

(43) 国際公開日
2006 年 7 月 27 日 (27.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/077945 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/654 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300773
- (22) 国際出願日: 2006 年 1 月 19 日 (19.01.2006)
- (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2005-011512 2005 年 1 月 19 日 (19.01.2005) JP
特願2005-011513 2005 年 1 月 19 日 (19.01.2005) JP
特願2005-011514 2005 年 1 月 19 日 (19.01.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 松永 和久 (MATSUNAGA, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木 6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 橋田 久生 (HASHIDA, Hisao) [JP/JP]; 〒

7400061 山口県玖珂郡和木町和木 6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 筒井 俊之 (TSUTSUI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木 6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 山本 邦雄 (YAMAMOTO, Kunio) [JP/JP]; 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木 6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 柴原 敦 (SHIBAHARA, Atsushi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 篠崎 哲徳 (SHINOZAKI, Tetsunori) [JP/JP]; 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木 6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP).

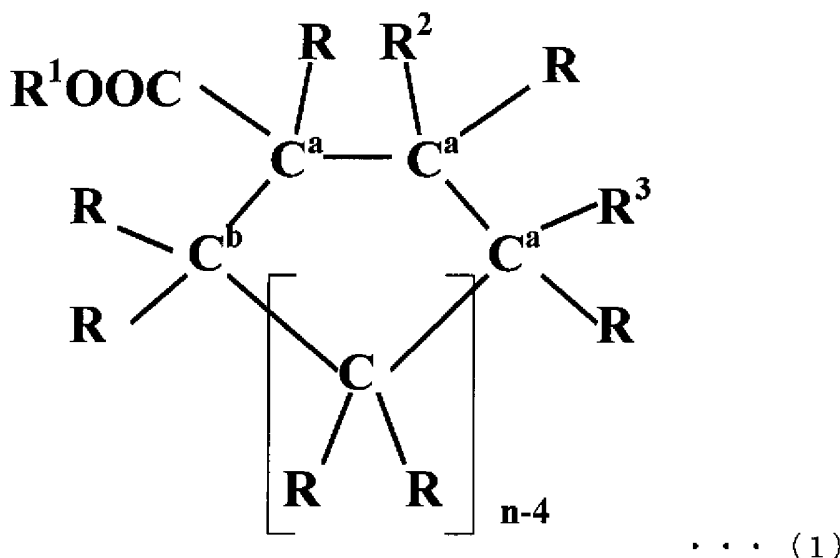
(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,

/ 続葉有 /

(54) Title: SOLID TITANIUM CATALYST COMPONENT, CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION, AND PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER

(54) 発明の名称: 固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法



(57) Abstract: A solid titanium catalyst component (I) characterized by comprising titanium, magnesium, a halogen, and a cyclic ester compound (a) specified by the following formula (1): (1) [wherein n is an integer of 5-10; R² and R³ each independently is COOR¹ or R, provided that at least either of R² and R³ is COOR¹; single bonds in the cyclic skeleton (the C^a-C^a bonds and the C^a-C^b bond in the case where R³ is R are excluded) each may be a double bond; R¹'s each independently is a C₁₋₂₀ monovalent hydrocarbon group; and R's each independently is hydrogen or a substituent, provided that at least one of the R's is not hydrogen]. Use of the solid titanium catalyst component (I) enables the production of an olefin polymer having a wide molecular-weight distribution.

/ 続葉有 /



RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

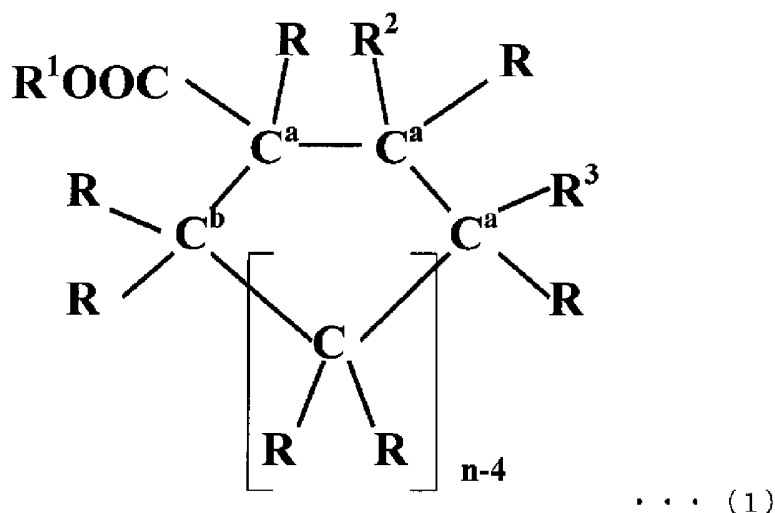
添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の固体状チタン触媒成分(I)は、

チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下記式(1)で特定される環状エステル化合物(a)を含むことを特徴としている;



〔式(1)において、nは5～10の整数である。〕

R²およびR³はそれぞれ独立にCOOR¹またはRであり、R²およびR³のうちの少なくとも1つはCOOR¹である。

環状骨格中の単結合(C^a—C^a結合、およびR³がRである場合のC^a—C^b結合を除く。)は、二重結合に置き換えられていてもよい。

R¹は、それぞれ独立に炭素数1～20の1価の炭化水素基である。

Rは、それぞれ独立に水素原子または置換基であり、少なくとも1つのRは水素原子ではない。この固体状チタン触媒成分(I)を用いると、分子量分布の広いオレフィン重合体を製造することができる。

明 細 書

固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭素原子数3以上の α -オレフィンの重合に好ましく用いられる固体状チタン触媒成分に関する。また本発明は、上記固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合用触媒に関する。更に本発明は、上記オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、エチレン、 α -オレフィンの単独重合体あるいはエチレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するために用いられる触媒として、活性状態のハロゲン化マグネシウムに担持されたチタン化合物を含む触媒が知られている。(以下、「単独重合」と「共重合」とをまとめて「重合」と記載する場合もある。)

このようなオレフィン重合用触媒としては、チーグラ-ナッタ触媒と称される、四塩化チタンや三塩化チタンを含む触媒や、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体からなる固体状チタン触媒成分と有機金属化合物とからなる触媒等が広く知られている。

[0003] 後者の触媒は、エチレンの他、プロピレン、ブテン-1などの α -オレフィンの重合に高い活性を示す。また、得られる α -オレフィン重合体は高い立体規則性を有することがある。

[0004] これらの触媒の中でも、特に、フタル酸エステルを典型的な例とするカルボン酸エステルから選択される電子供与体が担持された固体状チタン触媒成分と、助触媒成分としてのアルミニウム-アルキル化合物と、少なくとも一つのSi-OR(式中、Rは炭化水素基である)を有するケイ素化合物とからなる触媒を用いた場合に、優れた重合活性と立体特異性が発現されることが特開昭57-63310号公報(特許文献1)等で報告されている。

[0005] 上記の触媒を用いて得られた重合体は、チーグラ-ナッタ触媒で得られる重合体

に比して分子量分布が狭いことが多い。分子量分布が狭い重合体は、「溶融流動性が低い」、「溶融張力が低い」、「成形性に劣る」、「剛性がやや低い」等の傾向があることが知られている。一方で、生産性向上、コストダウン等の観点から、たとえば延伸フィルムの生産性向上を目的とした高速延伸技術などの様々な高速成形技術が進化している。

[0006] 上記の様な比較的狭分子量分布の重合体をたとえば高速延伸しようとする、溶融張力不足からフィルムのネックインやバタツキなどがより顕著となり、生産性向上が困難になるケースがある。よって、より高い溶融張力を有する重合体が市場から求められている。

[0007] このような問題を解決させるために、分子量の異なる重合体を多段重合で製造して重合体の分子量分布を広げる方法(特開平5-170843号公報(特許文献2)等)や、複数種の電子供与体を含む触媒(特開平3-7703号公報(特許文献3))や、固体状チタン触媒成分に含まれる電子供与体に不斉炭素を有するコハク酸エステルを使用した触媒(国際公開第01/057099号パンフレット(特許文献4)、国際公開第00/63261号パンフレット(特許文献5)、国際公開第02/30998号パンフレット(特許文献6))等の数多くの報告がある。

[0008] 一方、特開2001-114811号公報(特許文献7)および特開2003-40918号公報(特許文献8)には、チタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与性化合物を接触させて得られるオレフィン(類)重合用固体触媒成分、ならびにこの触媒成分を含むオレフィン(類)重合用触媒が開示されている。この電子供与性化合物として、特許文献7に記載の発明では、トランス純度80%以上を有する1,2-シクロヘキサンジカルボン酸エステルが使用され、特許文献8に記載の発明では、シクロヘキセンジカルボン酸ジエステルが使用され、このシクロヘキセンジカルボン酸ジエステルの具体例としては、1-シクロヘキセンのシクロヘキセン環の1位及び2位にアルコキシカルボニル基が結合した1-シクロヘキセンジカルボン酸ジエステルのみが開示されている(段落[0021]～[0024]および実施例)。しかしながら、特許文献7および8には、オレフィン重合体の分子量分布に関する記載は一切ない。

特許文献1:特開昭57-63310号公報

特許文献2:特開平5-170843号公報

特許文献3:特開平3-7703号公報

特許文献4:国際公開第01/057099号パンフレット

特許文献5:国際公開第00/63261号パンフレット

特許文献6:国際公開第02/30998号パンフレット

特許文献7:特開2001-114811号公報

特許文献8:特開2003-40918号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記の触媒は、オレフィン重合体の分子量分布を広くする効果が不十分であったり、本発明者らの検討によると、低分子量成分を増加させることによって分子量分布を広げる触媒であった。一方、これらの触媒はオレフィン重合体の溶融張力の向上が充分とは言えないという市場の評価があり、更に、市場からはコストダウンの観点等から、より簡略なプロセスで広分子量分布化したオレフィン重合体を製造可能とする触媒の登場が待ち望まれていた。

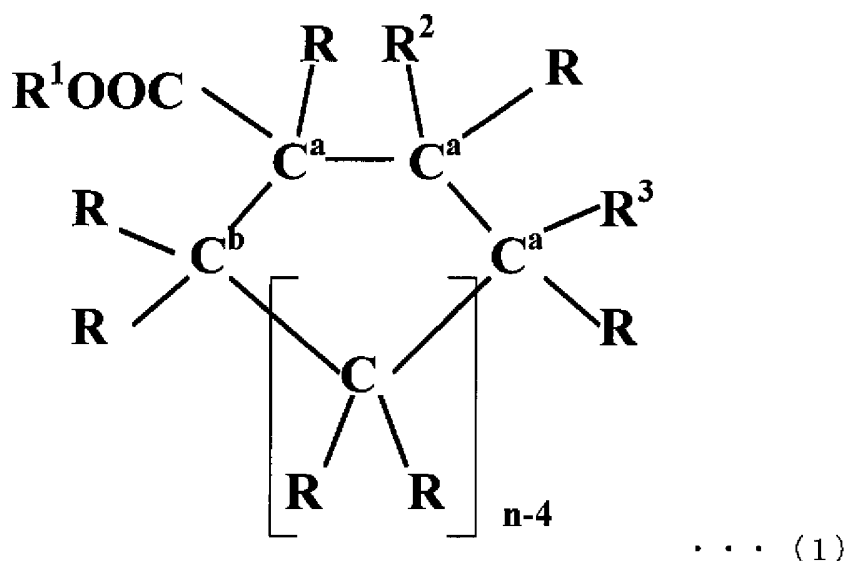
[0010] 従って、本発明は、分子量分布が広く、溶融張力が高く、高速延伸、高速成形により適したオレフィン重合体を簡便に製造可能な触媒成分および触媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは鋭意研究した結果、複数のカルボン酸エステル基を有する特定の環状エステル化合物を含む固体状チタン触媒成分を用いると、分子量分布が広いオレフィン重合体を製造できることを見出し、本発明を完成させた。なお、特許文献7および8のいずれにも、下記式(1)で表わされる、置換基Rを有する環状エステル化合物(a)は、記載も示唆もされていない。

[0012] 本発明の固体状チタン触媒成分(I)は、
チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下記式(1)で特定される環状エステル化合物(a)を含むことを特徴としている；

[0013] [化1]



[0014] 〔式(1)において、nは5～10の整数である。〕

[0015] R²およびR³はそれぞれ独立にCOOR¹またはRであり、R²およびR³のうちの少なくとも1つはCOOR¹である。

[0016] 環状骨格中の単結合(C^a—C^a結合、およびR³がRである場合のC^a—C^b結合を除く。)は、二重結合に置き換えられていてもよい。

[0017] 複数個あるR¹は、それぞれ独立に炭素数1～20の1価の炭化水素基である。

[0018] 複数個あるRは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、ハロゲン含有基およびケイ素含有基から選ばれる原子または基であり、互いに結合して環を形成していてもよいが、少なくとも1つのRは水素原子ではない。

[0019] Rが互いに結合して形成される環の骨格中には二重結合が含まれていてもよく、該環の骨格中に、COOR¹が結合したC^aを2つ以上含む場合は、該環の骨格をなす炭素原子の数は5～10である。〕。

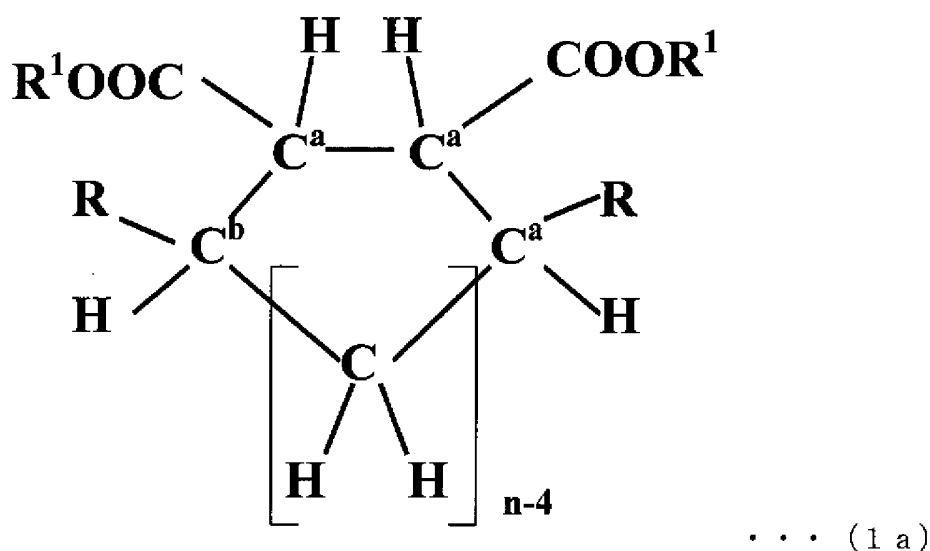
[0020] 前記式(1)において、前記環状骨格中の炭素原子間結合のすべては単結合であることが好ましい。

[0021] 前記式(1)において、前記環状骨格は6個の炭素原子からなることが好ましい。

[0022] 前記環状エステル化合物(a)としては、下記式(1a)で表わされる化合物が好ましい

；

[0023] [化2]



[0024] [式(1a)において、nは5～10の整数である。]

[0025] 環状骨格中の単結合(C^a-C^a 結合および C^a-C^b 結合を除く。)は、二重結合に置き換えられていてもよい。[0026] 複数個ある R^1 は、それぞれ独立に炭素数1～20の1価の炭化水素基である。

[0027] 複数個あるRは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、ハロゲン含有基およびケイ素含有基から選ばれる原子または基であり、互いに結合して環を形成していてもよいが、少なくとも1つのRは水素原子ではない。

[0028] Rが互いに結合して形成される環の骨格中には二重結合が含まれていてもよく、該環の骨格中に2つの C^a を含む場合は、該環の骨格をなす炭素原子の数は5～10である。]

[0029] 本発明の固体状チタン触媒成分(I)は、さらに、芳香族カルボン酸エステルおよび／または複数の炭素原子を介して2個以上のエーテル結合を有する化合物を含んでいてもよい。

[0030] 本発明のオレフィン重合用触媒は、
請求項1に記載の固体状チタン触媒成分(I)と、
周期表の第1族、第2族および第13族から選ばれる金属元素を含む有機金属化合

物触媒成分(II)と

を含むことを特徴としている。

[0031] 本発明のオレフィン重合用触媒は、さらに、電子供与体(III)を含んでいてもよい。

[0032] 本発明の、オレフィン重合体の製造方法は、前記オレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンの重合を行うことを特徴としている。

発明の効果

[0033] 本発明の固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒、およびオレフィンの重合体の製造方法は、立体規則性が高く、広い分子量分布を有するオレフィン重合体を、高活性で製造するのに適している。

[0034] また、本発明の固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒、オレフィンの重合体の製造方法を用いれば、たとえば高速延伸性、高速成形性などの成形性に加え、剛性にも優れたオレフィン重合体が製造可能になると期待できる。

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、本発明に係る固体状チタン触媒成分(I)、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法についてさらに詳細に説明する。

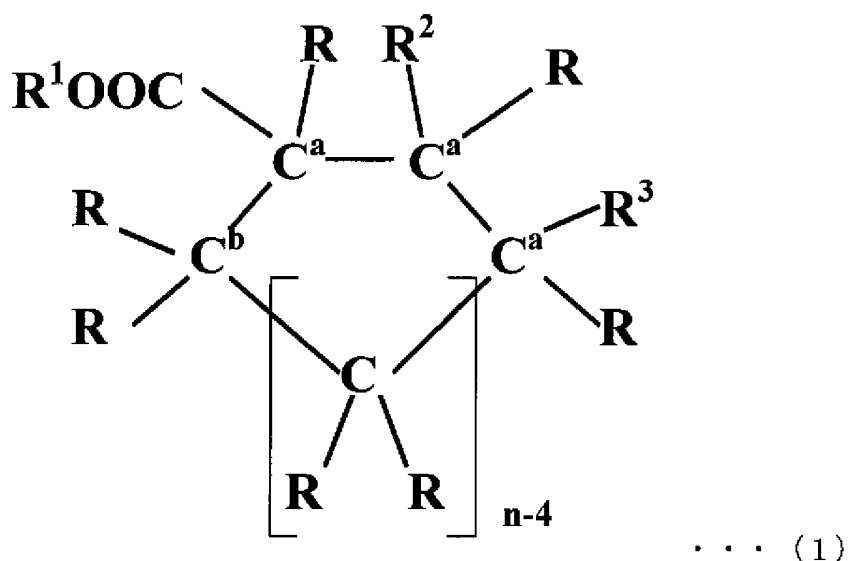
[0036] 〔固体状チタン触媒成分(I)〕

本発明に係る固体状チタン触媒成分(I)は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび環状エステル化合物(a)を含むことを特徴としている。

[0037] ＜環状エステル化合物(a)＞

前記環状エステル化合物(a)は、複数のカルボン酸エステル基を有し、下記式(1)で表される。

[0038] [化3]



- [0039] 式(1)において、nは、5～10の整数、好ましくは5～7の整数であり、特に好ましくは6である。またC^aおよびC^bは、炭素原子を表わす。
- [0040] R²およびR³はそれぞれ独立にCOOR¹またはRであり、R²およびR³のうちの少なくとも1つはCOOR¹である。
- [0041] 環状骨格中の炭素原子間結合は、すべてが単結合であることが好ましいが、環状骨格中の、C^a—C^a結合およびR³がRである場合のC^a—C^b結合以外のいずれかの単結合は、二重結合に置き換えられていてもよい。
- [0042] 複数個あるR¹は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～20、好ましくは1～10、より好ましくは2～8、さらに好ましくは4～8、特に好ましくは4～6の1価の炭化水素基である。この炭化水素基としては、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基などが挙げられ、中でもn-ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基が好ましく、更にはn-ブチル基、イソブチル基が好ましい。
- [0043] 複数個あるRは、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、ハロゲン含有基およびケイ素含有基から選ばれる原子または基であるが、少なくとも1つのRは水素原子ではない。

- [0044] 水素原子以外のRとしては、これらの中でも炭素原子数1～20の炭化水素基が好ましく、この炭素原子数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ビニル基、フェニル基、オクチル基などの脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。中でも脂肪族炭化水素基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基が好ましい。
- [0045] またRは、互いに結合して環を形成していてもよく、Rが互いに結合して形成される環の骨格中には二重結合が含まれていてもよく、該環の骨格中に、COOR¹が結合したC^aを2つ以上含む場合は、該環の骨格をなす炭素原子の数は5～10である。
- [0046] このような環の骨格としては、ノルボルナン骨格、テトラシクロドデセン骨格などが挙げられる。
- [0047] また複数個あるRは、カルボン酸エステル基、アルコキシ基、シロキシ基、アルデヒド基やアセチル基などのカルボニル構造含有基であってもよく、これらの置換基には、炭化水素基1個以上を含んでいることが好ましい。
- [0048] このような環状エステル化合物(a)としては、
3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-プロピル、
3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-ブチル、
3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、
3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
4-メチルシクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、

4-メチルシクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、
4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ n -プロピル、
4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ n -ブチル、
4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル
4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
5-メチルシクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、
5-メチルシクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,4-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,4-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ n -プロピル、
3,4-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3,4-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ n -ブチル、
3,4-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,4-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3,4-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,4-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3,4-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル
3,4-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ n -プロピル、
3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ n -ブチル、
3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、

3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、
3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3,6-ジフェニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,6-ジフェニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-プロピル、
3,6-ジフェニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3,6-ジフェニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-ブチル、
3,6-ジフェニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,6-ジフェニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3,6-ジフェニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3,6-ジフェニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-プロピル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-ブチル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-プロピル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-ブチル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、

3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、
3-メチル6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3-メチル6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチル6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-プロピル、
3-メチル6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3-メチル6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-ブチル、
3-メチル6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3-メチル6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3-メチル6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3-メチル6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、
3-メチル6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3-ヘキシルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-ヘキシルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,6-ジヘキシルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-ヘキシル6-ペンチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3-メチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
4-メチルシクロペンタン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、
4-メチルシクロペンタン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、
4-メチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
4-メチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
4-メチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、

4-メチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
5-メチルシクロペンタン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、
5-メチルシクロペンタン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,4-ジメチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,4-ジメチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,4-ジメチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,4-ジメチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3,5-ジメチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,5-ジメチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,5-ジメチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,5-ジメチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3-ヘキシルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,5-ジヘキシルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-ヘキシル5-ペンチルシクロペンタン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル5-n-プロピルシクロペンタン1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチル5-n-プロピルシクロペンタン1,2-ジカルボン酸ジn-プロピル、
3-メチル5-n-プロピルシクロペンタン1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3-メチル5-n-プロピルシクロペンタン1,2-ジカルボン酸ジn-ブチル、
3-メチル5-n-プロピルシクロペンタン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル5-n-プロピルシクロペンタン1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3-メチル5-n-プロピルシクロペンタン1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3-メチル5-n-プロピルシクロペンタン1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3-メチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3-メチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
4-メチルシクロヘプタン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、
4-メチルシクロヘプタン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、

4-メチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
4-メチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
4-メチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
4-メチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
5-メチルシクロヘプタン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、
5-メチルシクロヘプタン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,4-ジメチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,4-ジメチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,4-ジメチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,4-ジメチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3,7-ジメチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,7-ジメチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,7-ジメチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,7-ジメチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3-ヘキシルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,7-ジヘキシルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-ヘキシル7-ペンチルシクロヘプタン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル7-n-プロピルシクロヘプタン1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチル7-n-プロピルシクロヘプタン1,2-ジカルボン酸ジn-プロピル、
3-メチル7-n-プロピルシクロヘプタン1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3-メチル7-n-プロピルシクロヘプタン1,2-ジカルボン酸ジn-ブチル、
3-メチル7-n-プロピルシクロヘプタン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル7-n-プロピルシクロヘプタン1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3-メチル7-n-プロピルシクロヘプタン1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3-メチル7-n-プロピルシクロヘプタン1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3-メチルシクロオクタン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチルシクロデカン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-ビニルシクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸イソブチル、

3,6-ジフェニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸イソブチル、
3,6-ジシクロヘキシルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸エチル、
ノルボルナン-2,3-ジカルボン酸ジイソブチル、
テトラシクロドデカン-2,3-ジカルボン酸ジイソブチル
3-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ n -プロピル、
3-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ n -ブチル、
3-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、
3-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ n -プロピル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ n -ブチル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、
4-メチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
5-メチル4-シクロヘキセン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、
5-メチル4-シクロヘキセン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、

3,4-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,4-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ n -プロピル、
3,4-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3,4-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ n -ブチル、
3,4-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,4-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3,4-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,4-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3,4-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル
3,4-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3,6-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,6-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ n -プロピル、
3,6-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、
3,6-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ n -ブチル、
3,6-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,6-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、
3,6-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,6-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、
3,6-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、
3,6-ジメチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3-ヘキシル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-ヘキシル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,6-ジヘキシル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-ヘキシル6-ペンチル4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3-メチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、

4-メチル3-シクロペンテン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、
4-メチル3-シクロペンテン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、
4-メチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
4-メチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
4-メチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
4-メチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
5-メチル3-シクロペンテン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、
5-メチル3-シクロペンテン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,4-ジメチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,4-ジメチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,4-ジメチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,4-ジメチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3,5-ジメチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,5-ジメチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,5-ジメチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,5-ジメチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3-ヘキシル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,5-ジヘキシル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-ヘキシル5-ペンチル3-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3-メチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
4-メチル4-シクロヘプテン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、
4-メチル4-シクロヘプテン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、
4-メチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
4-メチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
4-メチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、

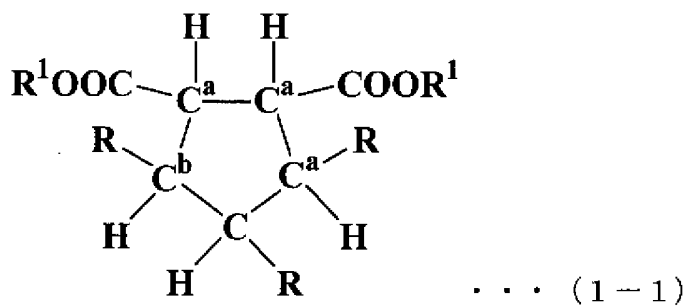
4-メチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
5-メチル4-シクロヘプテン-1,3-ジカルボン酸ジエチル、
5-メチル4-シクロヘプテン-1,3-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,4-ジメチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,4-ジメチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,4-ジメチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,4-ジメチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3,7-ジメチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,7-ジメチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3,7-ジメチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、
3,7-ジメチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、
3-ヘキシル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3,7-ジヘキシル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-ヘキシル7-ペンチル4-シクロヘプテン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル5-シクロオクテン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-メチル6-シクロデセン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、
3-ビニル-4シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸イソブチル、
3,6-ジフェニル-4シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸イソブチル、
3,6-ジシクロヘキシル-4シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸エチル、
2-ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸ジイソブチル、
2-テトラシクロドデセン-7,8-ジカルボン酸ジイソブチル
などが挙げられる。

[0049] 上記のようなジエステル構造を持つ化合物には、式1における複数のCOOR¹基に由来するシス、トランス等の異性体が存在するが、どの構造であっても本発明の目的に合致する効果を有するが、よりトランス体の含有率が高い方が好ましい。トランス体の含有率が高い方が、分子量分布を広げる効果だけでなく、活性や得られる重合体の立体規則性がより高い傾向がある。

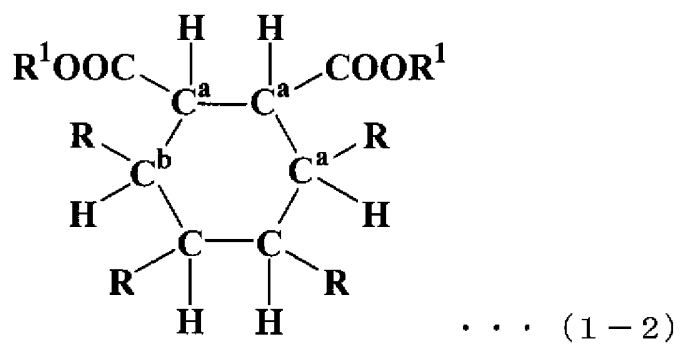
[0050] 前記環状エステル化合物(a)としては、下記式(1-1)～(1-6)で表される化合物

が好ましい。

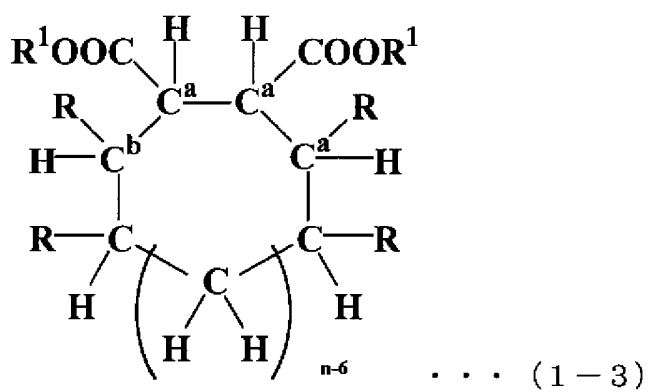
[0051] [化4]



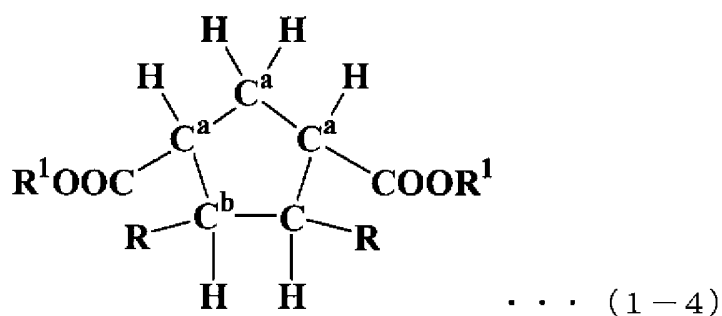
[0052] [化5]



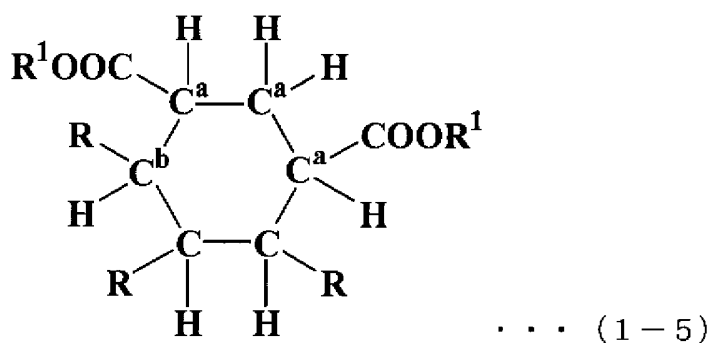
[0053] [化6]



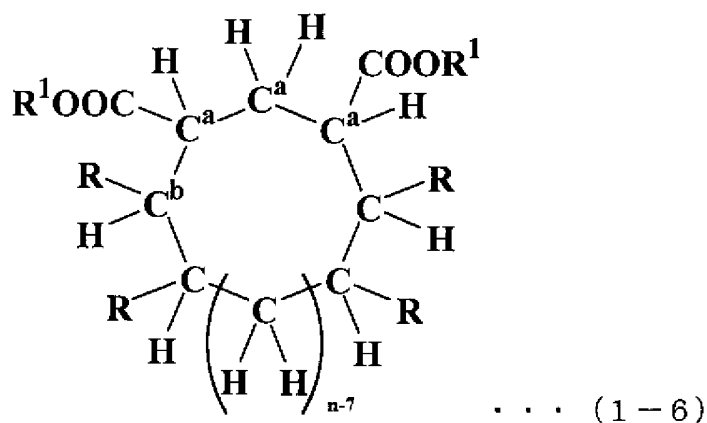
[0054] [化7]



[0055] [化8]



[0056] [化9]



[0057] [上記式(1-1)～(1-6)中の、R¹およびRは前記同様である。]

[0058] 上記式(1-1)～(1-3)において、環状骨格中の単結合(ただしCᵃ-Cᵃ結合およびCᵃ-Cᵇ結合を除く。)は、二重結合に置き換えられていてもよい。

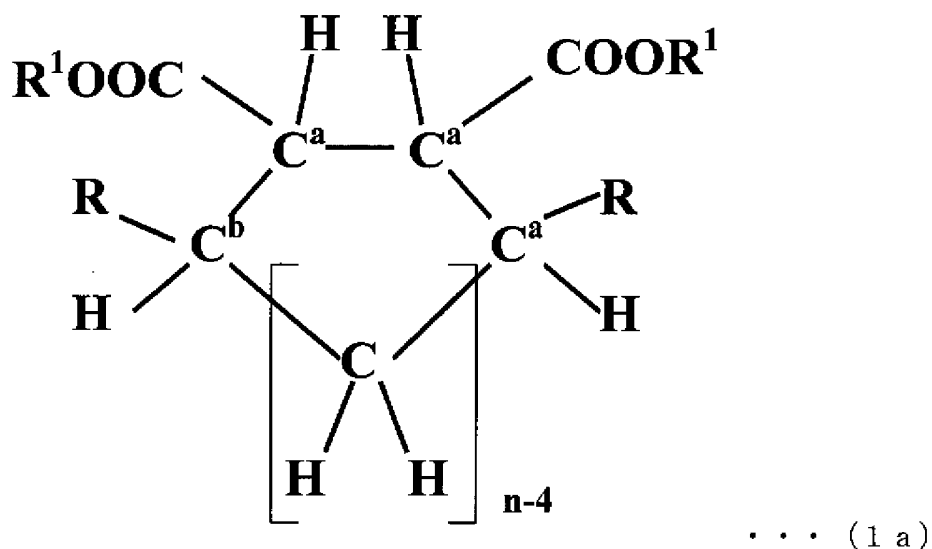
[0059] 上記式(1-4)～(1-6)において、環状骨格中の単結合(ただしCᵃ-Cᵃ結合を除く。)は、二重結合に置き換えられていてもよい。

[0060] また、上記式(1-3)および(1-6)においてnは7～10の整数である。]

前記環状エステル化合物(a)としては、特に下記式(1a)で表わされる化合物が

好ましい。

[0061] [化10]



[0062] [式(1a)中の、n、R¹およびRは前記同様(すなわち、式(1)での定義と同様)であり、環状骨格中の単結合(ただしC^a—C^a結合およびC^a—C^b結合を除く。)は、二重結合に置き換えられていてもよい。]

上記式(1a)で表わされる化合物としては、具体的には

- 3, 6-ジメチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
- 3, 6-ジメチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジn-ヘキシル、
- 3, 6-ジメチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジn-オクチル、
- 3-メチル-6-エチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
- 3-メチル-6-エチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジn-ヘキシル、
- 3-メチル-6-エチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジn-オクチル、
- 3-メチル-6-n-プロピルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
- 3-メチル-6-n-プロピルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジn-ヘキシル、
- 3-メチル-6-n-プロピルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジn-オクチル、
- 3, 6-ジエチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
- 3, 6-ジエチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジn-ヘキシル、
- 3, 6-ジエチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジn-オクチル、

3, 5-ジメチルシクロペンタン1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3, 5-ジメチルシクロペンタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3, 5-ジメチルシクロペンタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル、
3-メチル-5-エチルシクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル-5-エチルシクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3-メチル-5-エチルシクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル、
3-メチル-5- n -プロピルシクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3-メチル-5- n -プロピルシクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル、
3, 5-ジエチルシクロペンタン1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3, 5-ジエチルシクロペンタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3, 5-ジエチルシクロペンタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル、
3, 7-ジメチルシクロヘプタン1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3, 7-ジメチルシクロヘプタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3, 7-ジメチルシクロヘプタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル、
3-メチル-7-エチルシクロヘプタン1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル-7-エチルシクロヘプタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3-メチル-7-エチルシクロヘプタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル、
3-メチル-7- n -プロピルシクロヘプタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3-メチル-7- n -プロピルシクロヘプタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル、
3, 7-ジエチルシクロヘプタン1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3, 7-ジエチルシクロヘプタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3, 7-ジエチルシクロヘプタン1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル、
などが挙げられる。

[0063] 上記の化合物の中では、

3, 6-ジメチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3, 6-ジメチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3, 6-ジメチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル、
3-メチル-6-エチルシクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、

3-メチル-6-エチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3-メチル-6-エチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル、
3-メチル-6- n -プロピルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3-メチル-6- n -プロピルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3-メチル-6- n -プロピルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル、
3, 6-ジエチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、
3, 6-ジエチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジ n -ヘキシル、
3, 6-ジエチルシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジ n -オクチル
がさらに好ましい。その理由は、触媒性能の高さだけでなく、これらの化合物がDiels
Alder 反応を利用して比較的安価に製造できる点にある。

[0064] これらの化合物は、単独で用いてもよく2種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明の目的を損なわない限り、これらの環状エステル化合物(a)と後述する触媒成分(b)や触媒成分(c)とを組み合わせ用いてもよい。

[0065] また環状エステル化合物(a)は、固体状チタン触媒成分(I)を調製する過程で形成されてもよい。たとえば、固体状チタン触媒成分(I)を調製する際に、触媒成分(a)に対応する無水カルボン酸やカルボン酸ジハライドと、対応するアルコールとが実質的に接触する工程を設けることで、環状エステル化合物(a)を固体状チタン触媒成分中に含有させることもできる。

[0066] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、分子量分布の広い重合体を得られる。この理由は現時点で不明であるが、下記のような原因が推定される。

[0067] 環状炭化水素構造は、イス型、舟型など多彩な立体構造を形成することが知られている。更に、環状構造に置換基を有すると、取りうる立体構造のバリエーションは更に増大する。また、環状エステル化合物(a)の環状骨格を形成する炭素原子のうちの、エステル基(COOR¹基)が結合した炭素原子とエステル基(COOR¹基)が結合した他の炭素原子との間の結合が単結合であれば、取りうる立体構造のバリエーションが広がる。この多彩な立体構造を取りうることで、固体状チタン触媒成分(I)上に多彩な活性種を形成することに繋がる。その結果、固体状チタン触媒成分(I)を用いてオレフィンの重合を行うと、多様な分子量のオレフィン重合体を一度に製造することができ

る、即ち分子量分布の広いオレフィン重合体を製造することができる。

[0068] 本発明の固体状チタン触媒成分(I)の調製には、上記の環状エステル化合物(a)の他、マグネシウム化合物およびチタン化合物が用いられる。

[0069] ＜マグネシウム化合物＞

このようなマグネシウム化合物としては、具体的には、

塩化マグネシウム、臭化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；

メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、フェノキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；

エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；

フェノキシマグネシウムなどのアリーロキシマグネシウム；

ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などの公知のマグネシウム化合物を挙げることができる。

[0070] これらのマグネシウム化合物は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。またこれらのマグネシウム化合物は、他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。

[0071] これらの中ではハロゲンを含有するマグネシウム化合物が好ましく、ハロゲン化マグネシウム、特に塩化マグネシウムが好ましく用いられる。他に、エトキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウムも好ましく用いられる。また、該マグネシウム化合物は、他の物質から誘導されたもの、たとえばグリニャール試薬のような有機マグネシウム化合物とハロゲン化チタンやハロゲン化珪素、ハロゲン化アルコールなどを接触させて得られるものであってもよい。

[0072] ＜チタン化合物＞

チタン化合物としては、たとえば一般式；



(Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、gは $0 \leq g \leq 4$ である。)

で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。より具体的には、

TiCl_4 、 TiBr_4 などのテトラハロゲン化チタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{isoC}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ などのジハロゲン化アルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化アルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-2\text{-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタン

などを挙げることができる。

[0073] これらの中で好ましいものは、テトラハロゲン化チタンであり、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0074] 上記の様なマグネシウム化合物およびチタン化合物としては、たとえば前記特許文献1、特許文献2などに詳細に記載されている化合物も挙げることができる。

[0075] 本発明の固体状チタン触媒成分(I)の調製には、環状エステル化合物(a)を使用する他は、公知の方法を制限無く使用することができる。具体的な好ましい方法としては、たとえば下記(P-1)～(P-4)の方法を挙げることができる。

[0076] (P-1) マグネシウム化合物および触媒成分(b)からなる固体状付加物と、環状エステル化合物(a)と、液状状態のチタン化合物とを、不活性炭化水素溶媒共存下、懸濁状態で接触させる方法。

[0077] (P-2) マグネシウム化合物および触媒成分(b)からなる固体状付加物と、環状エステル化合物(a)と、液状状態のチタン化合物とを、複数回に分けて接触させる方法。

[0078] (P-3) マグネシウム化合物および触媒成分(b)からなる固体状付加物と、環状エステル化合物(a)と、液状状態のチタン化合物とを、不活性炭化水素溶媒共存下、懸濁状態で接触させ、且つ複数回に分けて接触させる方法。

[0079] (P-4) マグネシウム化合物および触媒成分(b)からなる液状状態のマグネシウム化合物と、液状状態のチタン化合物と、環状エステル化合物(a)とを接触させる方法。

[0080] 固体状チタン触媒成分(I)の調製の際の好ましい反応温度は、 -30°C ～ 150°C 、より好ましくは -25°C ～ 130°C 、更に好ましくは -25 ～ 120°C の範囲である。

- [0081] また上記の固体状チタン触媒成分の製造は、必要に応じて公知の媒体の存在下に行うこともできる。この媒体としては、やや極性を有するトルエンなどの芳香族炭化水素やヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサンなどの公知の脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素化合物が挙げられるが、これらの中では脂肪族炭化水素が好ましい例として挙げられる。
- [0082] 上記の範囲で製造された固体状チタン触媒成分(I)を用いてオレフィンの重合反応を行うと、広い分子量分布の重合体を得られる効果と、触媒の活性や得られる重合体の高い立体規則性とをより高いレベルで両立することが出来る。
- [0083] (触媒成分(b))
上記の固体状付加物や液状状態のマグネシウム化合物の形成に用いられる触媒成分(b)としては、室温～300℃程度の温度範囲で上記のマグネシウム化合物を可溶化できる公知の化合物が好ましく、たとえばアルコール、アルデヒド、アミン、カルボン酸およびこれらの混合物などが好ましい。これらの化合物としては、たとえば前記特許文献1や特許文献2に詳細に記載されている化合物を挙げることができる。
- [0084] 上記のマグネシウム化合物可溶化能を有するアルコールとして、より具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノールのような脂肪族アルコール；シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールのような脂環族アルコール；ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコールなどの芳香族アルコール；n-ブチルセルソルブなどのアルコキシ基を有する脂肪族アルコールなどを挙げることができる。
- [0085] カルボン酸としては、カプリル酸、2-エチルヘキサノイック酸などの炭素数7以上の有機カルボン酸類を挙げることができる。アルデヒドとしては、カプリックアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒドなどの炭素数7以上のアルデヒド類を挙げることができる。
- [0086] アミンとしては、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、ラウリルアミン、2-エチルヘキシルアミンなどの炭素数6以上のアミン類を挙げることができる。
- [0087] 上記の触媒成分(b)としては、上記のアルコール類が好ましく、特にエタノール、ブ

ロパノール、ブタノール、イソブタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、デカノールなどが好ましい。

[0088] 上記の固体状付加物や液状状態のマグネシウム化合物を調製する際のマグネシウム化合物および触媒成分(b)の使用量については、その種類、接触条件などによっても異なるが、マグネシウム化合物は、該触媒成分(b)の単位容積あたり、0.1～20モル／リットル、好ましくは、0.5～5モル／リットルの量で用いられる。また、必要に応じて上記固体状付加物に対して不活性な媒体を併用することもできる。上記の媒体としては、ヘプタン、オクタン、デカンなどの公知の炭化水素化合物が好ましい例として挙げられる。

[0089] 得られる固体状付加物や液状状態のマグネシウム化合物のマグネシウムと触媒成分(b)との組成比は、用いる化合物の種類によって異なるので一概には規定できないが、マグネシウム化合物中のマグネシウム1モルに対して、触媒成分(b)は、好ましくは2.6モル以上、より好ましくは2.7モル以上、5モル以下の範囲である。

[0090] ＜芳香族カルボン酸エステルおよび／または複数の炭素原子を介して2個以上のエーテル結合を有する化合物＞

本発明の固体状チタン触媒成分(I)は、さらに、芳香族カルボン酸エステルおよび／または複数の炭素原子を介して2個以上のエーテル結合を有する化合物(以下「触媒成分(c)」ともいう。)を含んでいてもよい。本発明の固体状チタン触媒成分(I)が触媒成分(c)を含んでいると活性や立体規則性を高めたり、分子量分布をより広げることができる場合がある。

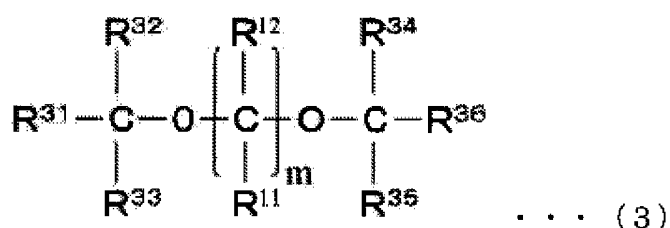
[0091] この触媒成分(c)としては、従来オレフィン重合用触媒に好ましく用いられている公知の芳香族カルボン酸エステルやポリエーテル化合物、たとえば上記特許文献2や特開2001-354714号公報などに記載された化合物を制限無く用いることができる。

[0092] この芳香族カルボン酸エステルとしては、具体的には安息香酸エステルやトルイル酸エステルなどの芳香族カルボン酸モノエステルの他、フタル酸エステル類等の芳香族多価カルボン酸エステルが挙げられる。これらの中でも芳香族多価カルボン酸エステルが好ましく、フタル酸エステル類がより好ましい。このフタル酸エステル類としては、フタル酸エチル、フタル酸n-ブチル、フタル酸イソブチル、フタル酸ヘキシル、

フタル酸ヘプチル等のフタル酸アルキルエステルが好ましく、フタル酸ジイソブチルが特に好ましい。

[0093] また前記ポリエーテル化合物としては、より具体的には以下の式(3)で表わされる化合物が挙げられる。

[0094] [化11]



[0095] なお、上記式(3)において、 m は $1 \leq m \leq 10$ の整数、より好ましくは $3 \leq m \leq 10$ の整数であり、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{36}$ は、それぞれ独立に、水素原子、あるいは炭素、水素、酸素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基である。

[0096] m が2以上である場合、複数個存在する R^{11} および R^{12} は、それぞれ同じであっても異なってもよい。任意の $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{36}$ 、好ましくは R^{11} および R^{12} は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよい。

[0097] この様な化合物の一部の具体例としては、

2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-*s*-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン

等の1置換ジアルコキシプロパン類、

2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、

2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、
2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシプロパン、
2,2-ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン

等の2置換ジアルコキシプロパン類

2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、
2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、
2,3-ジイソプロピル-1,4-ジエトキシブタン
2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシペンタン、
2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシヘキサン、
2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシペンタン、
2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシペンタン、
2,4-ジイソアミル-1,5-ジメトキシペンタン

等のジアルコキシアルカン類、

2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシプロパン、
2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン

等のトリアルコキシアルカン類、

2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセン、
2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセン、
2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセン、
2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセン、
2-イソブチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセン、
2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセン、
2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセン、
2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセン

等のジアルコキシシクロアルカン

等を例示することができる。

[0098] これらのうち、1,3-ジエーテル類が好ましく、特に、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパンが好ましい。

[0099] これらの化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0100] 上記の様な環状エステル化合物(a)、触媒成分(b)、触媒成分(c)は、当該業者では電子供与体と呼ばれる成分に属すると考えても差し支えない。上記の電子供与体成分は、触媒の高い活性を維持したまま、得られる重合体の立体規則性を高める効果や、得られる共重合体の組成分布を制御する効果や、触媒粒子の粒形や粒径を制御する凝集剤効果などを示すことが知られている。

[0101] 上記の環状エステル化合物(a)は、それ自身が電子供与体であることによって、さらに分子量分布を制御する効果をも示していると考えられる。

[0102] 本発明の固体状チタン触媒成分(I)において、ハロゲン／チタン(原子比)(すなわち、ハロゲン原子のモル数／チタン原子のモル数)は、2～100、好ましくは4～90であることが望ましく、

環状エステル化合物(a)／チタン(モル比)(すなわち、環状エステル化合物(a)のモル数／チタン原子のモル数)は、0.01～100、好ましくは0.2～10であることが望ましく、

触媒成分(b)や触媒成分(c)は、触媒成分(b)／チタン原子(モル比)は0～100、好ましくは0～10であることが望ましく、触媒成分(c)／チタン原子(モル比)は0～100、好ましくは0～10であることが望ましい。

[0103] マグネシウム／チタン(原子比)(すなわち、マグネシウム原子のモル数／チタン原子のモル数)は、2～100、好ましくは4～50であることが望ましい。

[0104] また、前述した環状エステル化合物(a)以外に含まれても良い成分、たとえば触媒成分(b)、触媒成分(c)の含有量は、好ましくは環状エステル化合物(a)100重量%

に対して20重量%以下であり、より好ましくは10重量%以下である。

- [0105] 固体状チタン触媒成分(I)のより詳細な調製条件として、環状エステル化合物(a)を使用する以外は、たとえばEP585869A1(欧州特許出願公開第0585869号明細書)や前記特許文献2等に記載の条件を好ましく用いることができる。

[0106] 〔オレフィン重合用触媒〕

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、
上記の本発明に係る固体状チタン触媒成分(I)と、
周期表の第1族、第2族および第13族から選ばれる金属元素を含む有機金属化合物触媒成分(II)と
を含むことを特徴としている。

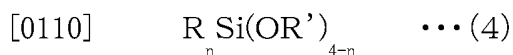
[0107] ＜有機金属化合物触媒成分(II)＞

前記有機金属化合物触媒成分(II)としては、第13族金属を含む化合物、たとえば、有機アルミニウム化合物、第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、第2族金属の有機金属化合物などを用いることができる。これらの中でも有機アルミニウム化合物が好ましい。

- [0108] 有機金属化合物触媒成分(II)としては具体的には、前記EP585869A1等の公知の文献に記載された有機金属化合物触媒成分を好ましい例として挙げるることができる。

[0109] ＜触媒成分(III)＞

また、本発明のオレフィン重合用触媒は、上記の有機金属化合物触媒成分(II)と共に、必要に応じて既述の触媒成分(III)を含んでいてもよい。触媒成分(III)として好ましくは、有機ケイ素化合物が挙げられる。この有機ケイ素化合物としては、たとえば下記一般式(4)で表される化合物を例示できる。



(式中、RおよびR'は炭化水素基であり、nは $0 < n < 4$ の整数である。)

上記のような一般式(4)で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、ジイソプロピ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-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、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、ビニルトリメトキ

シシラン、ビニルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、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、トリシクロペンチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなどが用いられる。

[0111] このうちビニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシランが好ましく用いられる。

[0112] また、国際公開第2004/016662号パンフレットに記載されている下記式(5)で表されるシラン化合物も前記有機ケイ素化合物の好ましい例である。

[0113] $\text{Si}(\text{OR}^a)_3(\text{NR}^b\text{R}^c) \cdots (5)$

式(5)中、 R^a は、炭素数1～6の炭化水素基であり、 R^b としては、炭素数1～6の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられ、特に好ましくは炭素数2～6の炭化水素基が挙げられる。具体例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの中でもエチル基が特に好ましい。

[0114] 式(5)中、 R^b は、炭素数1～12の炭化水素基または水素であり、 R^c としては、炭素数1～12の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基または水素などが挙げられる。具体例としては水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等が挙げられ、これらの中でもエチル基が特に好ましい。

[0115] 式(5)中、 R^c は、炭素数1～12の炭化水素基であり、 R^c としては、炭素数1～12の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基または水素などが挙げられる。具体例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-

ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等が挙げられ、これらの中でもエチル基が特に好ましい。

[0116] 上記式(5)で表される化合物の具体例としては、

ジメチルアミノトリエトキシシラン、
 ジエチルアミノトリエトキシシラン、
 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、
 ジエチルアミノトリ n -プロポキシシラン、
 ジ n -プロピルアミノトリエトキシシラン、
 メチル n -プロピルアミノトリエトキシシラン、
 t -ブチルアミノトリエトキシシラン、
 エチル n -プロピルアミノトリエトキシシラン、
 エチルiso-プロピルアミノトリエトキシシラン、
 メチルエチルアミノトリエトキシシラン

が挙げられる。

[0117] また、前記有機ケイ素化合物の他の例としては、下記式(6)で表される化合物が挙げられる。

[0118] $\text{RNSi(OR}^a\text{)}_3$ (6)

式(6)中、RNは、環状アミノ基であり、この環状アミノ基として、例えば、パーヒドロキノリノ基、パーヒドロイソキノリノ基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリノ基、オクタメチレンイミノ基等が挙げられる。上記式(6)で表される化合物として具体的には、

(パーヒドロキノリノ)トリエトキシシラン、
 (パーヒドロイソキノリノ)トリエトキシシラン、
 (1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ)トリエトキシシラン、
 (1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリノ)トリエトキシシラン、
 オクタメチレンイミノトリエトキシシラン

等が挙げられる。

- [0119] これらの有機ケイ素化合物は、2種以上組み合わせて用いることもできる。
- [0120] また、触媒成分(III)として他に有用な化合物としては、前記芳香族カルボン酸エステルおよび／または複数の炭素原子を介して2個以上のエーテル結合を有する化合物(前記触媒成分(c))の例として記載したポリエーテル化合物も好ましい例として挙げられる。
- [0121] これらのポリエーテル化合物の中でも、1,3-ジエーテル類が好ましく、特に、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)1,3-ジメトキシプロパンが好ましい。
- [0122] これらの化合物は、単独で用いることも、2種以上を組み合わせて用いることもできる。
- [0123] なお、本発明のオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも必要に応じてオレフィン重合に有用な他の成分を含んでいてもよい。この他の成分としては、たとえば、シリカなどの担体、帯電防止剤等、粒子凝集剤、保存安定剤などが挙げられる。

[0124] [オレフィンの重合体の製造方法]

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、本発明のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン重合を行うことを特徴としている。本発明において、「重合」には、ホモ重合の他、ランダム共重合、ブロック共重合などの共重合の意味が含まれることがある。

- [0125] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、本発明のオレフィン重合用触媒の存在下に α -オレフィンを予備重合(prepolymerization)させて得られる予備重合触媒の存在下で、本重合(polymerization)を行うことも可能である。この予備重合は、オレフィン重合用触媒1g当り0.1～1000g好ましくは0.3～500g、特に好ましくは1～200gの量で α -オレフィンを予備重合させることにより行われる。
- [0126] 予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。

- [0127] 予備重合における前記固体状チタン触媒成分(I)の濃度は、液状媒体1リットル当たり、チタン原子換算で、通常約0.001~200ミリモル、好ましくは約0.01~50ミリモル、特に好ましくは0.1~20ミリモルの範囲とすることが望ましい。
- [0128] 予備重合における前記有機金属化合物触媒成分(II)の量は、固体状チタン触媒成分(I)1g当たり0.1~1000g、好ましくは0.3~500gの重合体が生成するような量であればよく、固体状チタン触媒成分(I)中のチタン原子1モル当たり、通常約0.1~300モル、好ましくは約0.5~100モル、特に好ましくは1~50モルの量であることが望ましい。
- [0129] 予備重合では、必要に応じて前記触媒成分(III)等を用いることもでき、この際これらの成分は、前記固体状チタン触媒成分(I)中のチタン原子1モル当たり、0.1~50モル、好ましくは0.5~30モル、さらに好ましくは1~10モルの量で用いられる。
- [0130] 予備重合は、不活性炭化水素媒体にオレフィンおよび上記の触媒成分を加え、温和な条件下に行うことができる。
- [0131] この場合、用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、
プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；
シクロヘプタン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン、4-シクロヘプタン、4-シクロヘプタン、メチル4-シクロヘプタンなどの脂環族炭化水素；
ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；
エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、
あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。
- [0132] これらの不活性炭化水素媒体のうちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。このように、不活性炭化水素媒体を用いる場合、予備重合はバッチ式で行うことが好ましい。
- [0133] 一方、オレフィン自体を溶媒として予備重合を行うこともできるし、また実質的に溶媒のない状態で予備重合することもできる。この場合には、予備重合を連続的に行うのが好ましい。
- [0134] 予備重合で使用されるオレフィン、後述する本重合で使用されるオレフィンと同

一であっても、異なってもよく、具体的には、プロピレンであることが好ましい。

[0135] 予備重合の際の温度は、通常約 $-20\sim+100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約 $-20\sim+80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0\sim+40^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。

[0136] 次に、前記の予備重合を経由した後に、あるいは予備重合を経由することなく実施される本重合(polymerization)について説明する。

[0137] 本重合(polymerization)において使用することができる(すなわち、重合される)オレフィンとしては、炭素原子数が $3\sim 20$ の α -オレフィン、たとえば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの直鎖状オレフィンや、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン等の分岐状オレフィンを挙げることができ、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンが好ましい。また、剛性の高い樹脂において分子量分布の広い重合体のメリットが発現し易い観点から、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンが特に好ましい。

[0138] これらの α -オレフィンと共に、エチレンやスチレン、アリルベンゼン等の芳香族ビニル化合物;ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン等の脂環族ビニル化合物を用いることもできる。更に、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン、イソプレン、ブタジエンなどのジエン類などの共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物をエチレン、 α -オレフィンとともに重合原料として用いることもできる。これらの化合物を1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。(以下、上記のエチレンあるいは「炭素原子数が $3\sim 20$ の α -オレフィン」と共に用いられるオレフィンを「他のオレフィン」ともいう。)

上記他のオレフィンの中では、エチレンや芳香族ビニル化合物が好ましい。また、オレフィンの総量100重量%のうち、少量、たとえば10重量%以下、好ましくは5重量%以下の量であれば、エチレン等の他のオレフィンが併用されてもよい。

[0139] 本発明では、予備重合および本重合は、バルク重合法、溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれにおいても実施できる。

[0140] 本重合がスラリー重合の反応形態を採る場合、反応溶媒としては、上述の予備重合時に用いられる不活性炭化水素を用いることもできるし、反応温度において液体

であるオレフィンを用いることもできる。

- [0141] 本発明の重合体の製造方法における本重合においては、前記固体状チタン触媒成分(I)は、重合容積1リットル当りチタン原子に換算して、通常は約0.0001～0.5ミリモル、好ましくは約0.005～0.1ミリモルの量で用いられる。また、前記有機金属化合物触媒成分(II)は、重合系中の予備重合触媒成分中のチタン原子1モルに対し、通常約1～2000モル、好ましくは約5～500モルとなるような量で用いられる。前記触媒成分(III)は、使用される場合であれば、前記有機金属化合物触媒成分(II)に対して、0.001～50モル、好ましくは0.01～30モル、特に好ましくは0.05～20モルの量で用いられる。
- [0142] 本重合を水素の存在下に行えば、得られる重合体の分子量を調節することができ、メルトフローレートの大きい重合体を得られる。
- [0143] 本発明における本重合において、オレフィンの重合温度は、通常、約20～200℃、好ましくは約30～100℃、より好ましくは50～90℃である。圧力は、通常、常圧～100kgf/cm²(9.8MPa)、好ましくは約2～50kgf/cm²(0.20～4.9MPa)に設定される。本発明の重合体の製造方法においては、重合を、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。さらに重合を、反応条件を変えて二段以上に分けて行うこともできる。このような多段重合を行えば、オレフィン重合体の分子量分布を更に広げることが可能である。
- [0144] このようにして得られたオレフィンの重合体は、単独重合体、ランダム共重合体およびブロック共重合体などのいずれであってもよい。
- [0145] 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合、特にプロピレンの重合を行うと、デカン不溶成分含有率が70%以上、好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上である立体規則性の高いプロピレン系重合体を得られる。
- [0146] さらに本発明のオレフィン重合体の製造方法によれば、多段重合を行わなくても、少ない段数の重合、例えば単段重合でも、分子量分布の広いポリオレフィン、特にポリプロピレンを得ることができる。本発明のオレフィン重合体の製造方法においては、特に、メルトフローレート(MFR)が同等である従来のオレフィン重合体よりも、分子量の高い成分の比率が従来に比して高く、かつ(特にベタ成分と呼ばれる)分子量の低

い成分の比率が低いオレフィン重合体が多得られる場合が多いことが特徴である。この特徴は、後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定により確認することができ、 M_w/M_n 値および M_z/M_w 値の両方が高い重合体を得ることができる。

- [0147] 従来のマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含む固体状チタン触媒成分を用いて得られるポリプロピレンは、たとえば MFR が 1～10g/10 分の領域では、GPC 測定で求められる分子量分布の指標である M_w/M_n 値が 5 以下、 M_z/M_w 値は 4 未満となることが一般的であったが、本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いると、上記の同様の重合条件で M_w/M_n 値が 6～30、好ましくは 7～20 のオレフィン重合体を得ることができる。また好ましくは M_z/M_w 値が 4～15、より好ましくは 4.5～10 のオレフィン重合体を得ることができる。特に、本発明のオレフィンの重合体の製造方法によれば、 M_z/M_w 値の高い重合体が多得られることが多い。
- [0148] M_w/M_n 値が高いポリプロピレンは、成形性や剛性に優れることが当該業者では常識とされている。一方、 M_z/M_w 値が高いことは、分子量の高い成分の含有比率が高いことを表しており、得られるポリプロピレンの溶融張力が高く、成形性に優れる可能性が高いことが予想される。
- [0149] 本発明のオレフィンの重合体の製造方法を用いれば、多段重合を行わなくても分子量分布の広い重合体を得ることができるので、重合体製造装置をよりシンプルにする事ができる可能性がある。また、従来の多段重合法に適用すると、より溶融張力や成形性に優れた重合体を得ることができることが予想される。
- [0150] 分子量分布の広い重合体を得る他の方法としては、分子量の異なる重合体を溶解混合や、溶融混練する方法もあるが、これらの方法により得られる重合体は、作業が比較的煩雑な割には、溶融張力や成形性の向上が充分でない場合がある。これは分子量の異なる重合体は基本的に混ざり難い為と推定されている。一方、本発明のオレフィンの重合体の製造方法で得られる重合体は、触媒レベル、即ちナノレベルで、極めて広い範囲の分子量の異なる重合体が混合しているので、溶融張力が高く、成形性に優れていることが予想される。

- [0151] [実施例]

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0152] 以下の実施例において、プロピレン重合体の嵩比重、メルトフローレート、デカン可溶(不溶)成分量、分子量分布等は下記の方法によって測定した。

[0153] (1)嵩比重:

JIS K-6721に従って測定した。

[0154] (2)メルトフローレート(MFR):

ASTM D1238Eに準拠し、測定温度は、プロピレン重合体の場合は230℃、4-メチル1-ペンテン重合体の場合は260℃とした。

[0155] (3)デカン可溶(不溶)成分量:

ガラス製の測定容器にプロピレン重合体約3グラム(10^{-4} グラムの単位まで測定した。また、この重量を、下式においてb(グラム)と表した。)、デカン500ml、およびデカンに可溶な耐熱安定剤を少量装入し、窒素雰囲気下、スターラーで攪拌しながら2時間で150℃に昇温してプロピレン重合体を溶解させ、150℃で2時間保持した後、8時間掛けて23℃まで徐冷した。得られたプロピレン重合体の析出物を含む液を、磐田ガラス社製25G-4規格のグラスフィルターにて減圧濾過した。濾液の100mlを採取し、これを減圧乾燥してデカン可溶成分の一部を得、この重量を 10^{-4} グラムの単位まで測定した(この重量を、下式においてa(グラム)と表した。)この操作の後、デカン可溶成分量を下記式によって決定した。

[0156] デカン可溶成分含有率 = $100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$

デカン不溶成分含有率 = $100 - 100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$

(4)分子量分布:

液体クロマトグラフ : Waters製 ALC/GPC 150-C plus型 (示唆屈折計検出器一体型)

カラム : 東ソー株式会社製 GMH6-HT×2本およびGMH6-HTL×2本を直列接続した。

[0157] 移動相媒体 : o-ジクロロベンゼン

流速 : 1.0ml/分

測定温度：140℃

検量線の作成方法：標準ポリスチレンサンプルを使用した

サンプル濃度：0.10%(w/w)

サンプル溶液量：500 μ l

の条件で測定し、得られたクロマトグラムを公知の方法によって解析することでMw/Mn値およびMz/Mw値を算出した。1サンプル当たりの測定時間は60分であった。

[0158] (5) 溶融張力:

東洋精機製作所株式会社製キャピログラフ1B型装置にメルトテンション測定装置を付した溶融張力測定装置を用い、230℃の同装置シリンダー内(窒素雰囲気下)で6分間溶融したサンプル樹脂を、ピストンを用いて長さ8mm、直径2.095mmのノズルを通してストランドを押し出した。ピストンの押出速度は15mm/分とした。このストランドをフィラメント状に引き、ロードセルを付したプーリーを通し、所定の巻き取り速度のローラーを用いて巻き取った。この時にロードセルで検出される応力を測定し、溶融張力とした。

[0159] なお、前記環状エステル化合物(a)に該当する化合物としては、特に明記しない限りアヅマ株式会社合成品を用いた。またトランス体、シス体の異性体純度は、特に明記しない場合何れも95%以上である。

実施例 1

[0160] (固体状チタン触媒成分(α 1)の調製)

内容積2リットルの高速攪拌装置(特殊機化工業製)を充分窒素置換した後、この装置に精製デカン700ml、市販塩化マグネシウム10g、エタノール24.2gおよび商品名レオドールSP-S20(花王(株)製ソルビタンジステアレート)3gを入れ、この懸濁液を攪拌しながら系を昇温し、懸濁液を120℃にて800rpmで30分攪拌した。次いでこの懸濁液を、沈殿物が生じないように高速攪拌しながら、内径5mmのテフロン(登録商標)製チューブを用いて、予め-10℃に冷却された精製デカン1リットルを張り込んである2リットルのガラスフラスコ(攪拌機付)に移した。移液により生成した固体を濾過し、精製n-ヘプタンで充分洗浄することにより、塩化マグネシウム1モルに対し

てエタノールが2.8モル配位した固体状付加物を得た。

[0161] デカン30mlで懸濁状にした、マグネシウム原子に換算して46.2ミリモルの上記固体状付加物を、 -20°C に保持した四塩化チタン200ml中に、攪拌下、全量導入して混合液を得た。この混合液を5時間かけて 80°C に昇温し、 80°C に達したところで、4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)を、固体状付加物のマグネシウム原子1モルに対して0.15モルの割合の量で添加し、40分間で 120°C まで昇温した。温度を 120°C で90分間攪拌しながら保持することによりこれらを反応させた。

[0162] 90分間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を200mlの四塩化チタンにて再懸濁させた後、昇温して 130°C に達したところで、45分間攪拌しながら保持することによりこれらを反応させた。45分間の反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、 100°C のデカンおよびヘプタンで、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

[0163] 以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分($\alpha 1$)はデカンスラリーとして保存したが、この内の一部を、触媒組成を調べる目的で乾燥した。

(本重合)

内容積2リットルの重合器に、室温で500gのプロピレンおよび水素1NLを加えた後、トリエチルアルミニウムを0.5ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを0.1ミリモル、および固体状チタン触媒成分($\alpha 1$)をチタン原子換算で0.004ミリモル加え、速やかに重合器内を 70°C まで昇温した。 70°C で1時間重合した後、少量のメタノールにて反応停止し、プロピレンをパージした。更に得られた重合体粒子を 80°C で一晩、減圧乾燥した。

[0164] 触媒の活性、得られた重合体のMFR、デカン不溶成分量、嵩比重、分子量分布(M_w/M_n , M_z/M_w)を表1に示した。

実施例 2

[0165] (固体状チタン触媒成分($\alpha 2$)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりに4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジエチル(シス体、トランス体混

合物)を用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 2)を得た。
(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 1)に替えて固体状チタン触媒成分(α 2)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 3

[0166] (固体状チタン触媒成分(α 3)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりに4-メチル4-シクロヘキセン1,2-ジカルボン酸ジエチルのシス体を用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 3)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 3)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 4

[0167] (固体状チタン触媒成分(α 4)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりに3-メチル4-シクロヘキセン1,2-ジカルボン酸ジ*n*-オクチル(トランス体、シス体混合物)を用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 4)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 4)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 5

[0168] (固体状チタン触媒成分(α 5)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりに3-メチル4-シクロヘキセン1,2-ジカルボン酸ジイソブチルと4-メチル4-シクロヘキセン1,2-ジカルボン酸ジイソブチルとの混合物を用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 5)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 5)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 6

[0169] (固体状チタン触媒成分(α 6)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりに3-メチル4-シクロヘキセン1,2-ジカルボン酸ジ*n*-オクチルと4-メチル4-シクロヘキセン1,2-ジカルボン酸ジ*n*-オクチルを用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 6)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 6)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 7

[0170] (固体状チタン触媒成分(α 7)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりにノルボルナン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチルを用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 7)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 7)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 8

[0171] (固体状チタン触媒成分(α 8)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりに3,6-ジフェニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチルを用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 8)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 8)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 9

[0172] (固体状チタン触媒成分(α 9)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりに3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体)を用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 9)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 9)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 10

[0173] (固体状チタン触媒成分(α 10)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりに3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ*n*-オクチル(シス体)を用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 10)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 10)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 11

[0174] (固体状チタン触媒成分(α 11)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりに3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(トランス体含有率74%)を用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 11)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 11)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 12

[0175] (固体状チタン触媒成分(α 12)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりに3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ n -オクチル(シス体)を用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 12)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 12)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 13

[0176] (固体状チタン触媒成分(α 13)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりに3-メチル6- n -プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチルを用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(α 13)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(α 13)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

[0177] [比較例1]

(固体状チタン触媒成分(β 1)の合成)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)の代わりにフタル酸ジイソブチル(和光純薬工業(株)製試薬特級)を用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(β 1)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(β 1)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

[0178] [比較例2]

(2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルの合成)

前記特許文献5に記載の方法と同様の方法で、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルを合成した。

(固体状チタン触媒成分(β 2)の合成)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)

の代わりに2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルを用いた以外は実施例1と同様に
して、固体状チタン触媒成分(β 2)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(β 2)を用い、水素を1.6NL用いた以外は実施例1と同様
にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

[0179] [比較例3]

(固体状チタン触媒成分(β 3)の調製)

4-メチルシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチル(シス体、トランス体混合物)
の代わりにシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸ジイソブチルのトランス体を用いた以外
は実施例1と同様に、固体状チタン触媒成分(β 3)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(β 3)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を
行った。結果を表1に示した。

[0180] [表1]

表1

		活性 kg-PP/g-Cat	MFR g/10分	ゲル不溶成分 含有率 wt%	高比重 g/ml	Mw/Mn	Mz/Mn
実施例1	4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジイソブチル (シス体、トランス体混合物)	17.7	11.2	92.8	0.42	11.5	4.8
実施例2	4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジエチル (シス体、トランス体混合物)	18.5	10.1	93.3	0.44	9.6	4.3
実施例3	4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジエチル (シス体)	12.1	14.0	92.4	0.42	6.0	5.1
実施例4	3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジ-n-オクチル (シス体、トランス体混合物)	20.2	7.6	93.9	0.41	9.2	6.9
実施例5	3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジイソブチル、 4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジイソブチル	7.5	12.0	92.2	0.42	7.4	7.5
実施例6	3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジ-n-オクチル、 4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジ-n-オクチル	16.4	12.5	91.0	0.41	9.4	4.9
実施例7	ノルボルネン-1,2-ジカルボキシル酸ジイソブチル	15.0	16.0	93.5	0.50	7.8	4.7
実施例8	3,6-ジフェニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジイソブチル	19.9	13.5	91.9	0.49	7.8	4.1
実施例9	3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジイソブチル (シス体)	16.7	6.6	93.5	0.43	19.5	7.9
実施例10	3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジ-n-オクチル (シス体)	19.2	4.9	94.2	0.43	19.6	7.1
実施例11	3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジイソブチル (トランス体含有率74%)	25.8	2.9	97.6	0.48	18.2	6.9
実施例12	3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジ-n-オクチル (シス体)	20.7	11.5	92.9	0.42	13.1	8.3
実施例13	3-メチル-6-n-ブチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジイソブチル	28.9	2.6	97.7	0.42	15.7	13.6
比較例1	ブタジエンイソブチル	22.1	5.0	98.5	0.49	4.3	3.0
比較例2	2,3-ジイソブチルヘキサ酸ジエチル シクロヘキサン-1,2-ジカルボキシル酸ジイソブチル	39.7	5.6	97.2	0.39	8.6	4.4
比較例3	(トランス体)	29.8	4.6	97.0	0.42	6.9	4.9

[0181] 表2には溶融張力測定結果を示した。実施例11に比して比較例2のPPは、溶融張力に劣っていることが分かる。また、比較例2、比較例3で得られた重合体の溶融張力測定時に得られた糸は脆く、糸切れやプーリーから外れるトラブルが起こりやすかった。

[0182] [表2]

	溶融張力 / g			
	引き取り速度 / (m/min)			
	15	25	45	75
実施例11	1.1	1.2	1.2	1.3
比較例2	0.9	0.7	糸切れ	糸切れ
比較例3	1.0	1.0	0.9	1.1

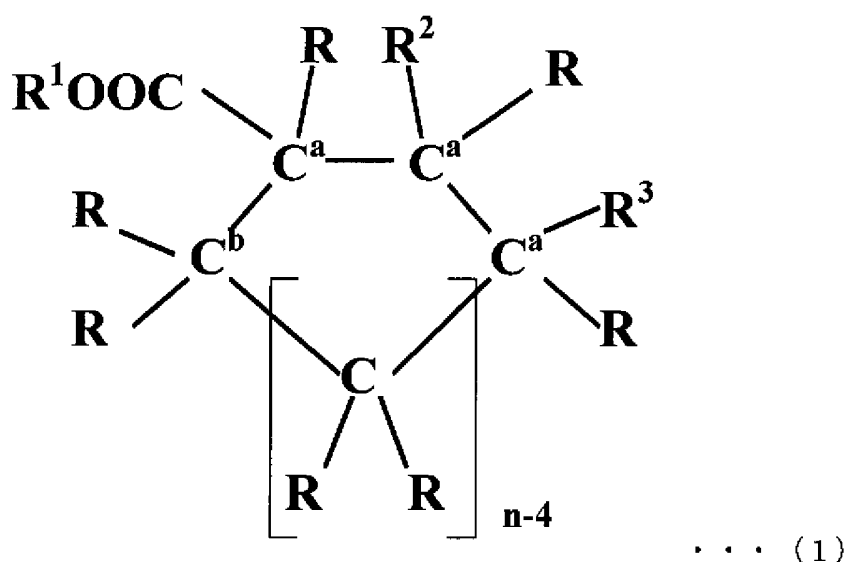
[0183] 本発明の固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒、オレフィンの重合体の製造方法を利用して得られるポリプロピレンは分子量分布の広い重合体であることがわかる。特に、ほぼ同じMFR値のPP同士を比較した場合、分子量の高い成分の含有率が高いことを示す M_z/M_w 値が高いことが特徴的である。

[0184] 中でも1位および2位にジカルボン酸ジエステル基を有し、3位に置換基を有する環状ジエステル化合物を含む固体状チタン触媒成分を用いると、 M_w/M_n 値が極めて高い重合体を得られる。特に3位と6位とに置換基を有するシクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸ジエステル(上記式(1a)の化合物に該当する)を含む固体状チタン触媒成分を用いて得られた重合体は、 M_w/M_n だけでなく M_z/M_w をも極めて高い値を示すほか、触媒の活性や得られた重合体の立体規則性も高いことが分かる。

請求の範囲

- [1] チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下記式(1)で特定される環状エステル化合物(a)を含むことを特徴とする固体状チタン触媒成分(I)；

[化1]



〔式(1)において、nは5～10の整数である。〕

R²およびR³はそれぞれ独立にCOOR¹またはRであり、R²およびR³のうちの少なくとも1つはCOOR¹である。

環状骨格中の単結合(C^a—C^a結合、およびR³がRである場合のC^a—C^b結合を除く。)は、二重結合に置き換えられていてもよい。

複数個あるR¹は、それぞれ独立に炭素数1～20の1価の炭化水素基である。

複数個あるRは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、ハロゲン含有基およびケイ素含有基から選ばれる原子または基であり、互いに結合して環を形成していてもよいが、少なくとも1つのRは水素原子ではない。

Rが互いに結合して形成される環の骨格中には二重結合が含まれていてもよく、該環の骨格中に、COOR¹が結合したC^aを2つ以上含む場合は、該環の骨格をなす炭素原子の数は5～10である。〕。

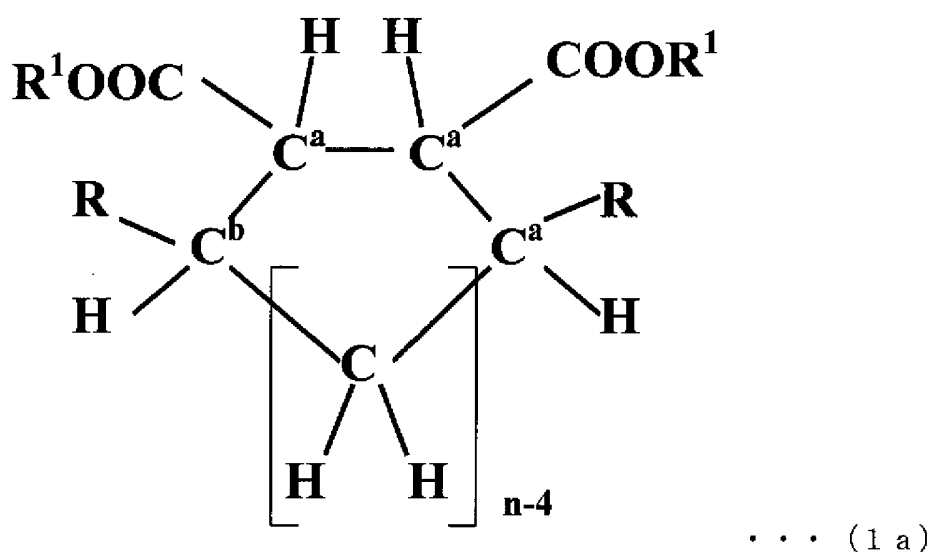
- [2] 前記式(1)において、前記環状骨格中の炭素原子間結合のすべてが単結合であ

ることを特徴とする請求項1に記載の固体状チタン触媒成分(I)。

[3] 前記式(1)において、前記環状骨格が6個の炭素原子からなることを特徴とする請求項1に記載の固体状チタン触媒成分(I)。

[4] 前記環状エステル化合物(a)が下記式(1a)で表わされることを特徴とする請求項1に記載の固体状チタン触媒成分(I)；

[化2]



[式(1a)において、nは5～10の整数である。

環状骨格中の単結合(ただしC^a—C^a結合およびC^a—C^b結合を除く。)は、二重結合に置き換えられていてもよい。

複数個あるR¹は、それぞれ独立に炭素数1～20の1価の炭化水素基である。

複数個あるRは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、ハロゲン含有基およびケイ素含有基から選ばれる原子または基であり、互いに結合して環を形成していてもよいが、少なくとも1つのRは水素原子ではない。

Rが互いに結合して形成される環の骨格中には二重結合が含まれていてもよく、該環の骨格中に2つのC^aを含む場合は、該環の骨格をなす炭素原子の数は5～10である。]

[5] さらに、芳香族カルボン酸エステルおよび／または複数の炭素原子を介して2個以

上のエーテル結合を有する化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の固体状チタン触媒成分(I)。

- [6] 請求項1に記載の固体状チタン触媒成分(I)と、
周期表の第1族、第2族および第13族から選ばれる金属元素を含む有機金属化合物触媒成分(II)と
を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。
- [7] さらに、電子供与体(III)を含むことを特徴とする請求項6に記載のオレフィン重合用触媒。
- [8] 請求項6または7に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンの重合を行うことを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/654 (2006.01), C08F10/00 (2006.01)

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-C08F4/70

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
A	JP 6-122716 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 06 May, 1994 (06.05.94), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2001-114811 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2003-40918 A (Toho Kyatarisuto), 13 February, 2003 (13.02.03), Full text (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 March, 2006 (01.03.06)

Date of mailing of the international search report

14 March, 2006 (14.03.06)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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), C08F10/00 (2006.01)

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. C08F 4/60- C08F 4/70

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
A	JP 6-122716 A (出光石油化学) 1994.05.06, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-114811 A (出光石油化学) 2001.04.24, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-40918 A (東邦キャタリスト) 2003.02.13, 全文 (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

01.03.2006

国際調査報告の発送日

14.03.2006

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)

橋本 栄和

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3556