(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
2017 年 6 月 22 日(22.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/104817 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 4/658 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087595

(22) 国際出願日: 2016 年 12 月 16 日(16.12.2016)

(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 2015-247337 2015 年 12 月 18 日(18.12.2015) JP

(71) 出願人: 日本ポリプロ株式会社 (**JAPAN POLYPROPYLENE CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福田　敬治 (**FUKUDA Keiji**); 〒5100848 三重県四日市市東邦町１番地　日本ポリプロ株式会社内 Mie (JP). 井田　祥一 (**IDA Shouichi**); 〒5100848 三重県四日市市東邦町１番地　日本ポリプロ株式会社内 Mie (JP). 丹那　晃央 (**TANNA Akio**); 〒5100848 三重県四日市市東邦町１番地　日本ポリプロ株式会社内 Mie (JP). 水上　茂雄 (**MIZUKAMI Shigeo**); 〒5100848 三重県四日市市東邦町１番地　日本ポリプロ株式会社内 Mie (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (**EIKOH PATENT FIRM, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号　虎ノ門イーストビルディング１０階 Tokyo (JP).

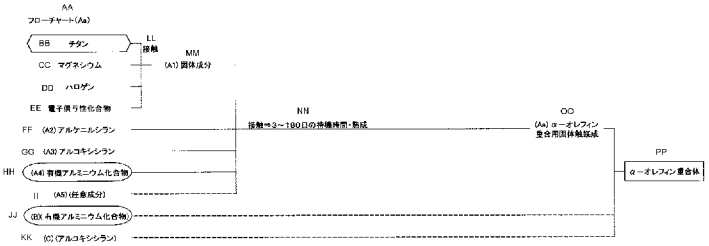
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, 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**: METHOD FOR PRODUCING SOLID CATALYST COMPONENT FOR α-OLEFIN POLYMERIZATION, AND METHOD FOR PRODUCING α-OLEFIN POLYMER USING SAME

(54) 発明の名称 : α－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法、及びそれを用いたα－オレフィン重合体の製造方法



AA Flow chart (Aa)
BB Titanium
CC Magnesium
DD Halogen
EE Electron-donating compound
FF (A2) Alkenylsilane
GG (A3) Alkoxysilane
HH (A4) Organic aluminum compound
II (A5) (Optional components)
JJ (B) (Organic aluminum compound)
KK (C) (Alkoxysilane)
LL Contact
MM (A1) Solid component
NN Contact 3-180 day waiting time, ageing
OO (Aa) Solid catalyst component for α-olefin polymerization
PP α-olefin polymer

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for producing a solid catalyst component for α-olefin polymerization by bringing components (A1) to (A4) into contact with each other in an inert solvent and, without washing such contact product with the inert solvent, allowing the contact product to stand and age for a waiting time of 3-180 days from the point at which all of the components (A1) to (A4) first come into contact with each other. Component (A1): a solid component containing titanium, magnesium, a halogen and an electron-donating compound as essential components. Component (A2): an alkenyl group-containing silane compound. Component (A3): an alkoxysilane compound. Component (A4): an organic aluminum compound.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/104817 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、下記の成分（Ａ１）～成分（Ａ４）を不活性溶媒中で接触させ、接触生成物を不活性溶媒で洗浄せず、かつ成分（Ａ１）～成分（Ａ４）全成分が初めて接触した時点から、３日以上１８０日以内の待機時間を置いて熟成する、α－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法に関する。　成分（Ａ１）：チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分として含有する固体成分　成分（Ａ２）：アルケニル基を有するシラン化合物　成分（Ａ３）：アルコキシシラン化合物　成分（Ａ４）：有機アルミニウム化合物

明　細　書

発明の名称 ：

α－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法、及びそれを用いたα－オレフィン重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、α－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法、及びそれを用いたα－オレフィン重合体の製造方法に関し、より詳しくは、触媒活性などの触媒性能において充分な性能を示す触媒に用いる固体触媒成分、具体的には触媒活性、得られるポリマーの密度、粒子性状（特に、ポリマー嵩密度（ＢＤ））、がいずれも良好な性能を示す触媒に用いる固体触媒成分の製造方法、及びそれを用いたα－オレフィン重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンは、産業資材として最も重要なプラスチック材料であり、押出成形品等として包装材料及び電気材料などに、射出成形品等として自動車部材や家電製品などの工業材料に、さらに、繊維材料や建築材料などの各種の用途に、広範に汎用されている。

このように利用用途が非常に広く多岐にわたるために、ポリオレフィンにおいては、それらの用途面から、多種の性質においての改良、向上が求め続けられ、それらの要望に応じるために、主として重合触媒の改良による技術開発が展開されてきた。

[0003] 遷移金属化合物と有機金属化合物を利用したチーグラー系の触媒により、触媒活性が高められて、工業生産が実現化されたが、その後に分子量分布の制御による重合体の物性の改善や粒子性状の制御によるプラントの安定生産性の改善など、多種の性能の改良がなされている。

[0004] 具体的には、マグネシウム化合物を触媒担持体としてチタン及びハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分を使用した触媒が開発された。さらに、電子供与性化合物を使用して触媒活性と立体規則性を高めた触媒（例え

ば、特許文献１参照。）、その後には、特定の有機ケイ素化合物を使用して、触媒活性や立体規則性をさらに高めた触媒も提案されている（例えば、特許文献２、３参照。）。

[0005] また、特定の有機ケイ素化合物の他に、ビニル基やアリル基のようなアルケニル基を有する特殊な構造のケイ素化合物を併用することで、触媒活性や立体規則性がさらに向上するだけでなく、分子量調節剤として用いられる水素のレスポンスが良化するなどの性能向上も提案されている（例えば、特許文献４～６参照。）。

[0006] さらに、マグネシウム源に特定のジアルコキシマグネシウムを用いることにより、得られるポリマーの嵩密度が高く、粒子性状を改善し、ポリマーの生産性を上げる技術も、提案されている（例えば、特許文献７参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開昭５８－１３８７０６号公報

特許文献2：日本国特開昭６２－１８７７０７号公報

特許文献3：日本国特開昭６１－１７１７１５号公報

特許文献4：日本国特開平０３－２３４７０７号公報

特許文献5：日本国特開平０７－２９２３号公報

特許文献6：日本国特開２００６－１６９２８３号公報

特許文献7：日本国特開平０８－２８３３２９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、これらのいずれの触媒系においても、生成するα－オレフィン重合体に対する触媒活性、ポリマー密度、粒子性状（特に、ポリマー嵩密度（ＢＤ））、等の触媒性能の全てにおいて、充分な性能を示すものはなく、触媒性能の更なる改良技術の開発が望まれている。

[0009] 本発明の目的は、かかる従来技術の状況において、触媒活性などの触媒性

能において良好な性能を示す触媒、具体的には触媒活性、ポリマー密度、粒子性状（特に、ポリマー嵩密度（ＢＤ））、がいずれも良好な性能を示す触媒のためのα－オレフィン重合用固体触媒成分、及びそれを用いたα－オレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、上記課題に鑑み、チーグラー触媒における各種の触媒成分の性質や化学的構造などについて、全般的な思考及び探索を行い、多種の触媒成分および製造条件について、鋭意検討を行った。

[0011] その結果、本発明者らは、チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分として含有する成分（Ａ１）に、アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）とアルコキシシラン化合物（Ａ３）と有機アルミニウム化合物（Ａ４）を接触処理した後に３日以上１８０日以内の待機時間を経過することにより、触媒活性、ポリマー密度、粒子性状（特に、ポリマー嵩密度（ＢＤ））、がいずれも良好な性能を示す重合触媒が得られることを見出し、これらの知見に基づき、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明の第１の発明によれば、

α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）の製造方法であって、

下記の成分（Ａ１）、成分（Ａ２）、成分（Ａ３）及び成分（Ａ４）を不活性溶媒中で接触させて接触生成物を生成させ、

前記接触生成物を不活性溶媒で洗浄せず、かつ成分（Ａ１）～成分（Ａ４）全成分が初めて接触した時点を起点として、３日以上１８０日以内の待機時間を置いて熟成する、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）の製造方法が提供される。

成分（Ａ１）：チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分として含有する固体成分

成分（Ａ２）：アルケニル基を有するシラン化合物

成分（Ａ３）：アルコキシシラン化合物［但し、アルケニル基を有するシラン化合物とは異なる。］

成分（Ａ４）：有機アルミニウム化合物

[0013] また、本発明の第２の発明によれば、

α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）の製造方法であって、

下記の成分（Ａ１）、成分（Ａ２）、成分（Ａ３）及び成分（Ａ４）を不活性溶媒中で接触させて接触生成物を生成させ、

前記接触生成物を不活性溶媒で洗浄しない状態で、エチレン性不飽和炭化水素と接触させ、予備重合処理して予備重合処理生成物を生成させ、

前記予備重合処理生成物を不活性溶媒で洗浄せず、かつ成分（Ａ１）～成分（Ａ４）全成分が初めて接触した時点を起点として３日以上１８０日以内の待機時間を置いて熟成する、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）の製造方法が提供される。

成分（Ａ１）：チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分として含有する固体成分

成分（Ａ２）：アルケニル基を有するシラン化合物

成分（Ａ３）：アルコキシシラン化合物［但し、アルケニル基を有するシラン化合物とは異なる。］

成分（Ａ４）：有機アルミニウム化合物

[0014] また、本発明の第３の発明によれば、第１又は第２の発明において、待機時間が７日以上９０日以内である、α－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法が提供される。

[0015] さらに、本発明の第４の発明によれば、第１又は２の発明において、前記成分（Ａ２）がビニルシラン化合物である、α－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法が提供される。

[0016] さらに、本発明の第５の発明によれば、第１又は第２の発明において、前記成分（Ａ２）がジビニルシラン化合物である、α－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法が提供される。

[0017] また、本発明の第６の発明によれば、第１又は２の発明において、待機時の接触生成物又は予備重合処理生成物は、一日当たりの平均温度が０℃以上

６０℃以下の範囲に維持される、α－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法が提供される。

[0018] また、本発明の第７の発明によれば、

第１乃至第６のいずれか１項に記載の製造方法によって製造されたα－オレフィン重合用固体触媒成分を含み、下記の成分（Ｂ）及び下記の成分（Ｃ）からなる群から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい重合用触媒に、α－オレフィンを接触させて重合させる、α－オレフィン重合体の製造方法が提供される。

成分（Ｂ）：有機アルミニウム化合物

成分（Ｃ）：アルコキシシラン化合物［但し、アルケニル基を有するシラン化合物とは異なる。］

発明の効果

[0019] 本発明の製造方法により製造されるα－オレフィン重合用固体触媒成分を用いたα－オレフィン重合用触媒は、従来の触媒より、触媒活性が高く、重合時の収率に優れている。

また、本発明により製造されるα－オレフィン重合用固体触媒成分を用いたα－オレフィン重合用触媒にて、重合されるα－オレフィン重合体は、ポリマー密度、およびポリマー嵩密度（ＢＤ）が高く、優れた粒子性状を有するものである。

したがって、本発明によるα－オレフィン重合体は、プラントでの生産性が高く、しかも安定的に生産することができ、さらに、より機械強度の高いポリマーとなる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図１は、本発明の概念を説明するためのフローチャートである。

[図2]図２は、本発明の概念を説明するためのフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明を項目毎に、詳細に説明する。

１．α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）の製造方法

本発明（第１発明）は、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）の製造方法である。この製造方法は、下記の成分（Ａ１）、成分（Ａ２）、成分（Ａ３）及び成分（Ａ４）を不活性溶媒中で接触させて接触生成物を生成させ、接触生成物を不活性溶媒で洗浄せず、かつ成分（Ａ１）～成分（Ａ４）全成分が初めて接触した時点を起点として、３日以上１８０日以内の待機時間を置いて熟成することを特徴とする。

成分（Ａ１）：チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分として含有する固体成分

成分（Ａ２）：アルケニル基を有するシラン化合物

成分（Ａ３）：アルコキシシラン化合物［但し、アルケニル基を有するシラン化合物とは異なる。］

成分（Ａ４）：有機アルミニウム化合物

以下に各構成成分を詳述する。

[0022] （１）成分（Ａ１）

本発明で用いる成分（Ａ１）は、チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分として含有する固体成分である。ここで、「必須成分として含有する」ということは、挙示の４成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲で任意の成分を任意の形態で含んでもよいことを示すものである。

[0023] （１－１）チタン

本発明に係る成分（Ａ１）で用いるチタンのチタン源としては、任意のチタン化合物（Ａ１ａ）を用いることができる。チタン化合物（Ａ１ａ）の代表的な例としては、日本国特開平３－２３４７０７号公報に開示されている化合物を挙げることができる。

チタンの価数に関しては、４価、３価、２価、０価の任意の価数のチタンを持つチタン化合物を用いることができるが、好ましくは４価および３価のチタンを持つチタン化合物、更に好ましくは４価のチタンを持つチタン化合物を用いることができる。

[0024] ４価のチタンを持つチタン化合物の具体例としては、四塩化チタンに代表されるハロゲン化チタン化合物類、テトラブトキシチタンに代表されるアルコキシチタン化合物類、テトラブトキシチタンダイマー（ＢｕＯ）$_3$Ｔｉ－Ｏ－Ｔｉ（ＯＢｕ）$_3$に代表されるＴｉ－Ｏ－Ｔｉ結合を有するアルコキシチタンの縮合化合物類、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライドに代表される有機金属チタン化合物類、などを挙げることができる。この中で、四塩化チタンとテトラブトキシチタンが特に好ましい。

[0025] また、３価のチタンを持つチタン化合物の具体例としては、三塩化チタンに代表されるハロゲン化チタン化合物類を挙げることができる。三塩化チタンは、水素還元型、金属アルミニウム還元型、金属チタン還元型、有機アルミニウム還元型、など、公知の任意の方法で製造された化合物を用いることができる。

[0026] 上記のチタン化合物類は、単独で用いるだけではなく、複数の化合物を併用することも可能である。また、上記チタン化合物類の混合物や平均組成式がそれらの混合された式となる化合物（例えば、Ｔｉ（ＯＢｕ）$_m$Ｃｌ$_{4-m}$；０＜ｍ＜４などの化合物）、フタル酸エステル等のその他の化合物との錯化物（例えば、Ｐｈ（ＣＯ$_2$Ｂｕ）$_2$・ＴｉＣｌ$_4$などの化合物）、などを用いることができる。

[0027] （１－２）マグネシウム

本発明に係る成分（Ａ１）で用いるマグネシウムのマグネシウム源としては、任意のマグネシウム化合物（Ａ１ｂ）を用いることができる。マグネシウム化合物（Ａ１ｂ）の代表的な例としては、日本国特開平３－２３４７０７号公報に開示されている化合物を挙げることができる。

一般的には、塩化マグネシウムに代表されるハロゲン化マグネシウム化合物類、ジエトキシマグネシウムに代表されるアルコキシマグネシウム化合物類、金属マグネシウム、酸化マグネシウムに代表されるオキシマグネシウム化合物類、水酸化マグネシウムに代表されるヒドロキシマグネシウム化合物類、ブチルマグネシウムクロライドに代表されるグリニャール化合物類、ブ

チルエチルマグネシウムに代表される有機マグネシウム化合物類、炭酸マグネシウムやステアリン酸マグネシウムに代表される無機酸及び有機酸のマグネシウム塩化合物類、及びそれらの混合物や平均組成式がそれらの混合された式となる化合物（例えば、$Mg(OEt)_mCl_{2-m}$；$0<m<2$などの化合物）、などを用いることができる。

この中で、塩化マグネシウム、ジエトキシマグネシウム、金属マグネシウム、ブチルマグネシウムクロライドが特に好ましい。

[0028] （１－３）ハロゲン

本発明に係る成分（Ａ１）で用いるハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、沃素、及びそれらの混合物を用いることができる。この中で塩素が特に好ましい。

ハロゲンは、上記のチタン源となるチタン化合物及び／又はマグネシウム源となるマグネシウム化合物から供給されるのが一般的であるが、その他のハロゲン化合物（Ａ１ｃ）より供給することもできる。その他のハロゲン化合物（Ａ１ｃ）の代表的な例としては、四塩化ケイ素に代表されるハロゲン化ケイ素化合物類、塩化アルミニウムに代表されるハロゲン化アルミニウム化合物類、１，２－ジクロロエタンやベンジルクロライドに代表されるハロゲン化有機化合物類、トリクロロボランに代表されるハロゲン化ボラン化合物類、五塩化リンに代表されるハロゲン化リン化合物類、六塩化タングステンに代表されるハロゲン化タングステン化合物類、五塩化モリブデンに代表されるハロゲン化モリブデン化合物類、などを挙げることができる。これらの化合物は、単独で用いるだけでなく、併用することも可能である。この中で、四塩化ケイ素が特に好ましい。

[0029] （１－４）電子供与性化合物

本発明に係る成分（Ａ１）で用いる電子供与性化合物（Ａ１ｄ）としては、任意のものを用いることができる。電子供与性化合物（Ａ１ｄ）の代表的な例としては、日本国特開２００４－１２４０９０号公報に開示されている化合物を挙げることができる。

一般的には、有機酸及び無機酸並びにそれらの誘導体（エステル、酸無水物、酸ハライド、アミド）化合物類、エーテル化合物類、ケトン化合物類、アルデヒド化合物類、アルコール化合物類、アミン化合物類、などを用いることが好ましい。

[0030] 有機酸としては、フタル酸に代表される芳香族多価カルボン酸化合物類、安息香酸に代表される芳香族カルボン酸化合物類、２－ｎ－ブチル－マロン酸の様な２位に一つ又は二つの置換基を有するマロン酸や２－ｎ－ブチル－コハク酸の様な２位に一つ又は二つの置換基若しくは２位と３位にそれぞれ一つ以上の置換基を有するコハク酸に代表される脂肪族多価カルボン酸化合物類、プロピオン酸に代表される脂肪族カルボン酸化合物類等のカルボン酸化合物類、ベンゼンスルホン酸やメタンスルホン酸に代表される芳香族及び脂肪族のスルホン酸化合物類、などを例示することができる。

これらのカルボン酸化合物類及びスルホン酸化合物類は、芳香族・脂肪族に関わらず、マレイン酸の様に、分子中の任意の位置に任意の数だけ不飽和結合を有してもよい。

[0031] 有機酸の誘導体化合物類としては、上記有機酸のエステル、酸無水物、酸ハライド、アミド、などを例示することができる。

エステルの構成要素であるアルコールとしては、脂肪族及び芳香族アルコールを用いることができる。これらのアルコールの中でも、エチル基、ブチル基、イソブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基等の炭素数１～２０の脂肪族の炭化水素基からなるアルコールが好ましい。更に炭素数２～１２の脂肪族の炭化水素基からなるアルコールが好ましい。また、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、等の脂環式の炭化水素基からなるアルコールを用いることもできる。

[0032] 酸ハライドの構成要素であるハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、沃素、等を用いることができる。中でも、塩素が最も好ましい。多価有機酸のポリハライドの場合は、複数のハロゲンが同一であっても異なっていてもよい。

[0033] アミドの構成要素であるアミンとしては、脂肪族及び芳香族アミンを用いることができる。これらのアミンの中でも、アンモニア、エチルアミンやジブチルアミンに代表される脂肪族アミン、アニリンやベンジルアミンに代表される芳香族の炭化水素基を分子内に有するアミン、などを好ましい化合物として例示することができる。

[0034] 無機酸としては、炭酸、リン酸、ケイ酸、硫酸、硝酸、などを例示することができる。

無機酸の誘導体化合物としては、上記無機酸のエステルを用いることが好ましい。テトラエトキシシラン（ケイ酸エチル）、テトラブトキシシラン（ケイ酸ブチル）、リン酸トリブチルなどを具体例として挙げることができる。

[0035] エーテル化合物類としては、ジブチルエーテルに代表される脂肪族エーテル化合物類、ジフェニルエーテルに代表される芳香族エーテル化合物類、２－イソプロピル－２－イソブチル－１，３－ジメトキシプロパンや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様な２位に一つ又は二つの置換基を有する１，３－ジメトキシプロパンに代表される脂肪族多価エーテル化合物類、９，９－ビス（メトキシメチル）フルオレンに代表される芳香族の炭化水素基を分子内に有する多価エーテル化合物類、などを例示することができる。

[0036] ケトン化合物類としては、メチルエチルケトンに代表される脂肪族ケトン化合物類、アセトフェノンに代表される芳香族ケトン化合物類、２，２，４，６，６－ペンタメチル－３，５－ヘプタンジオンに代表される多価ケトン化合物類、などを例示することができる。

[0037] アルデヒド化合物類としては、プロピオンアルデヒドに代表される脂肪族アルデヒド化合物類、ベンズアルデヒドに代表される芳香族アルデヒド化合物類、などを例示することができる。

[0038] アルコール化合物類としては、ブタノールや２－エチルヘキサノールに代表される脂肪族アルコール化合物類、フェノールやクレゾールに代表される

フェノール誘導体化合物類、グリセリンや１，１’－ビス－２－ナフトールに代表される脂肪族若しくは芳香族の多価アルコール化合物類、などを例示することができる。

[0039] アミン化合物類としては、ジエチルアミンに代表される脂肪族アミン化合物類、２，２，６，６－テトラメチル－ピペリジンに代表される窒素含有脂環式化合物類、アニリンに代表される芳香族アミン化合物類、１，３－ビス（ジメチルアミノ）－２，２－ジメチルプロパンに代表される多価アミン化合物類、また、窒素原子含有芳香族化合物類、などを例示することができる。

[0040] さらに、電子供与性化合物（Ａ１ｄ）として、上記の複数の官能基を同一分子内に含有する化合物を用いることもできる。その様な化合物としては、酢酸－（２－エトキシエチル）や３－エトキシ－２－ｔ－ブチルプロピオン酸エチルに代表されるアルコキシ基を分子内に有するエステル化合物類、２－ベンゾイル－安息香酸エチルに代表されるケトエステル化合物類、（１－ｔ－ブチル－２－メトキシエチル）メチルケトンに代表されるケトエーテル化合物類、Ｎ，Ｎ－ジメチル－２，２－ジメチル－３－メトキシプロピルアミンに代表されるアミノエーテル化合物類、エポキシクロロプロパンに代表されるハロゲノエーテル化合物類、などを例示することができる。

[0041] これらの電子供与性化合物（Ａ１ｄ）は、単独で用いるだけでなく、複数の化合物を併用することもできる。

これらの中で好ましいのは、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘプチルに代表されるフタル酸エステル化合物類、フタロイルジクロライドに代表されるフタル酸ハライド化合物類、２－ｎ－ブチル－マロン酸ジエチルの様な２位に一つ又は二つの置換基を有するマロン酸エステル化合物類、２－ｎ－ブチル－コハク酸ジエチルの様な２位に一つ又は二つの置換基若しくは２位と３位にそれぞれ一つ以上の置換基を有するコハク酸エステル化合物類、２－イソプロピル－２－イソブチル－１，３－ジメトキシプロパンや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様な２位に一つ又は二つの置換基を有する１，３－ジメトキシプロパンに代表される脂肪族多価エーテル化合物類、９，９－ビス（メトキシメチル）フルオレンに代表される芳香族の炭化水素基を分子内に有する多価エーテル化合物類などである。

[0042] （１－５）成分（Ａ１）の調製

本発明に係る成分（Ａ１）を構成する各成分の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。

[0043] チタン化合物（Ａ１ａ）の使用量は、使用するマグネシウム化合物（Ａ１ｂ）の使用量に対して、モル比（チタン化合物のモル数／マグネシウム化合物のモル数）で、好ましくは０．０００１～１，０００の範囲内であり、より好ましくは０．００１～１００の範囲であり、さらに好ましくは０．０１～５０の範囲内である。

[0044] マグネシウム化合物（Ａ１ｂ）及びチタン化合物（Ａ１ａ）以外にハロゲン源となる化合物（すなわちハロゲン化合物（Ａ１ｃ））を使用する場合は、その使用量は、マグネシウム化合物及びチタン化合物の各々がハロゲンを含むか含まないかに関わらず、使用するマグネシウム化合物（Ａ１ｂ）の使用量に対して、モル比（ハロゲン化合物のモル数／マグネシウム化合物のモル数）で、好ましくは０．０１～１，０００の範囲内であり、より好ましくは０．１～１００の範囲内である。

[0045] 電子供与性化合物（Ａ１ｄ）の使用量は、使用するマグネシウム化合物（Ａ１ｂ）の量に対して、モル比（電子供与性化合物のモル数／マグネシウム化合物のモル数）で、好ましくは０．００１～１０の範囲内であり、より好ましくは０．０１～５の範囲内である。

[0046] 本発明に係る成分（Ａ１）は、上記の構成する各成分を好ましくは上記の使用量で接触させて得られる。

各成分の接触条件は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の条件を用いることができる。一般的には、不活性ガス雰囲気下又は不活性溶媒中で、

接触させることが好ましく、さらに次の条件が好ましい。

接触温度は、－５０～２００℃、好ましくは０～１５０℃である。接触方法としては、不活性溶媒中で撹拌により、接触させる方法などを例示することができる。

[0047] 成分（Ａ１）の調製の際には、中間及び／又は最後に不活性溶媒で洗浄を行ってもよい。

[0048] 好ましい不活性溶媒としては、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素化合物、トルエンなどの芳香族炭化水素化合物などを例示することができる。これらの溶媒は、単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。

[0049] なお、本発明に係る成分（Ａ１）の調製方法としては、任意の方法を用いることができるが、具体的には、次に説明する方法を例示することができる。ただし、本発明は、下記例示により何ら制限されるものではない。

[0050] （ｉ）共粉砕法

塩化マグネシウムに代表されるハロゲン化マグネシウム化合物とチタン化合物とを共粉砕することにより、マグネシウム化合物上にチタン化合物を担持する方法である。電子供与性化合物を、同時に又は別工程で、粉砕してもよい。粉砕機としては、回転ボールミルや振動ミル等の任意の粉砕機を用いることができる。粉砕方法としては、溶媒を用いない乾式粉砕法だけでなく、不活性溶媒共存下で共粉砕する湿式粉砕法を用いることもできる。

[0051] （ｉｉ）加熱処理法

塩化マグネシウムに代表されるハロゲン化マグネシウム化合物とチタン化合物とを不活性溶媒中で接触処理を行うことにより、マグネシウム化合物上にチタン化合物を担持する方法である。電子供与性化合物を、同時に又は別工程で、接触処理してもよい。チタン化合物として四塩化チタンなどの液状の化合物を用いる場合は、不活性溶媒なしで接触処理することもできる。また、必要に応じて、ハロゲン化ケイ素化合物等の任意成分を、同時に又は別工程で、接触させてもよい。接触温度に特に制限はないが、９０℃～１３０℃の比較的高い温度に加熱して接触処理する方が好ましい場合が多い。

[0052] （ｉｉｉ）溶解析出法

塩化マグネシウムに代表されるハロゲン化マグネシウム化合物を電子供与性化合物と接触させることにより溶解し、生じた溶解液と析出剤を接触させて析出反応を起こすことにより粒子形成を行う工程を含む方法である。

溶解に用いる電子供与性化合物の例としては、アルコール化合物類、エポキシ化合物類、リン酸エステル化合物類、アルコキシ基を有するケイ素化合物類、アルコキシ基を有するチタン化合物類、エーテル化合物類、などを挙げることができる。析出剤の例としては、ハロゲン化チタン化合物類、ハロゲン化ケイ素化合物類、塩化水素、ハロゲン含有炭化水素化合物類、Ｓｉ－Ｈ結合を有するシロキサン化合物類（ポリシロキサン化合物類を含む）、アルミニウム化合物類、などを挙げることができる。溶解液と析出剤の接触方法としては、溶解液に析出剤を添加してもよいし、析出剤に溶解液を添加してもよい。溶解、析出のどちらの工程でもチタン化合物を用いない場合は、析出反応により形成した粒子を更にチタン化合物と接触させることにより、マグネシウム化合物上にチタン化合物を担持する。更に必要に応じて、こうして形成した粒子をハロゲン化チタン化合物類、ハロゲン化ケイ素化合物類、電子供与性化合物、などの任意成分と接触させてもよい。この際、電子供与性化合物は、溶解に用いるものとは異なっていてもよいし、同じであってもよい。これらの任意成分の接触順序については、特に制限はなく、独立工程として接触させてもよいし、溶解、析出、チタン化合物類との接触の際に一緒に接触させることもできる。また、溶解、析出、任意成分との接触、のいずれの工程においても、不活性溶媒が存在してもよい。

[0053] （ｉｖ）造粒法

溶解析出法と同様に塩化マグネシウムに代表されるハロゲン化マグネシウム化合物を電子供与性化合物と接触させることにより溶解し、生じた溶解液を主に物理的な手法により造粒する工程を含む方法である。

溶解に用いる電子供与性化合物の例は、溶解析出法の例に同じである。造粒手法の例としては、高温の溶解液を低温の不活性溶媒中に滴下する方法、

高温の気相部に向かって溶解液をノズルから噴き出して乾燥する方法、低温の気相部に向かって溶解液をノズルから噴き出して冷却する方法、などを挙げることができる。造粒により形成した粒子をチタン化合物と接触させることにより、マグネシウム化合物上にチタン化合物を担持する。更に、必要に応じて、こうして形成した粒子をハロゲン化ケイ素化合物類、電子供与性化合物、などの任意成分と接触させてもよい。この際、電子供与性化合物は、溶解に用いるものとは異なっていてもよいし、同じであってもよい。これらの任意成分の接触順序については、特に制限はなく、独立工程として接触させてもよいし、溶解やチタン化合物との接触の際に一緒に接触させることもできる。また、溶解、チタン化合物類との接触、任意成分との接触、のいずれの工程においても、不活性溶媒が存在してもよい。

[0054] （ｖ）マグネシウム化合物のハロゲン化法

ハロゲンを含有しないマグネシウム化合物に対して、ハロゲン化剤を接触させてハロゲン化する工程を含む方法である。

ハロゲンを含有しないマグネシウム化合物の例としては、アルコキシマグネシウム化合物類、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、脂肪酸のマグネシウム塩、などを挙げることができる。ジアルコキシマグネシウム化合物類を用いる場合は、金属マグネシウムとアルコールとの反応により系中で調製したものを用いることもできる。この調製法を用いる場合は、出発原料であるハロゲンを含まないマグネシウム化合物の段階で造粒等により粒子形成を行うのが一般的である。ハロゲン化剤の例としては、ハロゲン化チタン化合物類、ハロゲン化ケイ素化合物類、ハロゲン化リン化合物類、などを挙げることができる。ハロゲン化剤として、ハロゲン化チタン化合物類を用いない場合は、ハロゲン化により形成したハロゲン含有マグネシウム化合物を更にチタン化合物と接触させることにより、マグネシウム化合物上にチタン化合物を担持する。こうして形成した粒子を、電子供与性化合物と接触させる。更に必要に応じて、こうして形成した粒子をハロゲン化チタン化合物類、ハロゲン化ケイ素化合物類、などの任意成分と接触させてもよい。これらの任

意成分の接触順序については、特に制限はなく、独立工程として接触させてもよいし、ハロゲンを含まないマグネシウム化合物のハロゲン化やチタン化合物類との接触の際に一緒に接触させることもできる。また、ハロゲン化、チタン化合物類との接触、任意成分との接触、のいずれの工程においても、不活性溶媒が存在してもよい。

[0055] （ｖｉ）有機マグネシウム化合物からの析出法

ブチルマグネシウムクロライドに代表されるグリニャール化合物、ジアルキルマグネシウム化合物などの有機マグネシウム化合物類の溶液に析出剤を接触させる工程を含む方法である。

析出剤の例としては、チタン化合物類、ケイ素化合物類、塩化水素、などを挙げることができる。析出剤としてチタン化合物を用いない場合は、析出反応により形成した粒子を更にチタン化合物と接触させることにより、マグネシウム化合物上にチタン化合物を担持する。こうして形成した粒子を、電子供与性化合物と接触させる。更に必要に応じて、こうして形成した粒子をハロゲン化チタン化合物類、ハロゲン化ケイ素化合物類、などの任意成分と接触させてもよい。これらの任意成分の接触順序については、特に制限はなく、独立工程として接触させてもよいし、析出やチタン化合物類との接触の際に一緒に接触させることもできる。また、析出、チタン化合物類との接触、任意成分との接触、のいずれの工程においても、不活性溶媒が存在してもよい。

[0056] （ｖｉｉ）含浸法

有機マグネシウム化合物類の溶液、若しくは、マグネシウム化合物を電子供与性化合物で溶解した溶液を、無機化合物の担体、若しくは、有機化合物の担体に含浸させる工程を含む方法である。

有機マグネシウム化合物類の例は、有機マグネシウム化合物からの析出法の例に同じである。マグネシウム化合物の溶解に用いる電子供与性化合物は、ハロゲンを含んでいても含んでいなくてもよい。電子供与性化合物の例は溶解析出法の例に同じである。マグネシウム化合物がハロゲンを含んでいな

い場合には、後述するハロゲン化チタン化合物類やハロゲン化ケイ素化合物類などの任意成分と接触させてハロゲンを成分（Ａ１）に含有させる。

無機化合物の担体の例としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、などを挙げることができる。有機化合物の担体の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、などを挙げることができる。含浸処理後の担体粒子は、析出剤との化学反応や乾燥等の物理的処理によりマグネシウム化合物を析出させて固定化する。析出剤の例は、溶解析出法の例に同じである。析出剤としてチタン化合物を用いない場合は、こうして形成した粒子を更にチタン化合物と接触させることにより、マグネシウム化合物上にチタン化合物を担持する。更に必要に応じて、こうして形成した粒子をハロゲン化チタン化合物類やハロゲン化ケイ素化合物類などの任意成分と接触させてもよく、電子供与性化合物と接触させてもよい。これらの任意成分の接触順序については特に制限はなく、独立工程として接触させてもよいし、含浸、析出、乾燥、チタン化合物類との接触の際に一緒に接触させることもできる。また、含浸、析出、チタン化合物類との接触、任意成分との接触、のいずれの工程においても、不活性溶媒が存在してもよい。

[0057] （ｖｉｉｉ）複合法

上記（ｉ）～（ｖｉｉ）に記載した方法を組み合わせて用いることもできる。組み合わせの例としては、「塩化マグネシウムを電子供与性化合物と共粉砕した後にハロゲン化チタン化合物類と加熱処理する方法」、「塩化マグネシウム化合物を電子供与性化合物と共粉砕した後に別の電子供与性化合物を用いて溶解し、更に析出剤を用いて析出する方法」、「ジアルコキシマグネシウム化合物を電子供与性化合物により溶解し、ハロゲン化チタン化合物類と接触させることにより析出させると同時にマグネシウム化合物をハロゲン化する方法」、「ジアルコキシマグネシウム化合物に二酸化炭素を接触させることにより、炭酸エステルマグネシウム化合物類を生成すると同時に溶解し、形成した溶解液をシリカに含浸させ、その後塩化水素と接触させることによりマグネシウム化合物をハロゲン化すると同時に析出固定化し、更に

ハロゲン化チタン化合物類と接触させることによりチタン化合物を担持する方法」、などを挙げることができる。

[0058] （２）アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）

本発明で用いるアルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）は、モノシラン（SiH_4）の水素原子の少なくとも一つがアルケニル基（好ましくは炭素数２～１０のアルケニル基）に置き換えられた構造を示すものである。

[0059] そして残りの水素原子はそのままか、水素原子のうちのいくつかが、ハロゲン（好ましくは塩素）、アルキル基（好ましくは炭素数１～１２の炭化水素基）、アリール基（好ましくはフェニル基）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１２のアルコキシ基）、その他で置き換えられた構造を示すものである。

[0060] 本発明に用いられるアルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）としては、日本国特開平３－２３４７０７号公報、日本国特開２００３－２９２５２２号公報、および日本国特開２００６－１６９２８３号公報に開示されている化合物等を挙げることができる。

[0061] より具体的には、ビニルシラン、メチルビニルシラン、ジメチルビニルシラン、トリメチルビニルシラン、トリクロロビニルシラン、ジクロロメチルビニルシラン、クロロジメチルビニルシラン、クロロメチルビニルシラン、トリエチルビニルシラン、クロロジエチルビニルシラン、ジクロロエチルビニルシラン、ジメチルエチルビニルシラン、ジエチルメチルビニルシラン、トリベンチルビニルシラン、トリフェニルビニルシラン、ジフェニルメチルビニルシラン、ジメチルフェニルビニルシラン、$CH_2=CH-Si(CH_3)_2(C_6H_4CH_3)$、$(CH_2=CH)(CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$、ジビニルシラン、ジクロロジビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、ジフェニルジビニルシラン、アリルトリメチルシラン、アリルトリエチルシラン、アリルトリビニルシラン、アリルメチルジビニルシラン、アリルジメチルビニルシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリブロモシラン、ジアリルジメチルシラン、ジア

リルジエチルシラン、ジアリルジビニルシラン、ジアリルメチルビニルシラン、ジアリルメチルクロロシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジブロモシラン、トリアリルメチルシラン、トリアリルエチルシラン、トリアリルビニルシラン、トリアリルクロロシラン、トリアリルブロモシラン、テトラアリルシラン、ジ－３－ブテニルジメチルシラン、ジ－３－ブテニルジエチルシラン、ジ－３－ブテニルジビニルシラン、ジ－３－ブテニルメチルビニルシラン、ジ－３－ブテニルメチルクロロシラン、ジ－３－ブテニルジクロロシラン、ジ－３－ブテニルジブロモシラン、トリ－３－ブテニルメチルシラン、トリ－３－ブテニルエチルシラン、トリ－３－ブテニルビニルシラン、トリ－３－ブテニルクロロシラン、トリ－３－ブテニルブロモシラン、テトラ－３－ブテニルシラン、などを例示することができる。

これらの中でも、トリメチルビニルシラン、トリクロロビニルシラン、ジメチルジビニルシラン等のビニルシラン化合物（ビニル基を有するシラン化合物）が好ましく、ジメチルジビニルシラン等のジビニルシラン化合物（二個のビニル基を有するシラン化合物）がより好ましい。

アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）は、単独で用いるだけでなく、複数の化合物を併用することもできる。

[0062] アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で任意のものでありうるが、一般的には、次に示す範囲内が好ましい。

アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）の使用量は、成分（Ａ１）を構成するチタンに対して、モル比（アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）のモル数／チタン原子のモル数）で、好ましくは０．００１～１，０００の範囲内であり、より好ましくは０．０１～１００の範囲内である。

[0063] 本発明で用いられるアルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）は、通常、α－オレフィンモノマーに較べて、立体障害が大きく、チーグラー触媒では、重合することができない。しかし、電子供与性の非常に強い有機シリル基が存在するために、炭素－炭素二重結合部の電荷密度は、非常に高くなっ

ており、活性中心であるチタン原子への配位は、非常に速いと考えられる。したがって、アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）には、有機アルミニウム化合物によるチタン原子の過還元や不純物などによる活性点の失活を防ぐ効果があると考えられる。ただし、係る作用機構は本発明の技術的範囲を制限するものと解釈するものではない。

[0064] （３）アルコキシシラン化合物（Ａ３）

本発明で用いるアルコキシシラン化合物（Ａ３）としては、一般的には、下記一般式（１）にて表される化合物等が好ましい。

$R^1R^2_mSi(OR^3)_n$ ・・・（１）

（式中、R^1は、炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表す。R^2は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表す。R^3は、炭化水素基を表す。$0 \leqq m \leqq 2$，$1 \leqq n \leqq 3$，$m+n=3$を示す。）

[0065] 一般式（１）中、R^1は、炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表す。

R^1が炭化水素基である場合は、一般に炭素数１～２０、好ましくは炭素数３～１０のものである。R^1として用いることのできる炭化水素基の具体的な例としては、ｎ－プロピル基に代表される直鎖状脂肪族炭化水素基、イソプロピル基やｔ－ブチル基に代表される分岐状脂肪族炭化水素基、シクロペンチル基やシクロヘキシル基に代表される脂環式炭化水素基、フェニル基に代表される芳香族炭化水素基、などを挙げることができる。これらの中でも、R^1として分岐状脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基を用いることが好ましく、とりわけ、イソプロピル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、テキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、などを用いることが好ましい。

[0066] R^1がヘテロ原子含有炭化水素基である場合は、ヘテロ原子が、窒素、酸素、硫黄、リン、ケイ素から選ばれることが好ましく、とりわけ、窒素又は酸素であることが好ましい。R^1のヘテロ原子含有炭化水素基の骨格構造として

は、R^1が炭化水素基である場合の例示から選ぶことが好ましい。とりわけ、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ基、キノリノ基、イソキノリノ基、などが好ましい。

[0067] 一般式（１）中、R^2は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表す。

R^2として用いることのできるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、沃素、などを例示することができる。

[0068] R^2が炭化水素基である場合は、一般に炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のものである。R^2として用いることのできる炭化水素基の具体的な例としては、メチル基やエチル基に代表される直鎖状脂肪族炭化水素基、イソプロピル基やｔ－ブチル基に代表される分岐状脂肪族炭化水素基、シクロペンチル基やシクロヘキシル基に代表される脂環式炭化水素基、フェニル基に代表される芳香族炭化水素基、などを挙げることができる。これらの中でも、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、テキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、などが好ましい。

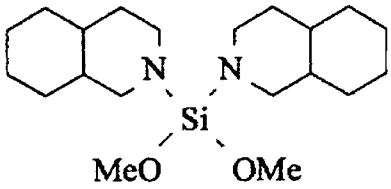
[0069] R^2がヘテロ原子含有炭化水素基である場合は、R^1がヘテロ原子含有炭化水素基である場合の例示から選ぶことが好ましい。とりわけ、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ基、キノリノ基、イソキノリノ基、などが好ましい。

ｍの値が２の場合、二つあるR^2は、同一であっても異なってもよい。また、ｍの値に関わらず、R^2は、R^1と同一であっても異なってもよい。

[0070] 一般式（１）中、R^3は炭化水素基を表す。R^3は、一般に炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０、更に好ましくは炭素数１～５のものである。R^3の具体的な例としては、メチル基やエチル基に代表される直鎖状脂肪族炭化水素基、イソプロピル基やｔ－ブチル基に代表される分岐状脂肪族炭化水素基、などを挙げることができる。これらの中でも、メチル基とエチル基が好ましい。ｎの値が２以上である場合、複数存在するR^3は、同一であっても異なってもよい。

[0071] 本発明で用いることのできるアルコキシシラン化合物（Ａ３）の好ましい例としては、ｔ－Ｂｕ（Ｍｅ）Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$、ｔ－Ｂｕ（Ｍｅ）Ｓｉ（ＯＥｔ）$_2$、ｔ－Ｂｕ（Ｅｔ）Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$、ｔ－Ｂｕ（ｎ－Ｐｒ）Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$、ｃ－Ｈｅｘ（Ｍｅ）Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$、ｃ－Ｈｅｘ（Ｅｔ）Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$、ｃ－Ｐｅｎ$_2$Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$、ｉ－Ｐｒ$_2$Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$、ｉ－Ｂｕ$_2$Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$、ｉ－Ｐｒ（ｉ－Ｂｕ）Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$、ｎ－Ｐｒ（Ｍｅ）Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$、ｔ－ＢｕＳｉ（ＯＥｔ）$_3$、（Ｅｔ$_2$Ｎ）$_2$Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$、Ｅｔ$_2$Ｎ－Ｓｉ（ＯＥｔ）$_3$、

[0072] [化1]



、などを挙げることができる。

[0073] なお、明細書において、ｔ－Ｂｕはｔ－ブチル基、Ｍｅはメチル基、Ｅｔはエチル基、ｎ－Ｐｒはｎ－プロピル基、ｃ－Ｈｅｘはシクロヘキシル基、ｃ－Ｐｅｎはシクロペンチル基、ｉ－Ｐｒはイソプロピル基、ｉ－Ｂｕはイソブチル基を示す。

[0074] アルコキシシラン化合物（Ａ３）は、単独で用いるだけでなく、複数の化合物を併用することもできる。また、アルコキシシラン化合物（Ａ３）は、前述のアルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）とは、異なるものである。

[0075] アルコキシシラン化合物（Ａ３）の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で任意のものでありうるが、一般的には、次に示す範囲内が好ましい。

アルコキシシラン化合物（Ａ３）の使用量は、成分（Ａ１）を構成するチタンに対して、モル比（アルコキシシラン化合物（Ａ３）のモル数／チタン原子のモル数）で、好ましくは０．０１～１，０００の範囲内であり、より好ましくは０．１～１００の範囲内である。

[0076] 本発明で用いられるアルコキシシラン化合物（Ａ３）は、活性中心となり得るチタン原子の近傍、例えばマグネシウム担体上のルイス酸点等、に配位し、触媒活性やポリマーの規則性といった触媒性能を制御していると、考えられている。ただし、係る作用機構は本発明の技術的範囲を制限するものと解釈するものではない。

[0077] （４）有機アルミニウム化合物（Ａ４）

本発明で用いる有機アルミニウム化合物（Ａ４）としては、一般的には、下記一般式（２）にて表される化合物等が好ましい。

$R^4_aAlX_b(OR^5)_c$ ・・・（２）

（式中、R^4は炭化水素基を表す。Ｘはハロゲン原子または水素原子を表す。R^5は炭化水素基またはＡｌによる架橋基を表す。１≦ａ≦３、０≦ｂ≦２、０≦ｃ≦２、ａ＋ｂ＋ｃ＝３である。）

[0078] 一般式（２）中、R^4は、炭化水素基を表す。R^4は、好ましくは炭素数１～１０、更に好ましくは炭素数１～８、特に好ましくは炭素数１～６、のものである。R^4の具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、などを挙げることができる。この中で、メチル基、エチル基、イソブチル基が最も好ましい。

[0079] 一般式（２）中、Ｘは、ハロゲン原子または水素原子である。Ｘとして用いることのできるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、沃素などを例示することができる。この中で、塩素が特に好ましい。

[0080] 一般式（２）中、R^5は、炭化水素基またはＡｌによる架橋基である。R^5が炭化水素基である場合には、R^4の炭化水素基の例示と同じ群からR^5を選択することができる。また、有機アルミニウム化合物（Ａ４）として、メチルアルモキサンに代表されるアルモキサン化合物類を用いることも可能であり、その場合R^5は、Ａｌによる架橋基を表す。

[0081] 本発明で用いることのできる有機アルミニウム化合物（Ａ４）の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド

、エチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、メチルアルモキサン、などを挙げることができる。これらの中でも、トリエチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

有機アルミニウム化合物（Ａ４）は、単独で用いるだけでなく、複数の化合物を併用することもできる。

[0082] 有機アルミニウム化合物（Ａ４）の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で任意のものでありうるが、一般的には、次に示す範囲内が好ましい。

有機アルミニウム化合物（Ａ４）の使用量は、成分（Ａ１）を構成するチタンに対して、モル比（アルミニウム原子のモル数／チタン原子のモル数）で、好ましくは０．１～１００の範囲内であり、より好ましくは１～５０の範囲内である。

[0083] 本発明で用いられる有機アルミニウム化合物（Ａ４）は、接触生成物中にアルコキシシラン化合物（Ａ３）を効率よく担持させることを目的として用いられる。従って、本重合時に、助触媒として用いられる有機アルミニウム化合物（Ｂ）とは、使用目的が異なり、区別される。

[0084] （５）少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）

本発明では、成分（Ａ１）に対して、少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）等の任意成分を、任意の方法で接触させてもよい。

本発明で用いることのできる少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）としては、日本国特開平３－２９４３０２号公報及び日本国特開平８－３３３４１３号公報に開示されている化合物等を挙げることができる。一般的には、下記一般式（３）にて表される化合物が好ましい。

$$R^8O-C(R^7)_2-C(R^6)_2-C(R^7)_2-OR^8 \quad \cdots (3)$$

（式中、R^6及びR^7は、水素原子、炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表す。R^8は、炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表す。）

[0085] 一般式（３）中、R^6は、水素原子、炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表す。

R^6が炭化水素基である場合は、一般に炭素数１～２０、好ましくは炭素数

１～１０のものである。Ｒ[6]として用いることのできる炭化水素基の具体的な例としては、ｎ－プロピル基に代表される直鎖状脂肪族炭化水素基、イソプロピル基やｔ－ブチル基に代表される分岐状脂肪族炭化水素基、シクロペンチル基やシクロヘキシル基に代表される脂環式炭化水素基、フェニル基に代表される芳香族炭化水素基、などを挙げることができる。これらの中でも、分岐状脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基が好ましく、とりわけ、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、などが好ましい。

[0086] 二つのＲ[6]は、結合して一つ以上の環を形成してもよい。この際、環構造中に２個又は３個の不飽和結合を含むシクロポリエン系構造を取ることもできる。また、他の環式構造と縮合していてもよい。単環式、複環式、縮合の有無に関わらず、環上に炭化水素基を置換基として１つ以上有していてもよい。環上の置換基は、一般に炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のものである。具体的な例としては、ｎ－プロピル基に代表される直鎖状脂肪族炭化水素基、イソプロピル基やｔ－ブチル基に代表される分岐状脂肪族炭化水素基、シクロペンチル基やシクロヘキシル基に代表される脂環式炭化水素基、フェニル基に代表される芳香族炭化水素基、などを挙げることができる。

[0087] 一般式（３）中、Ｒ[7]は、水素原子、炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表す。具体的には、Ｒ[7]は、Ｒ[6]の例示から選ぶことができる。好ましくは水素である。

[0088] 一般式（３）中、Ｒ[8]は、炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表す。具体的には、Ｒ[8]が炭化水素基である場合は、Ｒ[6]が炭化水素基である場合の例示から選ぶことができる。好ましくは、炭素数１～６の炭化水素基であり、更に好ましくはアルキル基である。最も好ましくはメチル基である。

[0089] Ｒ[6]～Ｒ[8]がヘテロ原子含有炭化水素基である場合は、ヘテロ原子が、窒素、酸素、硫黄、リン、ケイ素から選ばれることが好ましい。また、Ｒ[6]～Ｒ[8]が炭化水素基であるか、ヘテロ原子含有炭化水素基であるかに関わらず、任

意にハロゲンを含んでいてもよい。R^6～R^8がヘテロ原子及び／又はハロゲンを含む場合、その骨格構造は、炭化水素基である場合の例示から選ばれることが好ましい。また、R^6～R^8は、お互いに同一であっても、異なってもよい。

[0090] 本発明で用いることのできる少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）の好ましい例としては、２，２－ジイソプロピル－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－ジイソブチル－１，３－ジエトキシプロパン、２－イソブチル－２－イソプロピル－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－イソプロピル－１，３－ジメトキシプロパン、２－ｔｅｒｔ－ブチル－１，３－ジメトキシプロパン、２，２－ジプロピル－１，３－ジメトキシプロパン、２－メチル－２－フェニル－１，３－ジメトキシプロパン、９，９－ビス（メトキシメチル）フルオレン、９，９－ビス（メトキシメチル）－１，８－ジクロロフルオレン、９，９－ビス（メトキシメチル）－２，７－ジシクロペンチルフルオレン、９，９－ビス（メトキシメチル）－１，２，３，４－テトラヒドロフルオレン、１，１－ビス（１’－ブトキシエチル）シクロペンタジエン、１，１－ビス（α－メトキシベンジル）インデン、１，１－ビス（フェノキシメチル）－３，６－ジシクロヘキシルインデン、１，１－ビス（メトキシメチル）ベンゾナフテン、７，７－ビス（メトキシメチル）－２，５－ノボルナジネン、などを挙げることができる。

[0091] これらの中でも、２，２－ジイソプロピル－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－イソブチル－２－イソプロピル－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－ジシクロペンチル－１，３－ジメトキシプロパン、９，９－ビス（メトキシメチル）フルオレンが特に好ましい。

[0092] 少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）は、単独で用いるだけでなく、複数の化合物を併用することもできる。

また、少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）は、成分（Ａ１）中の必須成分である電子供与性化合物（Ａ１ｄ）として用いられる多価エーテル化合物と同一であっても異なってもよい。

[0093] 少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で任意のものでありうるが、一般的には、次に示す範囲内が好ましい。

少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）の使用量は、成分（Ａ１）を構成するチタンに対して、モル比（少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）のモル数／チタン原子のモル数）で、好ましくは０．０１～１０，０００の範囲内であり、より好ましくは０．５～５００の範囲内である。

[0094] （６）α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）の製造方法

（６－１）接触生成物

本発明におけるα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）は、まず前述の成分（Ａ１）、アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）、アルコキシシラン化合物（Ａ３）、及び有機アルミニウム化合物（Ａ４）を接触させて、接触生成物を得る工程を経るものである。この際、本発明の効果を損なわない範囲で少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）等の他の任意成分を任意の方法で接触させてもよい。

[0095] α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）の各構成成分（Ａ１）～成分（Ａ４）を、不活性溶媒中で接触させて接触生成物を生成する。

一つの態様は、成分（Ａ１）に対して、成分（Ａ２）、成分（Ａ３）、及び成分（Ａ４）を接触を、不活性溶媒中で接触させて接触生成物を生成する。

これらは酸素等の不存在下で接触させることが好ましく、さらに次の条件が好ましい。

[0096] 接触温度は、－５０～２００℃、好ましくは－１０～１００℃、更に好ましくは０～７０℃、とりわけ好ましくは１０℃～６０℃である。接触方法としては、不活性溶媒中で接触させさえすれば制限はなく、回転ボールミルや振動ミルなどによる機械的な方法、および撹拌により接触させる方法、などを例示することができる。これらの中でも、不活性溶媒の存在下に撹拌により接触させる方法を用いることが好ましい。

[0097] 好ましい不活性溶媒としては、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素化合物、トルエンなどの芳香族炭化水素化合物などを例示することができる。これらの溶媒は、単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。

[0098] 成分（Ａ１）、アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）、アルコキシシラン化合物（Ａ３）、及び有機アルミニウム化合物（Ａ４）の接触手順に関しては、任意の手順を用いることができる。具体的な例としては、下記の手順（ｉ）～手順（ｉｖ）などが挙げられるが、これらの中でも、手順（ｉ）及び手順（ｉｉ）が好ましい。

[0099] 手順（ｉ）：成分（Ａ１）にアルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）を接触させ、次いでアルコキシシラン化合物（Ａ３）を接触させた後、有機アルミニウム化合物（Ａ４）を接触させる方法。

手順（ｉｉ）：成分（Ａ１）にアルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）及びアルコキシシラン化合物（Ａ３）を接触させた後、有機アルミニウム化合物（Ａ４）を接触させる方法。

手順（ｉｉｉ）：成分（Ａ１）にアルコキシシラン化合物（Ａ３）を接触させ、次いでアルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）を接触させた後、有機アルミニウム化合物（Ａ４）を接触させる方法。

手順（ｉｖ）：全ての化合物を同時に接触させる方法。

[0100] 少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）等の他の任意成分を用いる場合も、上記と同様に任意の順序で接触させることができる。

[0101] また、成分（Ａ１）、アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）、アルコキシシラン化合物（Ａ３）、及び有機アルミニウム化合物（Ａ４）のいず

れも、任意の回数接触させることもできる。この際、アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）、アルコキシシラン化合物（Ａ３）、及び有機アルミニウム化合物（Ａ４）のいずれも複数回の接触で用いる化合物がお互いに同一であっても、異なってもよい。

また、先に各成分の使用量の好ましい範囲を示したが、これは１回当たりに接触させる使用量であり、複数回使用するときは、１回の使用量が前述した使用量の範囲内を目安として、何回接触させてもよい。

[0102] α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）の調製の際には、接触生成物を中間又は最後に不活性溶媒で洗浄を行ってはならないのが本発明における特徴の一つである。ただし液量を調整するための希釈、濃縮、またはデカンテーション、の各操作は行ってもよい。これらの操作を行う場合、接触生成物の濃度変化が０．０１倍以上１００倍以下であることが好ましく、０．１倍以上１０倍以内であることがより好ましい。また濃度を変じない分割等の操作は自由に行ってよい。

[0103] （６－２）熟成

本発明においては、接触生成物を、一定時間待機させて熟成することが必須要件である。熟成により、接触生成物は、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）へと変換される。また一定の待機時間をおくとことで触媒活性と水素応答性がより向上するという効果が得られる。

[0104] 待機時の触媒の様態は、成分（Ａ１）～成分（Ａ４）を接触させた状態のまま、接触生成物である固体成分（Ａ）の不活性溶媒スラリーであることが好ましい。ただし液量を調整するための希釈、濃縮、またはデカンテーション、の各操作は行ってもよい。これらの操作を行う場合、接触生成物である固体成分（Ａ）の濃度変化が０．０１倍以上１００倍以下であることが好ましく、０．１倍以上１０倍以内であることがより好ましい。また濃度を変じない分割等の操作は自由に行ってよい。

[0105] 待機時間は、成分（Ａ１）～成分（Ａ４）を接触させる時点を起点（待機時間＝０）として、３日以上１８０日以内であり、好ましくは３日以上９０

日以内、より好ましくは７日以上９０日以内である。短すぎると触媒性能が十分に引き出されず、長すぎると触媒劣化による性能の低下を引き起こす。待機時間の起点（始期）は、最初に成分（Ａ１）～成分（Ａ４）の共存状態になった時点ということもできる。

[0106] 接触生成物の待機は、触媒成分の分解等を回避するために、分子状酸素等被毒物質の不存在環境下で行うことが好ましく、それ以外の待機環境条件は任意に設定できる。待機時の接触生成物は、一日当たりの平均温度が好ましくは０℃以上６０℃以下の範囲に維持される。

[0107] 待機時間中は、触媒スラリーを撹拌してもよく、しなくてもよく、それらを併用してもよい。撹拌する場合、触媒の沈降とその後の凝集を防ぐことが出来る。一方、撹拌しない場合は、撹拌による触媒粒子の崩壊、その結果としての重合反応器内での微粉の発生を防ぐことが出来る。遮光はしてもよく、しなくてもよい。

[0108] 本発明の技術的範囲が後述の機序機構に制限されることはないが、待機時間を置くことによる触媒性能向上の機序機構の発明者の考えを述べる。すなわち、推定される機序機構を記載する。

[0109] 本発明において、まず成分（Ａ１）中の電子供与性化合物が成分（Ａ４）の有機アルミニウム化合物との反応を経て成分（Ａ１）の外に抽出され、その空隙にアルコキシシラン化合物（Ａ３）が補われることで高活性かつ高立体規則性の重合触媒の元となる接触生成物に至ると考えられる。ただし、この際、成分（Ａ４）によるチタンの還元が同時に進行し、これが過剰に還元されたチタン種を発生させることは好ましくない。この過剰な還元を抑制するためにアルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）が効果的な働きをしており、チタンへの速やかな配位を通じて成分（Ａ４）からの攻撃からチタンを守ると考えられる。

[0110] このような多段階反応系であって、しかもその素反応の一部に競合する副反応を含むような複雑な反応系においては、各素反応の反応速度が異なるのが自然である。その前提に従って好ましい結果を最大化することは、好まし

くない副反応の速度を抑制することによっても達成される可能性がある。発明者らは、最も好ましくない副反応を有機アルミニウム化合物によるチタンの過還元反応と認識し、かつ当該の副反応が反応初期において最も顕著で、一定時間経過後には無視しうる程小さいのではないかと考えた。

[0111] さらに、後述するように、成分（Ａ１）～（Ａ４）の接触処理の後に、エチレン性不飽和化合物による予備重合工程を加え固体成分（Ａ）中のチタン濃度を下げることで、チタンの過還元をさらに遅くすることが可能ではないかと考えた。

[0112] 今回発明者らが得た実験結果は、上記の仮説に沿って説明できるものであり、待機時間１日目以降望ましい反応が副反応よりも早い速度で進行し続けていることを示し、また予備重合操作を加えることでその効果がより顕著になることを示した。

[0113] 先行する技術（特許文献４、５）においては、有機アルミニウム化合物によるチタンの過還元を防ぐために、接触処理開始から遅くとも１日以内に不活性溶媒による厳密な洗浄を行う事で、未反応の有機アルミニウム化合物を除去することが当業界で常識化していることが読み取れる。確かに過還元の原因物質である有機アルミニウム化合物を除去することは原理的に正しいが、同時に成分（Ａ２）および成分（Ａ３）までも除去してしまうことで望ましい反応までもその洗浄操作の時点で止めてしまい、触媒性能向上の機会を一部失うこととなっている。そして、今回発明者らが確認した結果は、その洗浄操作の招く機会損失が従来の当業者の常識よりも大きかったことを示している。

[0114] これらの結果として発明者らは、洗浄工程を回避し、従来常識に反する程に長時間の待機時間を確保することで、より高性能な重合触媒成分の発明に到達することが出来た。

[0115] ２．α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）の製造方法

本発明（第２発明）は、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）の製造方法である。この製造方法は、下記の成分（Ａ１）、成分（Ａ２）、成分

（Ａ３）及び成分（Ａ４）を不活性溶媒中で接触させて接触生成物を生成させ、

前記接触生成物を不活性溶媒で洗浄しない状態で、エチレン性不飽和炭化水素と接触させ、予備重合処理して予備重合処理生成物を生成させ、

前記予備重合処理生成物を不活性溶媒で洗浄せず、かつ成分（Ａ１）～成分（Ａ４）全成分が初めて接触した時点を起点として３日以上１８０日以内の待機時間を置いて熟成することを特徴とする。

成分（Ａ１）：チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分として含有する固体成分

成分（Ａ２）：アルケニル基を有するシラン化合物

成分（Ａ３）：アルコキシシラン化合物［但し、アルケニル基を有するシラン化合物とは異なる。］

成分（Ａ４）：有機アルミニウム化合物

[0116] 本発明のα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）の製造方法（第２発明）においては、接触生成物をエチレン性不飽和炭化水素と接触させて、予備重合処理する。

予備重合におけるエチレン性不飽和炭化水素としては、日本国特開２００４－１２４０９０号公報に開示されている化合物等を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、１－ブテン、３－メチル－１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、などに代表されるオレフィン類、スチレン、α－メチルスチレン、アリルベンゼン、クロロスチレン、などに代表されるスチレン類似化合物、及び、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、１，５－ヘキサジエン、２，６－オクタジエン、ジシクロペンタジエン、１，３－シクロヘキサジエン、１，９－デカジエン、ジビニルベンゼン類、などに代表されるジエン化合物類、などを挙げることができる。これらの中でも、エチレン、プロピレン、３－メチル－１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、スチレン、ジビニルベンゼン類、などが特に好ましい。

また、エチレン性不飽和炭化水素は、単独で用いるだけでなく、複数の化合物を併用することもできる。

[0117] 接触生成物と上記のエチレン性不飽和炭化水素との反応条件は、本発明の効果を損なわない範囲で任意の条件を用いることができる。一般的には、以下の範囲が好ましい。

接触生成物１グラムあたりの基準で、予備重合量は０．００１～１００ｇの範囲内であり、好ましくは０．１～５０ｇ、より好ましくは０．５～１０ｇの範囲内である。

予備重合時の反応温度は、好ましくは－１５０～１５０℃であり、より好ましくは０～１００℃である。そして、予備重合時の反応温度は、本重合のときの重合温度よりも低くすることが好ましい。反応は、一般的に撹拌下に行うことが好ましく、そのときヘキサン、ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることもできる。予備重合は、複数回行ってもよく、この際用いるモノマーは、同一であっても、異なってもよい。

[0118] 本発明のα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）の製造方法（第２発明）においては、予備重合を行う場合、予備重合後の接触生成物（予備重合処理生成物）をヘキサン、ヘプタン等の不活性溶媒で洗浄しないことを必須要件とする。ここで不活性溶媒による洗浄を行った場合、待機時間において、触媒性能の更なる向上が起こらなくなり、本発明の効果が得られなくなる。

[0119] 本発明のα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）の製造方法（第２発明）においては、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）の製造方法（第１発明）の説明における（１－１）チタン、（１－２）マグネシウム、（１－３）ハロゲン、（１－４）電子供与性化合物、（１－５）成分（Ａ１）の調製、（２）アルケニル基を有するシラン化合物（Ａ２）、（３）アルコキシシラン化合物（Ａ３）、（４）有機アルミニウム化合物（Ａ４）、（５）少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）、（６－１）接触生成物、（６－２）熟成、その他の記載は、そのまま又は適宜変更して適用

することができる。

なお、本発明のα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）の製造方法（第２発明）においては、待機時間には、予備重合処理に要する時間を含めないものとすることができる。

[0120] 本発明（第２発明）においては、予備重合処理生成物を、成分（Ａ１）～成分（Ａ４）全成分が初めて接触した時点から一定時間待機させて熟成することが必須要件である。熟成により、予備重合処理生成物は、α－オレフィン重合用触媒成分（Ａｂ）へと変換される。

また、待機時の触媒の様態は、成分（Ａ１）～成分（Ａ４）を接触させて、その後、予備重合処理し、予備重合処理完了直後にモノマーのみを除いた状態のままの、予備重合処理生成物（Ａ＋）の不活性溶媒スラリーであることが好ましい。ただし液量を調整するための希釈、濃縮、またはデカンテーション、の各操作は行ってもよい。これらの操作を行う場合、予備重合処理生成物（Ａ＋）の濃度変化が０．０１倍以上１００倍以下であることが好ましく、０．１倍以上１０倍以内であることがより好ましい。また濃度を変じない分割等の操作は自由に行ってよい。

[0121] ３．α－オレフィン重合用触媒

本発明（第７発明）において、α－オレフィン重合用触媒としては、上記のα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を用いることが必須要件であり、有機アルミニウム化合物（Ｂ）、アルコキシシラン化合物（Ｃ）からなる群から選ばれる少なくとも１種を任意成分として接触させてもよい。

[0122] 本発明（第７発明）におけるα－オレフィン重合用触媒としては、例えば、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を含む重合用触媒、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）に有機アルミニウム化合物（Ｂ）を含む重合用触媒、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）にアルコキシシラン化

合物（Ｃ）を含む重合用触媒、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）に有機アルミニウム化合物（Ｂ）及びアルコキシシラン化合物（Ｃ）を含む重合用触媒、などを挙げることができる。

[0123] （１）有機アルミニウム化合物（Ｂ）

本発明において用いることのできる有機アルミニウム化合物（Ｂ）としては、日本国特開２００４－１２４０９０号公報に開示されている化合物等を挙げることができる。好ましくは、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を調製する際の成分である有機アルミニウム化合物（Ａ４）における例示と同じ群から選択することができる。触媒成分として用いることのできる有機アルミニウム化合物（Ｂ）の種類は、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を調製する際に用いる有機アルミニウム化合物（Ａ４）と同一であっても、異なってもよい。

また、有機アルミニウム化合物（Ｂ）は、単独で用いるだけでなく、複数の化合物を併用することもできる。

[0124] 有機アルミニウム化合物（Ｂ）の使用量は、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を構成するチタンに対して、モル比（有機アルミニウム化合物（Ｂ）のモル数／チタン原子のモル数）で、好ましくは１～５，０００の範囲内であり、より好ましくは１０～５００の範囲内である。

[0125] （２）アルコキシシラン化合物（Ｃ）

本発明において用いることのできるアルコキシシラン化合物（Ｃ）としては、日本国特開２００４－１２４０９０号公報に開示されている化合物等を挙げることができる。好ましくは、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を調製する際の成分であるアルコキシシラン化合物（Ａ３）における例示と同じ群から選択することができる。

また、ここで使用されるアルコキシシラン化合物（Ｃ）は、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）に含まれるアルコキシシラン化合物（Ａ３）と同一であっても、異なってもよい。

また、アルコキシシラン化合物（Ｃ）は、単独で用いるだけでなく、複数の化合物を併用することもできる。

[0126] アルコキシシラン化合物（Ｃ）を用いる場合の使用量は、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を構成するチタンに対して、モル比（アルコキシシラン化合物（Ｃ）のモル数／チタン原子のモル数）で、好ましくは０．０１～１０，０００の範囲内であり、より好ましくは０．５～５００の範囲内である。

[0127] （３）触媒における任意成分

本発明においては、触媒としてα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を用いることが必須要件であるが、有機アルミニウム化合物（Ｂ）、及びアルコキシシラン化合物（Ｃ）等の任意成分を用いることができ、本発明の効果を損なわない範囲で、下記に説明する少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ｄ）などの任意成分をさらに用いることができる。

[0128] （３－１）少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ｄ）

本発明において用いることのできる少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ｄ）としては、日本国特開平３－２９４３０２号公報および日本国特開平８－３３３４１３号公報に開示されている化合物等を挙げることができる。好ましくは、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）において用いられる少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）における例示と同じ群から選択することができる。この際、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を調製する際に任意成分として用いられる少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ａ５）と、触媒の

任意成分として用いられる少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ｄ）が同一であっても、異なってもよい。

少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ｄ）は、単独でを用いるだけでなく、複数の化合物を併用することもできる。

[0129] 少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ｄ）を用いる場合の使用量は、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を構成するチタンに対して、モル比（少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ｄ）のモル数／チタン原子のモル数）で、好ましくは０．０１～１０，０００の範囲内であり、より好ましくは０．５～５００の範囲内である。

[0130] （３－２）その他の化合物（Ｅ）

本発明の効果を損なわない限り、上記の有機アルミニウム化合物（Ｂ）、アルコキシシラン化合物（Ｃ）、及び、少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物（Ｄ）以外の成分を、触媒の任意成分（その他の化合物（Ｅ））として、用いることができる。例えば、日本国特開２００４－１２４０９０号公報に開示されている分子内にＣ（＝Ｏ）Ｎ結合を有する化合物（Ｅ）を挙げることができる。化合物（Ｅ）を用いることにより、冷キシレン可溶分（ＣＸＳ）の様な非晶性成分の生成を抑制することができる。具体的には、テトラメチルウレア、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、１－エチル－２－ピロリジノン、などを好ましい例として挙げることができる。また、ジエチル亜鉛の様なＡＩ以外の金属原子を持つ有機金属化合物を用いることもできる。

[0131] 分子内にＣ（＝Ｏ）Ｎ結合を有する化合物（Ｅ）を用いる場合の使用量は、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）又はα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を構成するチタンに対して、モル比（分子内にＣ（＝Ｏ）Ｎ結合を有する化合物（Ｅ）のモル数／チタン原子のモル数）で、好ましくは０．００１～１，０００の範囲内であり、より好ましくは０．０５～５００の範囲内である。

[0132] ４．α－オレフィンの重合

本発明（第７発明）のα－オレフィン重合体の製造方法においては、炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合または気相重合などに適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、などの炭化水素溶媒が用いられる。

[0133] 特に、本発明のα－オレフィン重合体の製造方法においては、内部に水平軸周りに回転する攪拌機を有する横型反応器を用いて気相重合することが好ましい。

採用される重合方法は、連続式重合、回分式重合又は多段式重合などいかなる方法でもよい。重合温度は、通常３０～２００℃、好ましくは５０～１５０℃である。分子量調節剤として水素を用いることができる。

[0134] （１）α－オレフィンモノマー原料

本発明のα－オレフィン重合体の製造方法において用いるα－オレフィンは、下記一般式（４）で表されるものである。

$R^9-CH=CH_2$ ・・・（４）

（式中、R^9は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、分枝を有してもよい。）

[0135] 具体的には、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、などのα－オレフィン類である。これらのα－オレフィンの単独重合のほかに、α－オレフィンと共重合可能なモノマー（例えば、エチレン、α－オレフィン、ジエン類、スチレン類など）との（ランダム）共重合も行うことができる。また、１段目に単独重合した後に、２段目にランダム共重合を行うブロック共重合も実施可能である。共重合性モノマーは、ランダム共重合においては１５重量％まで、ブロック共重合においては５０重量％まで使用することができる。

中でも、α－オレフィンの単独重合およびブロック共重合が好ましく、特にプロピレンの単独重合および１段目がプロピレンの単独重合であるブロッ

ク共重合が最も好ましい。

[0136] （２）α－オレフィン重合体

本発明により重合されるα－オレフィン重合体のインデックスについては、特に制限はなく、各種用途に合わせて、適宜調節することができる。

一般的には、α－オレフィン重合体のメルトフローレート（ＭＦＲ）は、好ましくは０．０１～１０，０００ｇ／１０分の範囲内であり、より好ましくは０．１～１，０００ｇ／１０分の範囲内である。

[0137] また、α－オレフィン重合体の非晶性成分である冷キシレン可溶分（ＣＸＳ）の量は、用途によって好ましい範囲が異なるのが一般的である。射出成形用途などの高い剛性が好まれる用途に対しては、ＣＸＳの量は好ましくは０．０１～３．０重量％の範囲内であり、より好ましくは０．０５～１．５重量％の範囲内、さらに好ましくは０．１～１．０重量％の範囲内である。

ここで、ＭＦＲ、ＣＸＳの値は、下記実施例の中で定められた手法により測定する値である。

[0138] また、本発明により得られるα－オレフィン重合体のポリマー粒子は、優れた粒子性状を示す。一般的に、ポリマー粒子の粒子性状は、ポリマー嵩密度、粒径分布、粒子外観、などにより評価される。

[0139] 本発明により得られるポリマー粒子のポリマー嵩密度（パウダー嵩密度）は、好ましくは０．４０～０．５５ｇ／ｍｌの範囲内、より好ましくは０．４２～０．５２ｇ／ｍｌである。

ここで、ポリマー嵩密度は、下記実施例の中で定められた手法により、測定する値である。

[0140] 本発明により重合されるα－オレフィン重合体は、収率、ＭＦＲ、およびポリマー密度が高く製造され、さらに粒子性状も良好であり、プラントでの生産性向上および安定生産に好適に用いることができる。

実施例

[0141] 以下、実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本発明における各物性値の測定方法

を以下に示す。

[0142] ５．実施例

（１）〔各種物性の測定〕

（１－１）ＭＦＲ：

タカラ社製メルトインデクサーを用い、ＪＩＳ　Ｋ６９２１に基づき、２３０℃、２１．１８Ｎ（２．１６ｋｇ）の条件で評価した。

（１－２）ポリマー嵩密度：

パウダー試料のポリマー嵩密度をＡＳＴＭ　Ｄ１８９５－６９に準ずる装置を使用し測定した。

（１－３）ＣＸＳ：

試料（約５ｇ）を１４０℃のｐ－キシレン（３００ｍｌ）中に一度完全に溶解させた。その後２３℃まで冷却し、２３℃で１２時間ポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾別した後、濾液からｐ－キシレンを蒸発させた。ｐ－キシレンを蒸発させた後に残ったポリマーを１００℃で２時間減圧乾燥した。乾燥後のポリマーを秤量し、試料に対する重量％としてＣＸＳの値を得た。

（１－４）密度：

ＭＦＲ測定時に得られた押出ストランドを用い、ＪＩＳ　Ｋ７１１２　Ｄ法に準拠して密度勾配管法で測定を行った。

（１－５）Ｔｉ含量：

試料を精確に秤量し、加水分解した上で比色法を用いて測定した。予備重合後の試料については、予備重合ポリマーを除いた重量を用いて含量を計算した。

（１－６）ケイ素化合物含量：

試料を精確に秤量し、メタノールで分解した。ガスクロマトグラフィーを用いて標準サンプルと比較することにより、得られたメタノール溶液中のケイ素化合物濃度を求めた。メタノール中のケイ素化合物濃度と試料の重量から、試料に含まれるケイ素化合物の含量を計算した。予備重合後の試料につ

いては、予備重合ポリマーを除いた重量を用いて含量を計算した。

[0143] （２）〔試料の調製〕

［実施例１］

（２－１）成分（Ａ１）の調製

撹拌装置を備えた容量１０Ｌのオートクレーブを充分に窒素で置換し、精製したトルエン２Ｌを導入した。ここに、室温で、Ｍｇ（ＯＥｔ）$_2$を２００ｇ、ＴｉＣｌ$_4$を１Ｌ添加した。温度を９０℃に上げて、フタル酸ジ－ｎ－ブチルを５０ｍｌ導入した。その後、温度を１１０℃に上げて３時間反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで充分に洗浄した。次いで、精製したトルエンを導入して全体の液量を２Ｌに調整した。室温でＴｉＣｌ$_4$を１Ｌ添加し、温度を１１０℃に上げて２時間反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで充分に洗浄した。次いで、精製したトルエンを導入して全体の液量を２Ｌに調整した。室温でＴｉＣｌ$_4$を１Ｌ添加し、温度を１１０℃に上げて２時間反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで充分に洗浄した。更に、精製したｎ－ヘプタンを用いて、トルエンをｎ－ヘプタンで置換し、成分（Ａ１）のスラリーを得た。このスラリーの一部をサンプリングして乾燥した。分析したところ、成分（Ａ１）のＴｉ含量は２．７ｗｔ％であった。

[0144] （２－２）オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）の調製

次に精製したｎ－ヘプタンを導入して、成分（Ａ１）４ｇの濃度が２０ｇ／Ｌとなる様に液レベルを調整し、成分（Ａ２）としてジメチルジビニルシランを１．０ｍＬ、成分（Ａ３）として（ｉ－Ｐｒ）$_2$Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$を０．１４ｍＬ、成分（Ａ４）としてトリエチルアルミニウムのｎ－ヘプタン希釈液をトリエチルアルミニウムとして１．７ｇ添加した。この添加した時点を待機時間の起点とした。その後３０℃で２時間反応を行うことで、接触生成物である固体成分（Ａ）を含むスラリーを得た。

[0145] 上記で得られた固体成分（Ａ）を含むスラリーを用いて、以下の手順により予備重合を行った。スラリーを１０℃に冷却した後、８ｇのプロピレンを

１５分かけて供給した。プロピレンの供給が終わった後、更に１０分反応を継続した。次いで、気相部を窒素で充分に置換した。得られた予備重合処理生成物（Ａ＋）は、固体成分１ｇ当たり２．２４ｇのポリプロピレンを含んでいた。

上記で得られた予備重合処理生成物（Ａ＋）を含むスラリーを室温・窒素雰囲気下で３日間、撹拌させない状態で待機させることで、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を含むスラリーを得た。

[0146] （２－３）プロピレンの重合

撹拌及び温度制御装置を有する内容積３．０Ｌのステンレス鋼製オートクレーブを真空下で加熱乾燥し、室温まで冷却してプロピレン置換した後、成分（Ｂ）としてトリエチルアルミニウムを５５０ｍｇ、成分（Ｃ）として（ｉ－Ｐｒ）$_2$Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$を８５．１ｍｇ、及び水素を８，０００ｍｌ導入し、次いで、液体プロピレンを７５０ｇ導入して、内部温度を７０℃に合わせた後に、上記のα－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）を５ｍｇ圧入して、プロピレンを重合させた。１時間後にエタノールを１０ｍｌ圧入して重合を停止した。ポリマーを乾燥して秤量した。結果を表１に示す。

[0147] ［実施例２］

実施例１の待機時間を９日とした以外は、全く同様に行った。結果を表１に示す。

[0148] ［実施例３］

実施例１の待機時間を１４日とした以外は、全く同様に行った。結果を表１に示す。

[0149] ［実施例４］

実施例１の待機時間を２９日とした以外は、全く同様に行った。結果を表１に示す。

[0150] ［実施例５］

実施例１の待機時間を５０日とした以外は、全く同様に行った。結果を表１に示す。

[0151] ［比較例１］

実施例１の待機時間を１日とした以外は、全く同様に行った。結果を表２に示す。

[0152] ［比較例２］

予備重合処理生成物（Ａ＋）の調製時、予備重合終了直後に予備重合処理生成物（Ａ＋）を精製したｎ－ヘプタンで充分に洗浄し元のレベルの液量になるようｎ－ヘプタンを導入したスラリーを９日間待機させた点以外は、実施例２と全く同様に行った。結果を表２に示す。

[0153] ［比較例３］

固体成分（Ａ）の調製時、成分（Ａ２）および成分（Ａ３）を使用しなかった点以外は実施例２と全く同様に行った。結果を表２に示す。この例において、トリエチルアルミニウムを１．７ｇ添加した時点を待機期間の起点とした。

[0154] ［実施例６］

実施例１の（２－２）において、ジメチルジビニルシランの代わりにトリメチルビニルシラン（２．０ｍＬ）を使用し、待機時間を９日とした以外は、全く同様に行った。得られた予備重合処理生成物（Ａ＋）は、固体成分１ｇ当たり２．２５ｇのポリプロピレンを含んでいた。

また、重合は、実施例１と同様の方法で行った。結果を表３に示す。

[0155] ［比較例４］

実施例６の待機時間を１日とした以外は、全く同様に行った。結果を表３に示す。

[0156] ［実施例７］

実施例１の（２－２）において、（ｉ－Ｐｒ）$_2$Ｓｉ（ＯＭｅ）$_2$の代わりにｔ－ＢｕＭｅＳｉ（ＯＥｔ）$_2$（０．１４ｍＬ）を使用し、待機時間を９日とした以外は、全く同様に行った。得られた予備重合処理生成物（Ａ＋）は、固体成分１ｇ当たり２．０２ｇのポリプロピレンを含んでいた。

また、重合は、実施例１と同様の方法で行った。結果を表３に示す。

[0157] ［比較例５］

実施例７の待機時間を１日とした以外は、全く同様に行った。結果を表３に示す。

[0158] ［実施例８］

実施例６の待機時間を５０日とした以外は、全く同様に行った。結果を表３に示す。

[0159] ［実施例９］

実施例７の待機時間を５０日とした以外は、全く同様に行った。結果を表３に示す。

[0160]

[表1]

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
触媒調整条件	化合物(A2)	化合物名	ジメチルジビニルシラン	ジメチルジビニルシラン	ジメチルジビニルシラン	ジメチルジビニルシラン	ジメチルジビニルシラン
	化合物(A3)	化合物名	$(i\text{-}Pr)_2Si(OMe)_2$	$(i\text{-}Pr)_2Si(OMe)_2$	$(i\text{-}Pr)_2Si(OMe)_2$	$(i\text{-}Pr)_2Si(OMe)_2$	$(i\text{-}Pr)_2Si(OMe)_2$
	洗浄有無	有無	無	無	無	無	無
	待機時間	日	3	9	14	29	50
重合条件	プロピレン	g	750	750	750	750	750
	水素量	mL	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
	温度	℃	70	70	70	70	70
	時間	時間	1	1	1	1	1
重合結果	触媒活性	g／g−触媒	58,900	61,300	64,000	63,300	60,000
	MFR	g／10分	85.6	95.9	92.9	92.9	89.7
	ポリマー嵩密度	g／mL	0.43	0.43	0.43	0.43	0.44
	ポリマー密度	g／mL	0.9084	0.9084	0.9085	0.9084	0.9084

[0161]

[表2]

表2

			比較例1	比較例2	比較例3
触媒調整条件	化合物(A2)	化合物名	ジメチルジビニルシラン	ジメチルジビニルシラン	なし
	化合物(A3)	化合物名	$(i\text{-}Pr)_2Si(OMe)_2$	$(i\text{-}Pr)_2Si(OMe)_2$	なし
	洗浄有無	有無	無	有	無
	待機時間	日	1	9	9
重合条件	プロピレン	g	750	750	750
	水素量	mL	8,000	8,000	8,000
	温度	℃	70	70	70
	時間	時間	1	1	1
重合結果	触媒活性	g／g－触媒	53,600	50,700	30,200
	MFR	g／10分	80.5	62.9	49.3
	ポリマー嵩密度	g／mL	0.41	0.45	0.45
	ポリマー密度	g／mL	0.9078	0.9078	0.9075

[0162]

[表3]

表3

			実施例6	比較例4	実施例7	比較例5	実施例8
触媒調整条件	化合物(A2)	化合物名	トリメチルビニルシラン	トリメチルビニルシラン	ジメチルジビニルシラン	ジメチルジビニルシラン	トリメチルビニルシラン
	化合物(A3)	化合物名	$(i\text{-}Pr)_2Si(OMe)_2$	$(i\text{-}Pr)_2Si(OMe)_2$	tBuMeSi$(OEt)_2$	tBuMeSi$(OEt)_2$	$(i\text{-}Pr)_2Si(OMe)_2$
	洗浄有無	有無	無	無	無	無	無
	待機時間	日	9	1	9	1	50
重合条件	プロピレン	g	750	750	750	750	750
	水素量	mL	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
	温度	℃	70	70	70	70	70
	時間	時間	1	1	1	1	1
重合結果	触媒活性	g／g－触媒	41,200	30,700	64,000	46,300	45,700
	MFR	g／10分	90.4	76.8	97.3	90.4	81.1
	ポリマー嵩密度	g／mL	0.40	0.36	0.44	0.41	0.39
	ポリマー密度	g／mL	0.9086	0.9086	0.9085	0.9085	0.9086

[0163] （３）［各実施例と各比較例の評価結果の考察］

上記表から明らかなように、実施例１～９及び比較例１～５を対比検討することにより、本発明の触媒の触媒活性が全般にわたり比較例に対して優れ

るものであることがわかる。

具体的には、実施例１～５と比較例１から、適切な待機時間を設定することにより、触媒の触媒活性および水素応答性が大幅に向上していることが分かる。またポリマーの嵩密度から、粒子性状も改善していることが判る。

[0164] また実施例２と比較例２から、上記の待機時間による効果を発揮するためには、接触生成物である固体成分（Ａ）および予備重合処理生成物（Ａ＋）を洗浄しないことが必要であると判る。

また、実施例２と比較例３から、上記の待機時間による効果を発揮するためには、（Ａ２）および（Ａ３）成分の存在が必要であることが判る。

また、実施例６及び実施例８と比較例４から、本発明に係る（Ａ２）成分を変更した場合でも、同等の性能が発現することが確認できると判る。

また、実施例７及び実施例９と比較例５から、本発明に係る（Ａ３）成分を変更した場合でも、同等の性能が発現することが確認できると判る。

[0165] 従って、本発明の各実施例の触媒は、立体規則性などの基本性能を高レベルにて維持したまま、極めて高い触媒活性および水素応答性を有する触媒であり、各比較例に比して、優れた結果が得られているといえる。

[0166] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は２０１５年１２月１８日出願の日本特許出願（特願２０１５－２４７３３７）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0167] 本発明を用いて得られるα－オレフィン重合用触媒は、触媒活性、水素応答性、ポリマー密度、ポリマー嵩密度などの触媒性能の全てにおいて高い性能を有しており、α－オレフィン重合体の生産性を高め、製造コストを低減させることができ、産業上、利用可能性が高いものである。

[0168] また、本発明の触媒を用いて得られたα－オレフィン重合体、特にポリプロピレンは、自動車部品や家電部品に代表される射出成形用途、二軸延伸フ

ィルムに代表される押出成形用途、並びに、スパンボンドに代表される繊維等に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）の製造方法であって、

下記の成分（Ａ１）、成分（Ａ２）、成分（Ａ３）及び成分（Ａ４）を不活性溶媒中で接触させて接触生成物を生成させ、

前記接触生成物を不活性溶媒で洗浄せず、かつ成分（Ａ１）～成分（Ａ４）全成分が初めて接触した時点を起点として、３日以上１８０日以内の待機時間を置いて熟成する、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａａ）の製造方法。

成分（Ａ１）：チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分として含有する固体成分

成分（Ａ２）：アルケニル基を有するシラン化合物

成分（Ａ３）：アルコキシシラン化合物［但し、アルケニル基を有するシラン化合物とは異なる。］

成分（Ａ４）：有機アルミニウム化合物

[請求項2] α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）の製造方法であって、

下記の成分（Ａ１）、成分（Ａ２）、成分（Ａ３）及び成分（Ａ４）を不活性溶媒中で接触させて接触生成物を生成させ、

前記接触生成物を不活性溶媒で洗浄しない状態で、エチレン性不飽和炭化水素と接触させ、予備重合処理して予備重合処理生成物を生成させ、

前記予備重合処理生成物を不活性溶媒で洗浄せず、かつ成分（Ａ１）～成分（Ａ４）全成分が初めて接触した時点を起点として３日以上１８０日以内の待機時間を置いて熟成する、α－オレフィン重合用固体触媒成分（Ａｂ）の製造方法。

成分（Ａ１）：チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分として含有する固体成分

成分（Ａ２）：アルケニル基を有するシラン化合物

成分（Ａ３）：アルコキシシラン化合物［但し、アルケニル基を有

するシラン化合物とは異なる。］

成分（Ａ４）：有機アルミニウム化合物

［請求項3］ 前記待機時間が７日以上９０日以内である、請求項１又は２に記載のα－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

［請求項4］ 成分（Ａ２）がビニルシラン化合物である、請求項１又は２に記載のα－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

［請求項5］ 成分（Ａ２）がジビニルシラン化合物である、請求項１又は２に記載のα－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

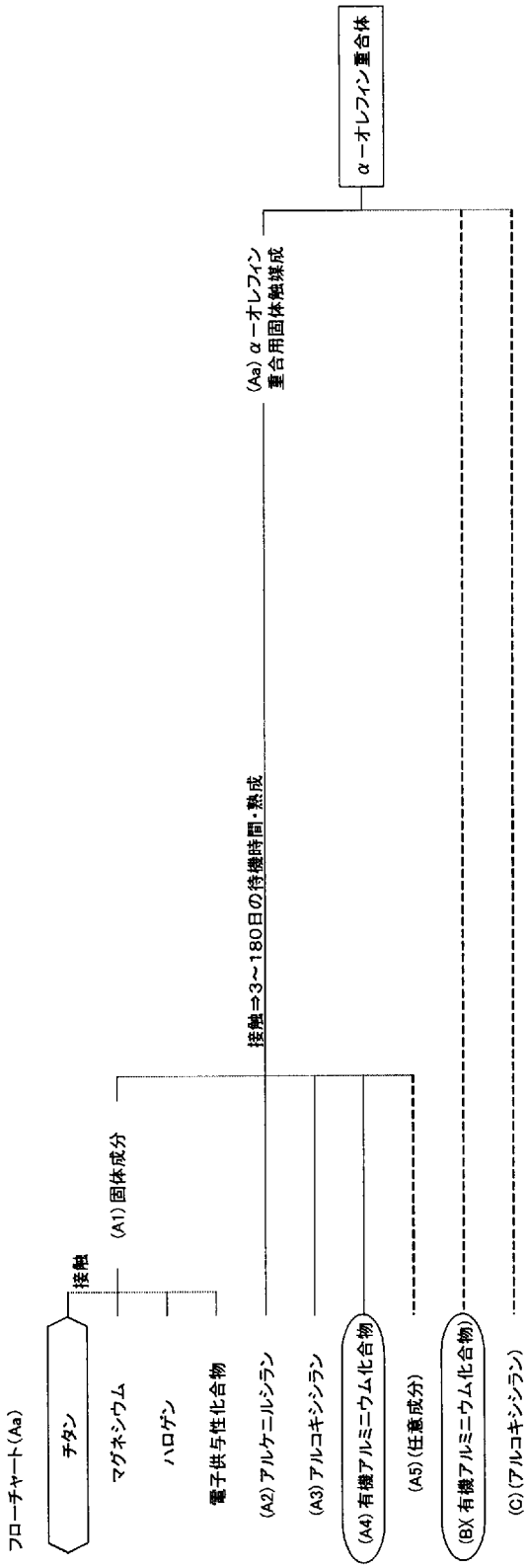
［請求項6］ 待機時の前記接触生成物又は前記予備重合処理生成物は、一日当たりの平均温度が０℃以上６０℃以下の範囲に維持される、請求項１又は２に記載のα－オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

［請求項7］ 請求項１乃至６のいずれか１項に記載の製造方法によって製造されたα－オレフィン重合用固体触媒成分を含み、下記の成分（Ｂ）及び下記の成分（Ｃ）からなる群から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい重合用触媒に、α－オレフィンを接触させて重合させる、α－オレフィン重合体の製造方法。

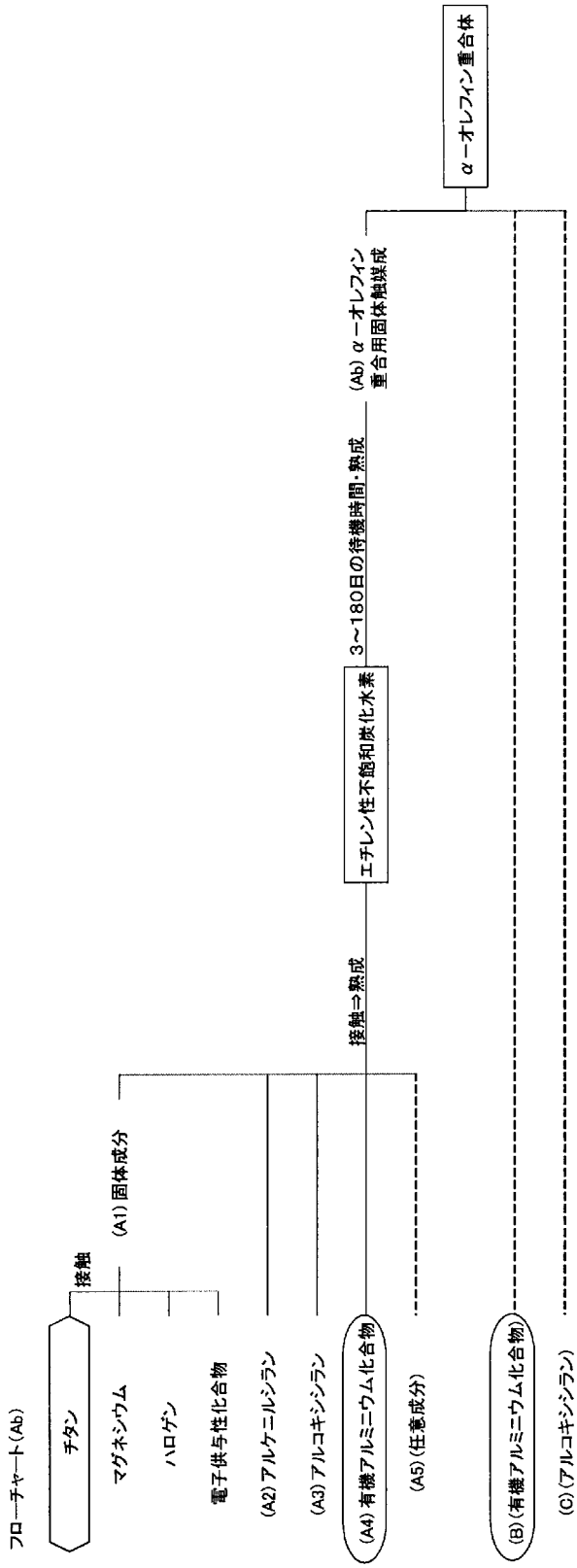
成分（Ｂ）：有機アルミニウム化合物

成分（Ｃ）：アルコキシシラン化合物［但し、アルケニル基を有するシラン化合物とは異なる。］

[図1]


フローチャート(Aa)
チタン
接触
マグネシウム
ハロゲン
電子供与性化合物
(A1)固体成分
(A2)アルケニルシラン
(A3)アルコキシシラン
(A4)有機アルミニウム化合物
(A5)(任意成分)
(B)有機アルミニウム化合物
(C)(アルコキシシラン)
接触⇒3～180日の待機時間・熟成
(Aa)α－オレフィン重合用固体触媒成
α－オレフィン重合体

[図2]


フローチャート(Ab)
チタン
接触
マグネシウム
ハロゲン
電子供与性化合物
(A1)固体成分
(A2)アルケニルシラン
(A3)アルコキシシラン
(A4)有機アルミニウム化合物
(A5)(任意成分)
接触⇒熟成
エチレン性不飽和炭化水素
3～180日の待機時間・熟成
(Ab)α－オレフィン重合用固体触媒成
α－オレフィン重合体
(B)(有機アルミニウム化合物)
(C)(アルコキシシラン)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/087595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F4/658(2006.01)i, *C08F10/00*(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

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2013-227545 A (Japan Polyethylene Corp.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims; paragraphs [0083] to [0086]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 56-136806 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 26 October 1981 (26.10.1981), claims; examples (Family: none)	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)	14 March 2017 (14.03.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/087595

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 3-234707 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 18 October 1991 (18.10.1991), claims; page 2, upper right column, lines 12 to 16; examples & US 5147839 A claims; column 1, lines 19 to 26; examples & EP 441620 A2	1-7
A	JP 2008-308558 A (Japan Polypropylene Corp.), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2007-106939 A (Japan Polypropylene Corp.), 26 April 2007 (26.04.2007), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８７５９５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F4/658(2006.01)i, C08F10/00(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

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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
A	JP 2013-227545 A（日本ポリエチレン株式会社）2013.11.07, 特許請求の範囲,[0083]-[0086],実施例（ファミリーなし）	1-7
A	JP 56-136806 A（三井石油化学工業株式会社）1981.10.26, 特許請求の範囲,実施例（ファミリーなし）	1-7
A	JP 3-234707 A（三菱油化株式会社）1991.10.18, 特許請求の範囲,第2頁右上欄12-16行,実施例 & US 5147839 A,特許請求の範囲,第1欄19-26行,実施例 & EP 441620 A2	1-7

☑　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	国際調査報告の発送日
０７．０３．２０１７	１４．０３．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　９５５２
藤本　保
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
A	JP 2008-308558 A（日本ポリプロ株式会社）2008.12.25, 特許請求の範囲,[0001],実施例（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2007-106939 A（日本ポリプロ株式会社）2007.04.26, 特許請求の範囲,[0001],実施例（ファミリーなし）	1-7