[0165] (比較例3)

<固体触媒成分 (i3) の合成>

(2-エトキシエチル)メチルカーボネート (A) の添加を省略したこと、及び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1.0ミリモル (0.22g) に代えて、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン10ミリモル (2.2g) としたこと以外は、実施例12と同様にして、固体触媒成分 (i3) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量、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含有量を測定したところ2.8重量%および12.3重量% (0.56ミリモル/g - 固体触媒成分) であった。A/Bモル比は0であった。

[0166] <重合触媒 (y3) の形成およびプロピレンホモ重合評価>

固体触媒成分 (I1) に代えて、固体触媒成分 (i3) を用いた以外は、実施例1と同様に重合触媒 (y3) の形成および重合評価を行なった。重合結果を表2に示した。

[0167]

[表2]

実施例	内部 ドナー種*1	外部 ドナー種*2	重合活性 (g-PP/g-触媒)	X S (重量%)	Mw/Mn	MFR (g/10分)
実施例 12	EEMCA+ I I DMP	DCPDMS	45, 500	1. 2	5. 0	4. 3
実施例 13	EEMCA+ 9,9-BMMF	DCPDMS	49, 900	1. 4	5. 1	5. 5
実施例 14	EEMCA+ I B DMP	DCPDMS	53, 100	1. 3	5. 2	8. 1
比較例 3	I I DMP	DCPDMS	43, 000	2. 4	3. 4	6. 7

[0168] 表2中、9,9-BMMF : 9,9-ビス (メトキシメチル) フルオレン、I B DMP : 2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン

[0169] (実施例15)

<重合触媒 (B1) の形成およびプロピレン系ブロック共重合評価>

窒素ガスで完全に置換された内容積2. 0リットルの攪拌機付オートクレーブに、トリエチルアルミニウム2. 4ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0. 24ミリモルおよび上記固体触媒成分 (I1) をチタン原子換算で0. 003ミリモル装入し、プロピレン系ブロック共重合触媒 (B1) を調製した。

[0170] <プロピレン系ブロック共重合体の製造>

上記プロピレン系ブロック共重合触媒 (B1) の存在下、さらに液化プロピレン15モルと水素ガス0. 20MPa (分圧) を装入し、20℃で5分間予備重合を行なった後、70℃で75分間、一段目のホモプロピレン (ホモ段) 重合反応を行なった。ホモ段重合終了後、反応機の温度を室温に下げつつモノマーをパージし、その後オートクレーブ全体の重量を計量することで、重合開始前にあらかじめ秤量した重量との差から前段の重合量を求めた。窒素下でMFR測定用に一部のポリマーをサンプリングした後、再度モノマー供給ライン等を接続し、エチレン/プロピレン/水素を、それぞれモル比が1. 0/1. 0/0. 043となるように上記攪拌機付オートクレーブ内に投入した後、70℃まで昇温し、エチレン/プロピレン/水素を、それぞれリットル/分が2/2/0. 086の割合となるように導入しつつ、1

、2 MP a、70℃、1時間の条件で重合反応させることにより、プロピレン系ブロック共重合体を得た。

[0171] 得られたプロピレン系ブロック共重合体において、以下の方法により、プロピレン系ブロック共重合体活性（ICP（インパクトコポリマー）活性）（ $g-ICP / (g-cat)$ ）、共重合部の重合割合（ブロック率）（wt%）を測定して重合活性持続性を評価するとともに、ホモ段重合体のMFR、全体ICPのMFR、さらには得られたプロピレン系ブロック共重合体のゴム量を示すEPR含量（wt%）、EPR中のエチレン含量（wt%）、キシレン不溶分中のエチレン含量（wt%）を測定した。結果を表3に示す。

[0172]（ICP重合活性）

固体触媒成分1g当たりのプロピレン系ブロック共重合活性を、下記式により求めた。

$$\begin{aligned} & \text{プロピレン系ブロック共重合活性 (g-ICP/g-触媒)} \\ & = (I(g) - F(g) + J(g)) / [\{ \text{オレフィン類重合用触媒中の固体触媒成分の質量 (g)} \times ((G(g) - F(g) - J(g))) \} / (G(g) - F(g))] \end{aligned}$$

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

[0173] <ブロック率（質量%）>

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

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

[0174] <EPR含量（ICP重合体中のキシレン可溶分量）>

攪拌装置を具備したフラスコ内に、5.0gの共重合体（ICPプロピレン重合体）と、250mlのp-キシレンを装入し、外部温度をキシレンの沸点以上（約150℃）とすることにより、フラスコ内部のp-キシレンの温度を沸点下（137～138℃）に維持しつつ、2時間かけて重合体を溶解した。その後1時間かけて液温を23℃まで冷却し、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（プロピレン系ブロック共重合体）に対する相対割合（質量%）を算出して、EPR含量とした。

[0175] <EPR中のエチレン含量の測定>

EPR中のエチレン含量は、上記EPR含量（ICP重合体中のキシレン可溶分量）測定操作においてキシレン抽出して得たEPR部（キシレン可溶分）を少量サンプリングし、ホットプレスにてフィルム状に成形した後、フーリエ変換赤外分光装置（FT-IR）（Thermonicolet製、Avatar）を用いて測定した吸光度とフィルムの厚みから、複数の含量既知サンプルより作成した検量線をもとに算出した。

測定波長：720 cm^{-1} および1150 cm^{-1}

フィルム厚み：0.1～0.2mm

[0176] <キシレン不溶分中のエチレン含量>

上記でキシレン抽出して得たキシレン不溶部を少量サンプリングし、ホットプレスにてフィルム状に成形した後、上記EPR中のエチレン含量と同様にして、キシレン不溶分中のエチレン含量を算出した。

[0177] <重合体の溶融流れ性（MFR）>

ホモポリプロピレンならびにICP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、JISK 7210に準じて測定した。

[0178] （実施例16）

ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.24ミリモルに代えて、ジイソプロピルジメトキシシラン (DIPDMS) 0.24ミリモルを用いた以外は、実施例15と同様にして重合触媒 (B2) の形成および重合評価を行なった。重合結果を表3に示した。

[0179] (実施例17)

ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.24ミリモルに代えて、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.24ミリモルを用いた以外は、実施例15と同様にして重合触媒 (B3) の形成および重合評価を行なった。重合結果を表3に示した。

[0180] (比較例4)

<重合触媒 (y4) の形成およびプロピレン系ブロック共重合体の製造>

固体触媒成分 (l1) に代えて、固体触媒成分 (i1) を用いた以外は、実施例15と同様にして、重合触媒 (y4) の形成および重合を行なった。重合結果を表3に示した。

[0181] (比較例5)

<重合触媒 (y5) の形成およびプロピレン系ブロック共重合体の製造>

固体触媒成分 (A1) に代えて、固体触媒成分 (i2) を用いた以外は、実施例15と同様にして、重合触媒 (y5) の形成および重合を行なった。重合結果を表3に示した。

[0182]

[表3]

	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	比較例 4	比較例 5
ICP活性 (g-ICP/g-触媒)	49,200	46,300	56,700	39,300	72,800
PP-MFR (g/10分)	31	53	150	17	190
ICP-MFR (g/10分)	5.8	13	47	2.1	89
ブロック率 (wt%)	27.6	26.4	28.3	29.0	14.7
EPR含量 (wt%)	24.4	23.9	25.1	26.5	13.8
EPR中エチレン 含量 (wt%)	41.3	44.0	41.0	40.5	44.2
キシレン不溶部 エチレン含量 (wt%)	5.8	5.6	6.4	6.6	3.2
EPR中エチレン/ 全体エチレン比	0.70	0.71	0.72	0.71	0.68

[0183] 表3の結果から、本願実施例で得られた固体触媒成分を用いて調製されたオレフィン類重合用触媒は、多段重合を行った際、トータルの重合収率が高いだけでなく、後段の共重合活性が高く、プロピレン-エチレンブロック共重合体中にエチレンが多く導入されていることから、共重合時におけるオレフィン類の重合持続性に優れている。さらに、インパクトコポリマー（ICP）共重合性能に優れるため、得られた共重合体は、ブロック率が良好であるとともに、エチレンが効率的にゴム部に導入され、剛性と耐衝撃強度のバランスが良好である。一方、比較例4の結果から、成分（A）で表される化合物を内部電子供与性化合物として使用せず、ジエーテル化合物のみを使用する固体触媒成分は、オレフィン類の重合活性持続性に劣るため、多段重合を行った際、プロピレン-エチレンブロック共重合体のトータルの収率は低く、後段のエチレンのランダム共重合体へのエチレンの取り込み率は高いものの、エチレン共重合体自体の活性が低く、後段の共重合活性（ブロック率）や、得られる共重合体中のゴム部（EPR）含有率が低い。さらに、共重合体中の合計エチレン量に対するゴム部（EPR）中のエチレン量が少なくなり、剛性と耐衝撃強度のバランスが悪くなる。

[0184]（実施例18）

<固体触媒成分 (112) の合成>

十分に窒素で置換した300ml丸底フラスコに、精製n-デカン30mlを導入した。更に、無水塩化マグネシウム5.7g、2-エチルヘキサノール28mlを添加して、130℃で2.0時間反応させ均一な溶解液とした。次いで(2-エトキシエチル)エチルカーボネート(A)8.8ミリモル(1.43g)を加えて1時間攪拌し、室温に冷却した。次いで、窒素で十分に窒素置換した攪拌装置を備えた容量500ml丸底フラスコに四塩化チタン240mlを導入し、-20℃に冷却してから前記の溶解液を滴下しながら1時間かけて加えた。全量を添加した後、2時間かけて110℃まで昇温し、(2-エトキシエチル)エチルカーボネート(A)5.5ミリモル(0.89g)、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(B)3.6ミリモル(0.78g)を加え、110℃で2時間反応を行った。反応後、上澄みを抜き出し、さらに四塩化チタンを240ml追加し、110℃で2時間反応した。反応終了後、得られた反応生成物は、110℃の精製n-デカンで2回洗浄し、更に40℃の精製n-ヘキサンで4回洗浄した。得られた固体生成物を減圧乾燥して粉末状の固体触媒成分(112)を得た。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は1.9重量%であった。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含量および(2-エトキシエチル)エチルカーボネート含量を測定したところ3.5重量%(0.16ミリモル/g-固体触媒成分)および6.5重量%(0.40ミリモル/g-固体触媒成分)であった。A/Bモル比は2.5であった。

[0185] <重合触媒(Y15)の形成およびプロピレンホモ重合評価>

固体触媒成分(11)に代えて、固体触媒成分(112)とした以外は、実施例3と同様に重合触媒(Y15)の形成および重合評価を行った。重合結果を表4に示した。

[0186] (比較例6)

<固体触媒成分(i4)の合成>

十分に窒素で置換した300ml丸底フラスコに、精製n-デカン30mlを導入した、更に、無水塩化マグネシウム5.7g、2-エチルヘキサノール28mlを添加して、130℃で2.0時間反応させ均一な溶解液とした。次いでフタル酸無水物8.8ミリモル(1.30g)を加えて1時間攪拌し、室温に冷却した。次いで、窒素で十分に窒素置換した攪拌装置を備えた容量500ml丸底フラスコに四塩化チタン240mlを導入し、-20℃に冷却してから前記の溶解液を滴下しながら1時間かけて加えた。全量を添加した後、2時間かけて110℃まで昇温し、フタル酸ジイソブチル11.9ミリモル(3.32g)を加え、110℃で2時間反応を行った。反応後、上澄みを抜き出し、さらに四塩化チタンを240ml追加し、110℃で2時間反応した。反応終了後、得られた反応生成物は、110℃の精製n-デカンで2回洗浄し、更に40℃の精製n-ヘキサンで4回洗浄した。得られた固体生成物を減圧乾燥して粉末状の固体触媒成分(i4)を得た。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は3.4重量%であった。フタル酸ジイソブチル含量を測定したところ13.5重量%(0.48ミリモル/g-固体触媒成分)であった。

[0187] <重合触媒(y6)の形成およびプロピレンホモ重合評価>

固体触媒成分(i1)に代えて、固体触媒成分(i4)とした以外は、実施例3と同様に重合触媒(y6)の形成および重合評価を行った。重合結果を表4に示した。表4中、DIBPはフタル酸ジイソブチルである。

[0188] [表4]

実施例	内部ドナー種	外部ドナー種	重合活性 (g-PP/g-触媒)	X S (重量%)	Mw/Mn	MFR (g/10分)
実施例18	EEECA+ IIDMP	CMDMS	43,900	1.5	4.6	11
比較例6	DIBP	CMDMS	40,400	2.3	4.8	17

[0189] (実施例 19)

＜重合触媒 (C1) の形成および気相エチレン-プロピレン共重合評価＞

窒素ガスで完全に置換された内容積 2.0 リットルの攪拌機付オートクレーブに、トリエチルアルミニウム 2.2 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.22 ミリモルおよび上記固体触媒成分 (I1) をチタン原子換算で 0.003 ミリモル装入し、気相エチレン-プロピレン共重合触媒 (C1) を調製した。

[0190] <エチレン-プロピレン共重合体の製造＞

上記気相エチレン-プロピレン共重合触媒 (C1) の存在下、プロピレンガス 0.1 MPa を装入し、20°C で 5 分間予備重合を行った後、5 分間で 60°C に昇温し、エチレン/プロピレン/水素をそれぞれリットル/分が 0.3/6.0/0.24 の割合となるように導入し、1.0 MPa、60°C、1 時間の条件で重合させることにより、エチレン-プロピレン共重合体を得た。この時の固体触媒成分 1 g 当たりの共重合活性、生成重合体中の p-キシレン可溶分の割合 (XS)、生成重合体のメルトフローレイトの値 (MFR)、共重合体中のエチレン含率 (重量%) を表 5 に示した。

[0191] <共重合体中のエチレン含率＞

得られた共重合体を少量サンプリングし、ホットプレスにてフィルム状に成形した後、上記 EPR 中のエチレン含量と同様にして、共重合体中のエチレン含量を算出した。

[0192] [表5]

実施例	共重合活性 (g-copolymer/g-触媒)	XS (重量%)	MFR (g/10分)	共重合体中の エチレン含率 (重 量%)
実施例 19	17,800	4.7	7.8	3.5

[0193] (実施例 20)

<重合触媒 (C2) の形成およびプロピレンのスラリー重合評価>

窒素ガスで完全に置換された内容積 1.5 リットルの攪拌機付オートクレーブに、精製 n-ヘプタン 700 ml、トリエチルアルミニウム 2.1 ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.21 ミリモルおよび上記固体触媒成分 (I1) をチタン原子換算で 0.005 ミリモル装入し、スラリー重合触媒 (C2) を調製した。

[0194] <プロピレンスラリー重合評価>

上記スラリー重合触媒 (C2) の存在下、プロピレンガス 0.1 MPa を装入し、20°C で 30 分間予備重合を行った後、70°C に昇温し、水素 100 ml を装入し、プロピレン 0.6 MPa、70°C、2 時間の条件で重合させた。重合後、重合液を濾過することにより、プロピレン重合体を得た。また、ろ液からヘプタンを蒸発させることで溶媒可溶性のプロピレン重合体成分を回収した。この時の固体触媒成分 1 g 当たりのスラリー重合活性、重合収率、沸騰ヘプタン不溶分 (HI)、MFR、XS 及び分子量分布 (Mw/Mn) を表 6 に示した。

[0195] <スラリー重合活性>

固体触媒成分 1 g 当たりのスラリー重合活性は、プロピレン重合体と溶媒可溶成分の合計質量を用いた固体触媒成分の質量で割ることにより求めた。

[0196] <重合収率>

重合収率は、プロピレン重合体と溶媒可溶成分の合計質量に対する溶媒可溶成分の質量割合である。

[0197] <沸騰ヘプタン不溶分 (HI)>

HI は、プロピレン重合体 5 g を円筒ろ紙に装入し、高温ソックスレー抽出装置を用いて沸騰ヘプタン可溶成分を抽出し、得られた残留物の重量を求め、装入したプロピレン重合体に対する相対割合 (質量%) である。

[0198]

[表6]

試験例	スラリー重合活性 (g-PP/g-触媒)	重合収率 (質量%)	HI (質量%)	MFR (g/10分)	XS (質量%)	Mw/Mn
実施例20	19,700	98.8	98.2	16	1.5	4.4

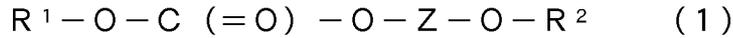
産業上の利用可能性

[0199] 本発明によれば、新規なオレフィン類重合用固体触媒成分を用いることで、高活性、高立体規則性のホモポリプロピレン並びに少量エチレンを含有するプロピレン系ランダム共重合体の製造が可能となり、また、多層連続重合においては、前段でプロピレンホモ重合、後段でエチレンおよびプロピレンの共重合を行い、高い剛性と高い耐衝撃性を兼ね備えたプロピレン系ブロック共重合体を、高収率で製造する方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1]

マグネシウム、チタン、ハロゲン、下記一般式(1)；



(式中、 R^1 および R^2 は、炭素数1～24の炭化水素基若しくは置換炭化水素基またはヘテロ原子含有基を示し、互いに同一であっても異なってもよく、Zは炭素原子又は炭素鎖を介して結合する結合性基を示す。)で表されるカーボネート化合物(A)および2つ以上のエーテル基を有するエーテル化合物(B)を含有す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]

前記炭素数1～24の炭化水素基若しくは置換炭化水素基が、直鎖状アルキル基、分岐アルキル基、ビニル基、直鎖状アルケニル基若しくは分岐アルケニル基、直鎖状ハロゲン置換アルキル基、分岐ハロゲン置換アルキル基、直鎖状ハロゲン置換アルケニル基、分岐ハロゲン置換アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロゲン置換シクロアルキル基、ハロゲン置換シクロアルケニル基、芳香族炭化水素基またはハロゲン置換芳香族炭化水素基であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項3]

前記ヘテロ原子含有基が、結合末端が炭素原子である窒素原子含有炭化水素基、結合末端が炭素原子である酸素原子含有炭化水素基、結合末端が炭素原子であるリン含有炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項4]

前記Zが、下記一般式(2)；

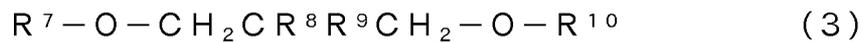


(式中、 R^3 ～ R^6 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基あるいはシクロアルケニル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水

素基を示し、同一または異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。) で表される基であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項5] 前記エーテル化合物(B)が、1,3-ジエーテルであることを特徴とする請求項1のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項6] 前記1,3-ジエーテルが、下記一般式(3)；



(式中、 R^8 および R^9 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あるいはシクロアルケニル基、炭素数6~12の芳香族炭化水素基あるい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し、同一または異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。 R^7 および R^{10} 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あるい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し、同一または異なってもよい。) で表される化合物であることを特徴とする請求項5記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項7] 前記エーテル化合物(B)が、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパンまたは9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレンであることを特徴とする請求項5記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項8] 前記エーテル化合物(B)は、0.02ミリモル/グラム固体触媒成分以上含有することを特徴とする請求項1記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

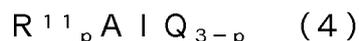
[請求項9] 前記カーボネート化合物（A）と前記エーテル化合物（B）とのモル比が2.5以上であることを特徴とする請求項1のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項10] マグネシウム化合物、ハロゲン含有チタン化合物、下記一般式（1）；



（式中、 R^1 および R^2 は、炭素数1～24の炭化水素基若しくは置換炭化水素基またはヘテロ原子含有基を示し、互いに同一であっても異なってもよく、Zは炭素原子又は炭素鎖を介して結合する結合性基を示す。）で表されるカーボネート化合物（A）および2つ以上のエーテル基を有するエーテル化合物（B）を接触させ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11] (I) 請求項1～9のいずれか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（4）；



（式中、 R^{11} は炭素数1～6のアルキル基を示し、Qは水素原子あるいはハロゲンを示し、pは $0 < p \leq 3$ の実数で、複数の R^{11} は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から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

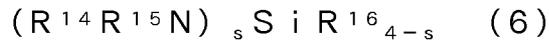
[請求項12] 更に、(III) 外部電子供与性化合物を接触させて得られることを特徴とする請求項11に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項13] 前記 (III) の外部電子供与性化合物が、下記一般式（5）；



（式中、 R^{12} は炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基のいずれかであり、qは $0 < q \leq 3$ の整数で、qが2以上の場合、複数の R^{12} は同一であっても異なってもよい。 R^{13} は炭素

数 1～4 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基を示し、複数の R¹³は同一であっても異なってもよい。) および、下記一般式 (6) ;



(式中、R¹⁴とR¹⁵は水素原子、炭素数 1～20 の直鎖アルキル基または炭素数 3～20 の分岐状アルキル基、ビニル基、アラルキル基、炭素数 3～20 のアルケニル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基あるいはシクロアルケニル基、又は炭素数 6～20 のアリール基であり、R¹⁴とR¹⁵は同一であっても異なってもよく、またR¹⁴とR¹⁵が互いに結合して環を形成してもよい。R¹⁶は炭素数 1～20 の直鎖アルキル基または炭素数 3～20 の分岐状アルキル基、ビニル基、アラルキル基、炭素数 3～12 のアルケニル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、又は炭素数 6～20 のアリール基であり、R¹⁶が複数ある場合、複数のR¹⁶は同一であっても異なってもよい。s は 1 から 3 の整数である。) から選択される 1 種または 2 種以上の有機ケイ素化合物であることを特徴とする請求項 12 記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項14] 請求項 11～13 のいずれか 1 項に記載のオレフィン類重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合を行な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15] 該オレフィン類の重合が、プロピレンと α -オレフィンの共重合であることを特徴とする請求項 14 記載のオレフィン類重合体の製造方法。

[請求項16] プロピレン単独の重合あるいはプロピレンとエチレンとの共重合後、プロピレンとエチレン、あるいはプロピレンと α -オレフィンの共重合を行うことを特徴とする請求項 15 記載のオレフィン類重合体の製造方法。

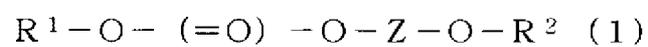
[図1]

(A) オレフィン重合用固体触媒成分

マグネシウム化合物

チタン化合物

(1) 式で表される化合物



および ジエーテル化合物

(B) 有機アルミニウム成分

(C) 外部電子供与性化合物

オレフィン
重合触媒

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2014/070450
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F4/654(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i, C08F297/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F4/60-4/70, C08F10/00, C08F297/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2014-162906 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 08 September 2014 (08.09.2014), claims; paragraphs [0153] to [0154]; example 10 (Family: none)	1-16
A	WO 2013/042400 A1 (Toho Titanium Co., Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), claims; paragraph [0061]; examples & EP 2759552 A1 & TW 201313760 A & KR 10-2014-0068906 A & CN 103764689 A	1-16
E, A	WO 2014/132759 A1 (Toho Titanium Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), claims; paragraphs [0061] to [0062]; examples (Family: none)	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 October, 2014 (03.10.14)	Date of mailing of the international search report 14 October, 2014 (14.10.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070450

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-102029 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 18 April 1995 (18.04.1995), claims; paragraphs [0039] to [0052], [0119] to [0139]; examples & EP 0641807 A2 & US 5618886 A	1-16
A	JP 11-116615 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 April 1999 (27.04.1999), claims; paragraphs [0053] to [0063]; examples & EP 0896969 A1 & US 6323150 B1	1-16
A	JP 9-20804 A (Montell North America Inc.), 21 January 1997 (21.01.1997), claims; paragraphs [0004], [0006] to [0007]; examples & EP 0728770 A1 & US 5723400 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F4/654(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i, C08F297/08(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F4/60-4/70, C08F10/00, C08F297/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
EX	JP 2014-162906 A（東邦チタニウム株式会社）2014.09.08, 特許請求の範囲, [0153]-[0154], 実施例 10 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2013/042400 A1（東邦チタニウム株式会社）2013.03.28, 特許請求の範囲, [0061], 実施例 & EP 2759552 A1 & TW 201313760 A & KR 10-2014-0068906 A & CN 103764689 A	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日	03.10.2014	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤本 保	4 J 9 5 5 2
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
EA	WO 2014/132759 A1 (東邦チタニウム株式会社) 2014.09.04, 特許請求の範囲, [0061]-[0062], 実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 7-102029 A (三井石油化学工業株式会社) 1995.04.18, 特許請求の範囲, [0039]-[0052], [0119]-[0139], 実施例 & EP 0641807 A2 & US 5618886 A	1-16
A	JP 11-116615 A (三井化学株式会社) 1999.04.27, 特許請求の範囲, [0053]-[0063], 実施例 & EP 0896969 A1 & US 6323150 B1	1-16
A	JP 9-20804 A (モンテル、ノース、アメリカ、インコーポレーテッド) 1997.01.21, 特許請求の範囲, [0004], [0006]-[0007], 実施例 & EP 0728770 A1 & US 5723400 A	1-16