

(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  
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/204845 A1

(51) 国際特許分類:  
C08F 4/651 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)  
C08F 4/654 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/013472

(22) 国際出願日: 2024年4月1日(01.04.2024)

(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 2023-055869 2023年3月30日(30.03.2023) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 木村 貴 (KIMURA Takashi); 〒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). 磯貝 実 (ISOGAI Makoto); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 鷹野 祥太郎 (TAKANO Shotaro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 矢野 孝

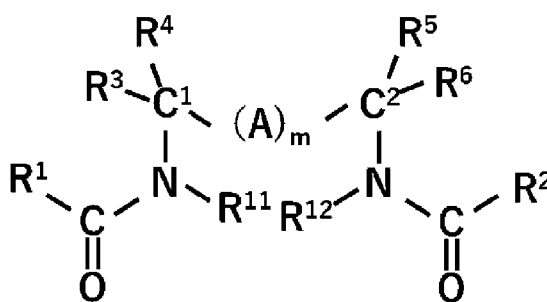
明 (YANO Takaaki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 竹内 拓未 (TAKEUCHI Takumi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人エスエス国際特許事務所 (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SOLID TITANIUM CATALYST COMPONENT, CATALYST FOR POLYMERIZING OLEFIN, AND METHOD FOR POLYMERIZING OLEFIN

(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の重合方法



(1)

(57) Abstract: This solid titanium catalyst component includes magnesium, titanium, halogen, and an amide compound specified by formula (1). This catalyst for polymerizing olefin includes the solid titanium catalyst component (I) and an organometallic compound catalyst component (II) containing a metal element selected from Group 1, Group 2, and Group 13 of the periodic table. This method for polymerizing olefin involves polymerizing olefin in the presence of the catalyst for polymerizing olefin.

(57) 要約: マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび下記式(1)で特定されるアミド化合物を含む固体状チタン触媒成分。前記固体状チタン触媒成分(1)と、周期表の第1族、第2族及び第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)とを含むオレフィン重合用触媒。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オレフィン重合方法。



WO 2024/204845 A1

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

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の重合方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、固体状チタン触媒成分、該固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体あるいはエチレン・ $\alpha$ -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」と記載する場合がある。

[0003] 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。

[0004] 後者の触媒は、エチレンの他、プロピレン、1-ブテンなどの $\alpha$ -オレフィンの重合に高い活性を示す。また、得られる $\alpha$ -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。

[0005] 上記の触媒の中でも、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-O-R（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報告されている（例えば、特許文献1）。また、フタル酸エステル以外にも

、多価エーテル化合物など多くの電子供与体が検討されている。

[0006] エステル化合物を電子供与体とする検討としては、2価以上のエステル基を有するカルボン酸エステルを含む触媒も開示されている（例えば、特許文献2）。本出願人も、特殊な環状構造を有するエステル化合物が分子量分布の広いポリオレフィンを高活性で与えることを報告している（特許文献3）。

[0007] 分子量分布の広いポリオレフィンを与える触媒としては、置換コハク酸エステルを電子供与体とする触媒が報告されている。本出願人も、特殊な環状構造を有する多価カルボン酸エステルを含む触媒を報告している（特許文献4～6）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：特開昭57-63310号公報  
特許文献2：特表2005-517746号公報  
特許文献3：国際公開2008/010459号公報  
特許文献4：国際公開2006/077945号公報  
特許文献5：国際公開2022/045232号公報  
特許文献6：国際公開2022/138634号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 炭素原子数3以上のオレフィンの重合体の代表格であるポリプロピレン（プロピレン重合体）は、炭化水素の構造を持ちながら、汎用のエンジニアリングプラスチックに匹敵する耐熱性や剛性を示すポテンシャルを有することが知られている。また、炭化水素構造であるポリオレフィンには、燃焼による廃棄やサーマルリサイクル（燃焼熱エネルギーを電力などで回収するリサイクル方法）の際に、有毒ガスの発生が少ない点で環境への負荷が相対的に低い材料でもある。

[0010] プロピレン重合体の耐熱性はその立体規則性に依存することは周知であるが、立体規則性と分子量との関係やそれらの分布に依存する場合もある様である。また、剛性は立体規則性の他に分子量分布による影響があることも知られている。前記の立体規則性は相当高度に制御できる技術が開発されているが、昨今の成形技術の高度化もあり、より高い立体規則性を有する重合体が、予想外の物性を発現する可能性が有ると考えられる。より広い分子量分布を併せ持つことで、物性バランスがさらに向上する可能性も有る。また、耐熱性や耐熱剛性の観点では、前記重合体の融点が高いことや、融解熱量が高いことが好ましい。

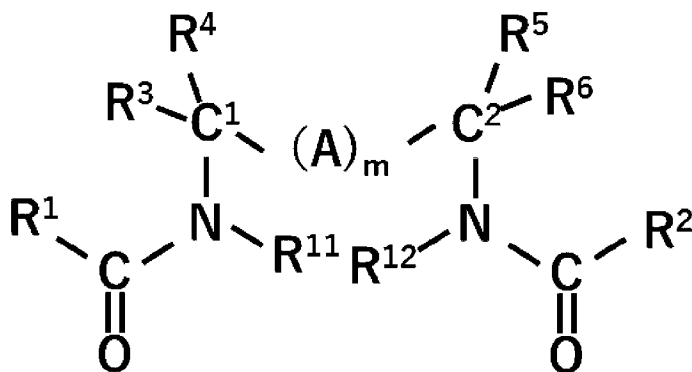
[0011] 上記の観点から、本発明の課題は、分子量分布が広く、高い融点や高い融解熱量を有するオレフィン重合体を製造できる、固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、鋭意研究した結果、特殊な構造の多価アミド化合物を含む固体状チタン触媒成分が、広い分子量分布を持ち、高い融点と高い融解熱量とを持つオレフィン重合体を高活性で製造できることを見出し、本発明を完成させた。本発明の例を以下に示す。

[0013] [1] マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび下記式(1)で特定されるアミド化合物を含む固体状チタン触媒成分。

[0014] [化1]



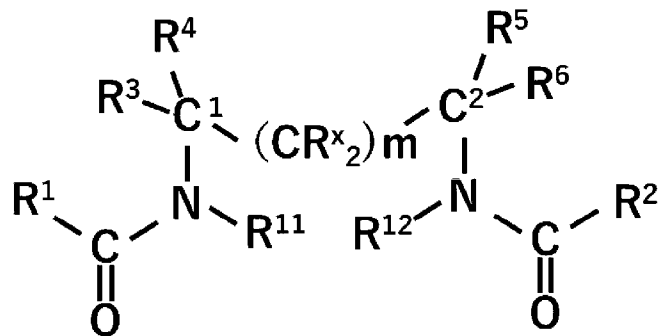
(1)

[式(1)中、

C、C<sup>1</sup>およびC<sup>2</sup>は炭素原子であり、  
 Nは窒素原子であり、  
 R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ炭化水素基であり、  
 R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ炭素、水素、および周期表の15族、16族、17族  
 元素から選ばれる元素を含む基であり、  
 R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、それぞれ水素原子または炭化水素基であり、  
 mは0～10の整数であり、  
 Aは、脂肪族基、脂環族基、および芳香族基から選ばれる連結基であり、  
 Aが複数ある場合、全て同じ構造の基でもよく、一部もしくは全部が異なる  
 構造の基でもよい。]

[0015] [2] 前記アミド化合物が下記式(2)で特定される、項[1]に記載  
 の固体状チタン触媒成分。

[0016] [化2]



(2)

[式(2)中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、C、C<sup>1</sup>、C<sup>2</sup>およびNは式(1)中のそ  
 れらと同義であり、mは1～10の整数であり、複数あるR<sup>x</sup>は、炭素、水素  
 、および周期表の15族、16族、17族元素から選ばれる元素を含む基で  
 あり、R<sup>x</sup>同士が結合して環構造を形成することができる。]

[0017] [3] R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>が水素原子である、項[1]または[2]に記載の  
 固体状チタン触媒成分。

[4] R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>が水素原子である、項[1]～[3]のい  
 ずれかに記載の固体状チタン触媒成分。

[0018] [5] 項[1]～[4]のいずれかに記載の固体状チタン触媒成分(1

)と、周期表の第1族、第2族及び第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(11)とを含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

[0019] [6] さらに電子供与体(111)を含む、項[5]に記載のオレフィン重合用触媒。

[7] 項[5]または[6]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方法。

### 発明の効果

[0020] 本発明の固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒、オレフィン重合方法によれば、広い分子量分布を有し、特に融解熱量の高いオレフィン重合体を製造できる。

[0021] よって、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方法を用いれば、たとえば成形性や剛性だけでなく、高い耐熱性を有する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形態

[0022] 以下、本発明に係る固体状チタン触媒成分(1)、オレフィン重合用触媒、オレフィン重合体の製造方法、およびプロピレン重合体について詳細に説明する。

[0023] [固体状チタン触媒成分(1)]

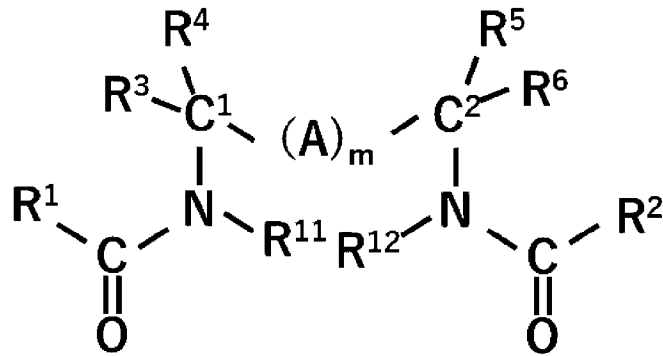
本発明に係る固体状チタン触媒成分(1)は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび特殊な構造を有するアミド化合物(以下単に「アミド化合物」ということがある。)を含むことを特徴としている。

[0024] <アミド化合物>

前記アミド化合物は、下記式(1)で表される。

[0025]

[化3]



(1)

上記式(1)において、

C、C<sup>1</sup>、C<sup>2</sup>は炭素原子であり、Nは窒素原子である。また「-」のような線は、共有結合を示す。

[0026] 前記R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭化水素基である。より詳しくは、それぞれ、置換もしくは無置換の炭素数1～20の炭化水素基であり、アリール基を有する炭素数6～20の置換もしくは無置換の炭化水素であることが好ましく、後述する様なヘテロ原子を含む構造であってもよい。なお、ヘテロ原子含有アリール基としては、例えば、ピロール環やピラン環等のようにアリール構造自身にヘテロ原子が含まれる構造を基本骨格とするものや、ベンゼン環にアルコキシ基のようなヘテロ原子含有炭化水素基等の置換基が結合した態様などを挙げることができる。

[0027] 前記ヘテロ原子を含む構造は、ヘテロ原子を含む置換基を有する構造が代表例であり、そのような置換基としては、ヘテロ原子含有アリール基が好ましい例であり、酸素を含むアリール基が特に好ましい例である。

尚、本発明のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それに含まれる炭素の1個が、隣接するカルボニル炭素と共有結合する構造であることが好ましい。

[0028] 前記のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、Aは、互いに結合して環構造を形成することができる。これらの好ましい態様については後述する。

[0029] 前記R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに結合して環構造を形成できる。また、R<sup>1</sup>、後述するR<sup>11</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>から選ばれる置換基は、互いに結合して環構造を形成することがで

きる。また、 $R^2$ 、後述する $R^{12}$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ から選ばれる置換基は、互いに結合して環構造を形成することができる。

[0030] 前記 $R^3$ および $R^4$ の置換基から選ばれる置換基と、 $R^5$ および $R^6$ の置換基から選ばれる置換基とは、互いに結合して環構造を形成することもできる。この場合、後述する $m$ は1以上であることが好ましい。

[0031] これらの置換基と後述する連結基Aとが形成する環構造は、後述する様式(1)中の $C^1$ 炭素や $C^2$ 炭素周辺の運動性のことを考慮すると、5員環以上の脂環式構造であることが好ましく、より好ましくは6員環以上である。一方で、前記環構造の員数の上限は任意であるが、好ましくは10員環、より好ましくは8員環である。なお、 $C^1$ 炭素、 $C^2$ 炭素を含む構造の内、少なくとも一つは環状構造以外であることが好ましい場合がある。

[0032] 前記 $R^3\sim R^6$ は炭素、水素、および周期表の15族、16族、17族元素から選ばれる元素を含む基である。より詳しくは、 $R^3\sim R^6$ は、それぞれ、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1~20の炭化水素基、またはハロゲン原子から選ばれる基である。

[0033] 上記の $R^3\sim R^6$ における水素原子、炭素原子またはその両方は、例えば窒素原子、酸素原子、リン原子、ハロゲン原子等の周期表の第15~17族元素からなる群より選ばれる原子によって部分的に置換されていてもよい。すなわち、 $R^3\sim R^6$ は、窒素、酸素、リン、ハロゲン等の周期表の第15~17族元素からなる群より選ばれる原子が含まれる炭化水素基の態様を含む。前記の原子は1か所あるいは複数個所置換されてもよい。

[0034] なお、本発明において、置換基の説明におけるハロゲン原子、水素原子等の「~原子」という記載は、当然ながら構造式で表す所の、例えば「H-」、「C-」の様に結合を有する態様の事を指す場合がある。

[0035] また、上記の $R^3$ と $R^4$ や、 $R^5$ と $R^6$ が環構造を形成する場合、炭素-炭素二重結合を形成する態様も含む（この際、炭素-炭素二重結合は、二員環とみなされる。）。一方、 $R^3\sim R^6$ は、後述する連結基Aと結合して環構造を形成してもよいが、その際は、二重結合を形成する態様は本発明の範囲から除外

される。この様な構造が本発明にとって好適な理由は後述する。

[0036] 前記の $R^3 \sim R^6$ は、比較的嵩の低い置換基であることが好ましく、特に好ましくは水素原子である。（一般的に内部ドナーと言われることがある）有機化合物を含む固体状チタン触媒成分においては、嵩の高い化合物が好適な例が多い傾向がある。本発明において、この様な嵩の低い置換基が好適な傾向を示すことがある理由は現時点では不明であるが、恐らく後述するように、本発明のアミド化合物が、例えばオレフィン重合用触媒の成分として、比較的好適な立体配座を安定的に取り易い傾向が有り、そのため、アミド基の反対側にある置換基である $R^3 \sim R^6$ は、嵩の小さな構造である方が、オレフィンの固体状チタン触媒成分のチタンへの配位に却って乱れが生じ難い為ではないかと考えられる。

[0037] 前記 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、水素原子または炭化水素基である。この炭化水素基は、 $R^1$ 、 $R^2$ で説明した態様と同じである。

$R^{11}$ および $R^{12}$ は、水素原子が好ましい場合がある。通常、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ が水素である構造、即ち、「-N-H」で表される構造は、活性水素を有する構造とされ、通常、固体状チタン触媒成分に含まれる内部ドナー成分としては触媒毒として機能する場合があることが知られている。本発明において、この様な「-N-H」構造であっても好適な効果を示す理由は現時点では不明であるが、本発明者は以下の様に推測している。

[0038] 上記の様な2個の「-N-H」構造は、互いに比較的近くに位置する構造であるので、例えば水素結合の様な比較的強い相互作用を持つことが予想される。また、前記の「-N-H」構造は、他のアミド基のカルボニル基とも同様の理由で比較的強い相互作用を有することも予想できる。この為、触媒毒としての作用が軽減される可能性があると考えられる。また、前記の相互作用は、アミド基の回転を抑制し、疑似環構造の様な比較的变化は少ない、「やや安定な」立体配座、例えば比較的大きなツイストの様な運動がおこる立体配座を取り易くする効果を持ち、そのため、固体状チタン触媒成分中で、チタンと適度な相互作用を有し、立体規則性の高い活性点を形成し易いのではない

かと考えられる。

[0039] 上記と同様の考えに基づけば、 $R^{11}$ と $R^{12}$ と互いに結合して環構造を形成する構造も本発明の好ましい態様となることが期待される。勿論、 $R^{11}$ と $R^{12}$ とは、上記の様な環構造を形成する態様も含め、炭化水素基が好ましい場合もある。

[0040] このような観点から、本発明のアミド化合物が有する少なくとも2個のアミド基の窒素は、好ましくは炭素を含む2～10個の原子を介して結合する構造（ $-C^1-A_n-C^2-$ の一部分に該当）であることが好ましい。より好ましくは2～8個、さらに好ましくは、3～6個の原子を介する構造である。この様に2つのアミド基が近過ぎず、遠過ぎない位置関係にあることが好ましい場合がある。

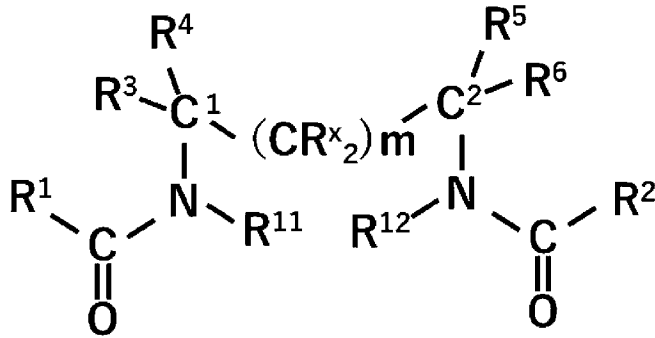
[0041] 本発明のアミド化合物のAは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基から選ばれる連結基であり、Aが複数ある場合、全て同じ構造の基であることも、一部あるいは全部が異なる構造の基であることもできる。前記の連結基とは、二価の置換基と読み替えることも可能である。

[0042] 前記の様な連結基としては、脂肪族構造、脂環族構造、芳香族構造の置換基であることが好ましい。また、前記の中では脂環族構造、芳香族構造から選ばれる置換基であることが好ましく、さらに好ましくは脂環族構造の置換基である。この様な置換基としては、例えば、炭素原子数が1～20の置換もしくは無置換の炭化水素基であることが好ましい。前記の置換基を有する炭化水素基は、前述のヘテロ原子含有置換基を有する置換基を挙げることができる。

[0043] 本発明のアミド化合物としては下記の様な式(2)で特定される構造の化合物がより明確である。

[0044]

[化4]



(2)

上記の中で $R^1 \sim R^6$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $C$ 、 $C^1$ 、 $C^2$ 、 $N$ 、 $m$ は、式(1)と共通である。

上記の $R^x$ は、 $R^3 \sim R^6$ と同様の置換基を例示することができる。

$m$ が1～10の整数である場合、複数ある $R^x$ は、互いに結合して脂環構造や芳香族構造の様な環構造を形成する場合が好ましいことがある。そのような環構造としては、さらに好ましくは脂環族構造である。

[0045] また、本発明の目的を損なわない範囲で、前記の $(CR^x_2)$ 連鎖構造の炭素と炭素の間に酸素や窒素含有基などのヘテロ原子が含まれる構造になってもよい。

[0046] 本発明のアミド化合物は、前記の連結基Aとアミド基の窒素とが、炭素原子1個( $C^1$ 、 $C^2$ )を介して結合する構造であることが特徴の一つである。このような構造は、剛直性の比較的少ない構造と考えられるので、固体状チタン触媒成分中のチタンと、前記の様な比較的揺らぎのある(例えばツイストする)様な立体配座を取り易いことで、先の様な好適な効果を示すのではないかと推測される。

[0047] 本発明のアミド化合物における $m$ は、0～10の整数である。好ましい下限値は、前記のAの構造にもよるが、1であり、さらに好ましくは2である。一方、好ましい上限値は8であり、より好ましくは7であり、さらに好ましくは6である。このような範囲内であれば、少なくとも二個のアミド基の距離が適切な範囲内となり、本発明の好適なオレフィン重合性能を示すことが

期待できる。mが0の場合は、前記のC<sup>1</sup>とC<sup>2</sup>とが単結合で連結する構造となる。

[0048] 上記のR<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>の具体例である炭化水素基は、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3～8、さらにより好ましくは4～8、特に好ましくは4～6の1価の炭化水素基である。このような炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、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、シクロヘキシル基、フェニル基等の置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルケニル基など、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。前記の脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基は置換基が含まれていてもよい。これらの中でもn-ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、フェニル基等が好ましく、さらにはn-ブチル基、イソブチル基、フェニル基が好ましい。

[0049] また、窒素、酸素、リン、ハロゲン等の周期表の15～17族元素が含まれる炭化水素基の場合は、具体的には、カルボン酸エステル基、アルデヒド基やアセチル基、オキシカルボニルアルキル基などのカルボニル構造含有基や、アルコキシ基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルケニルオキシ基、置換もしくは無置換のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換のシクロアルケニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリールオキシ基や、シロキシ基等を好適な例として挙げる事ができる。上記のヘテロ原子としては、好ましくは窒素および酸素であり、より好ましくは酸素である。

[0050] 前記のヘテロ原子含有置換基の中では、酸素含有置換基を含むアリール基が好ましく、具体的には芳香族骨格にアルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシアルキル基、アリーロキシアルキル基や、前記置換基の酸素がカルボ

ニル基やカルボキシル基に置換された置換基等の酸素含有置換基が芳香族基に結合した構造が好ましい例である。上記の中でも芳香族骨格にアルコキシ基、アリーロキシ基が結合した置換基が好ましく、より好ましくは芳香族骨格にアルコキシ基が結合した置換基である。前記の酸素含有置換基の炭素原子数は、好ましくは1~10、より好ましくは1~8、さらに好ましくは1~6である。より具体的には、前記のメトキシフェニル基の他、エトキシフェニル基、プロピロキシフェニル基、イソプロピロキシフェニル基、ブトキシフェニル基、フェノキシフェニル基等が好ましい例である。この様な酸素含有置換基を含むアリール基は、 $R^1$ 、 $R^2$ に特に好ましく用いられる場合がある。

[0051] 上記の中でも、 $R^3$ ~ $R^6$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルケニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基等の炭化水素基；置換もしくは無置換のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換のシクロアルケニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリールオキシ基等のヘテロ原子含有炭化水素基を挙げることができる。これらの中では、前記の通り、水素原子が好ましい。炭化水素基としては炭素原子数1~8の置換基であることが好ましく、さらには1~7、特には1~6である。また、前記の中でもヘテロ原子を含まないアルキル基が好ましい。

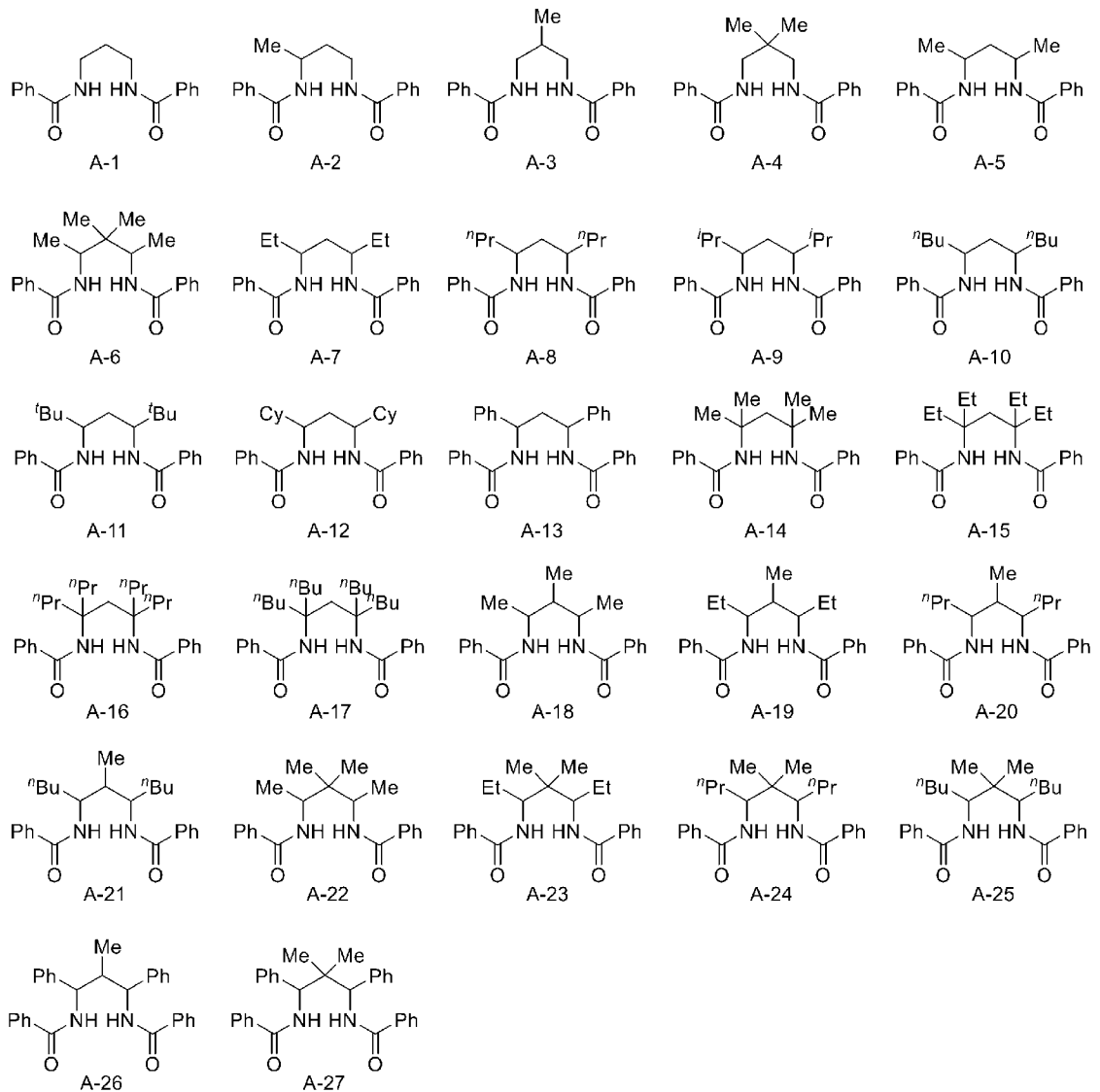
[0052] 本発明の連結基Aの具体例としては、前記の1価の置換基の構造に対応する2価の置換基を挙げることができる。

それらの中でも好ましくは、メチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基、1,2-プロピレン基、1,4-ブチレン基、1,3-ブチレン基、2,3-ブチレン基、2,4-ペンチレン基、1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-

-シクロヘプタレン基、1,3-シクロヘプタレン基、1,4-シクロヘプタレン基、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基などを挙げることができる。

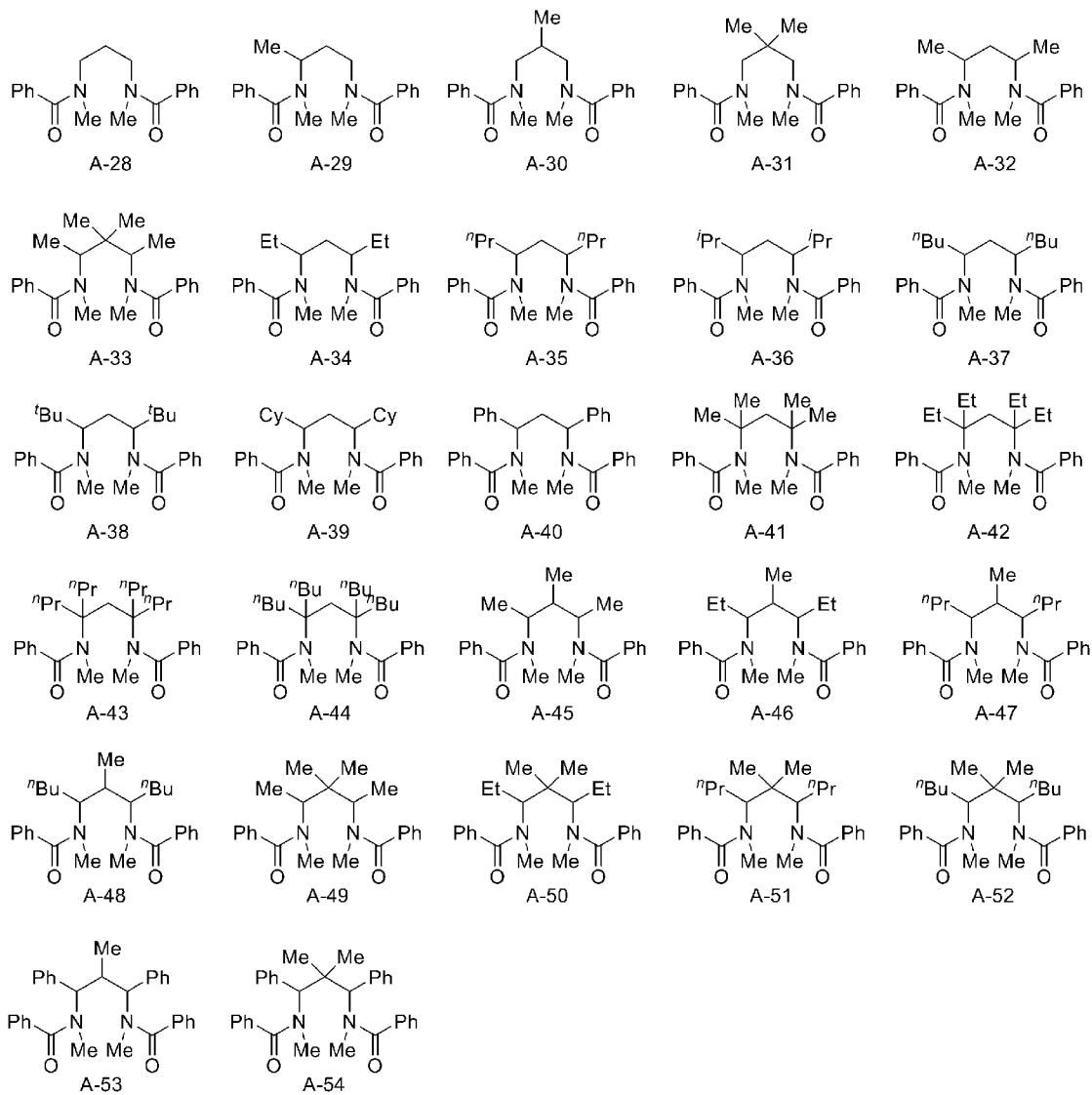
[0053] このようなアミド化合物としては、以下の様な構造を例示することができる。なお、下記例示化合物の構造式は、立体異性体を持つものがあり、一部は異性体構造まで明記しているが、例示していない異性体構造も含む場合がある。

[0054] [化5]



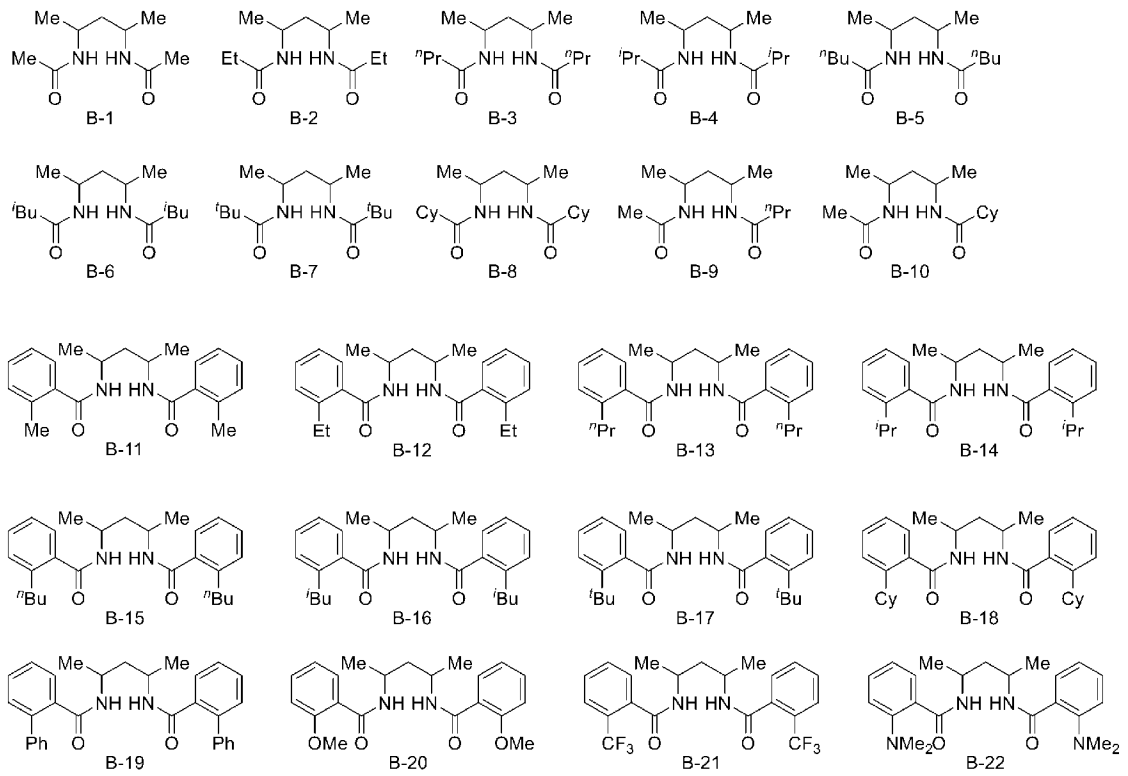
[0055]

[化6]



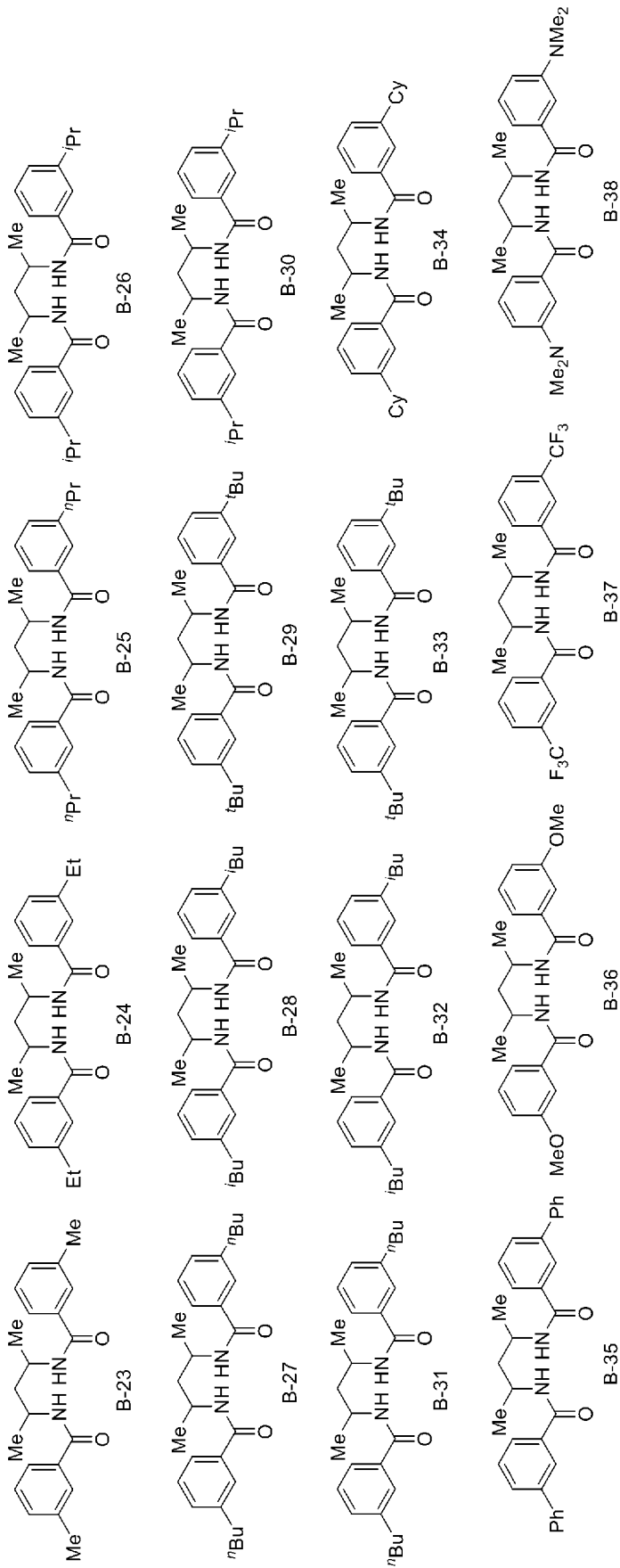
[0056]

[化7]

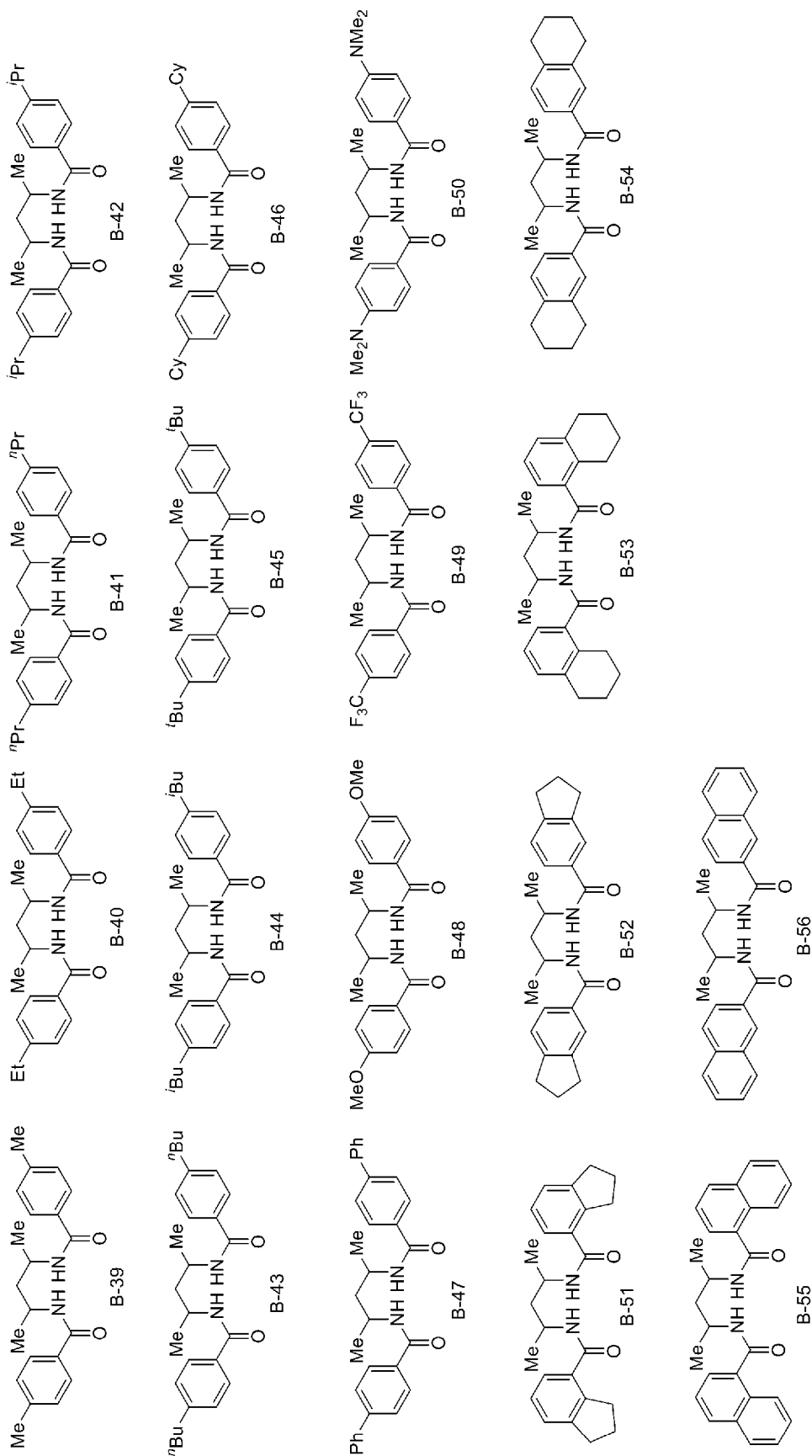


[0057]

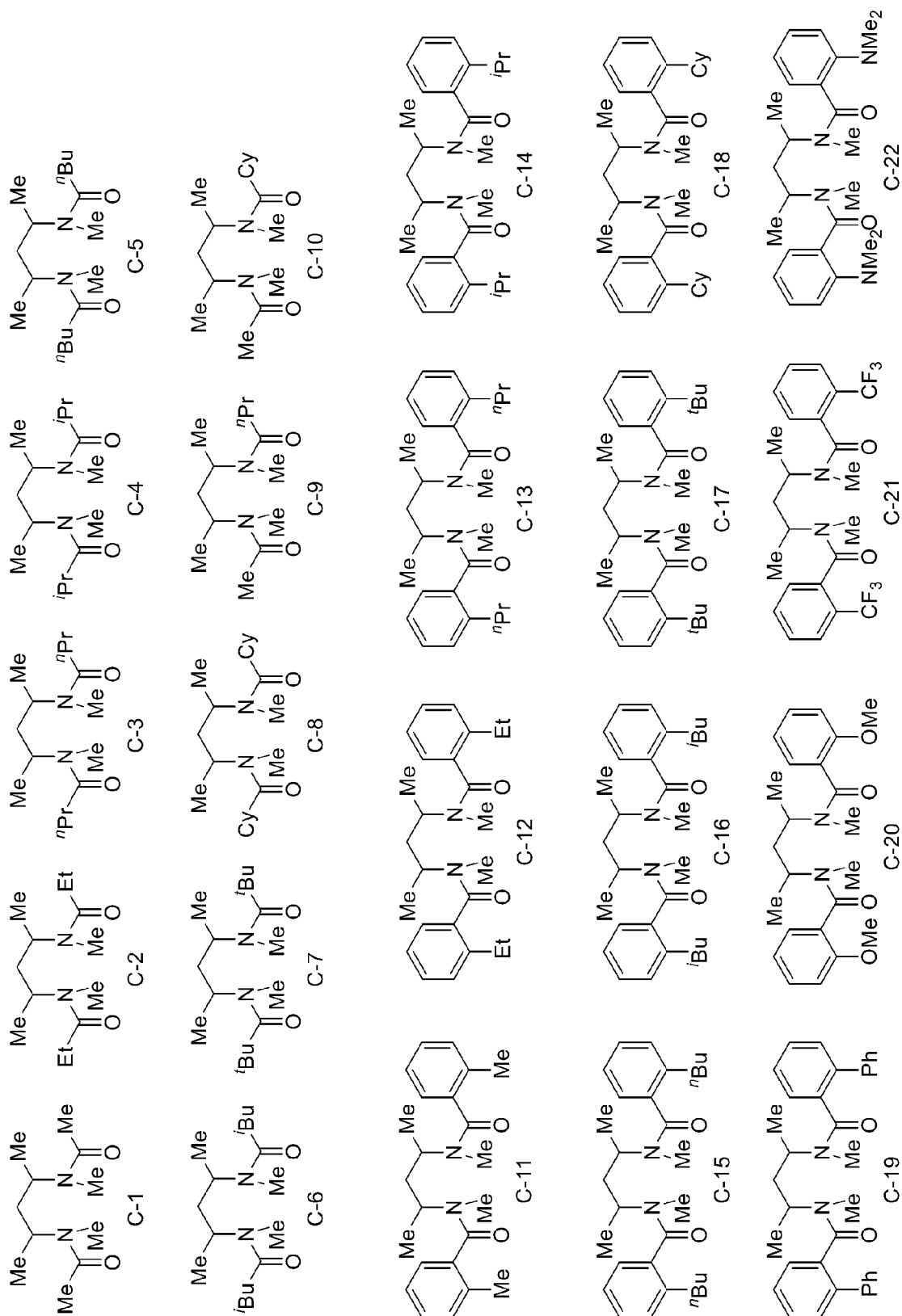
[化8]



[0058] [化9]

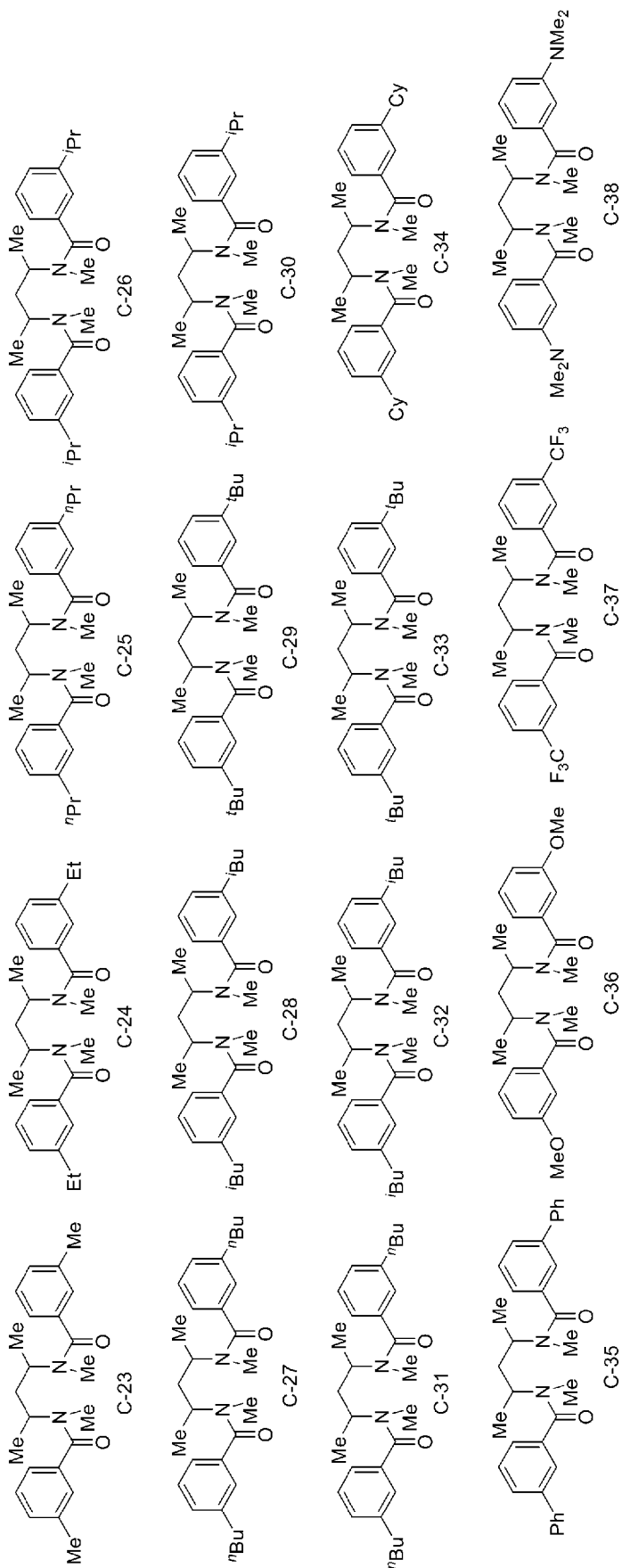


[0059] [化10]

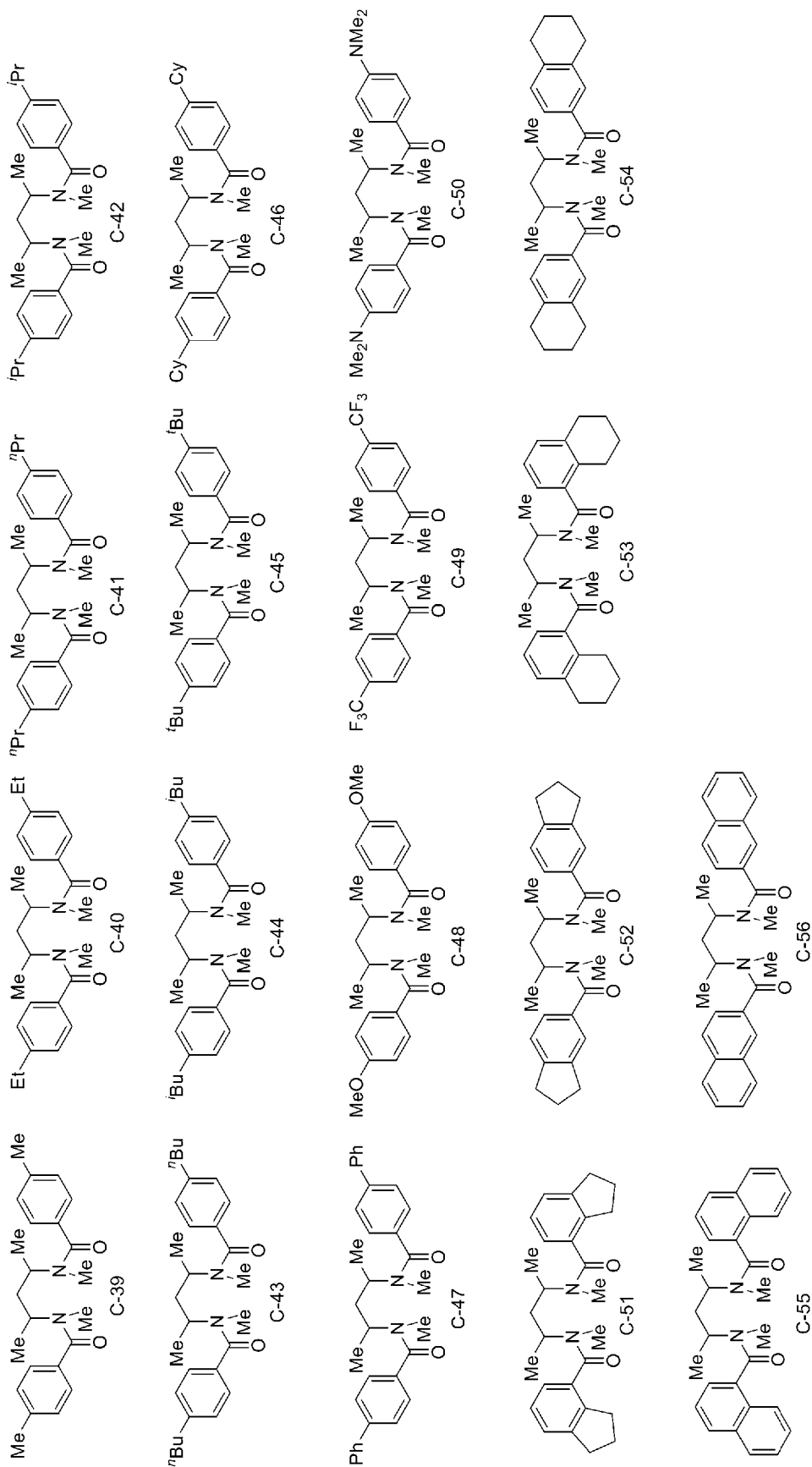


[0060]

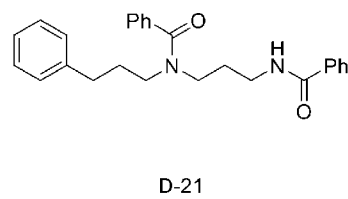
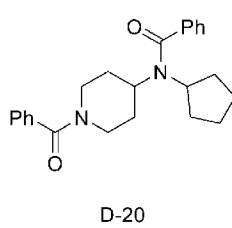
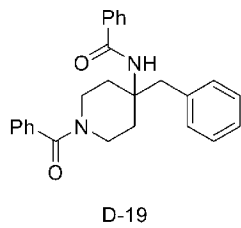
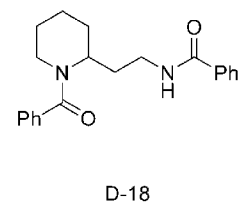
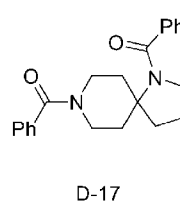
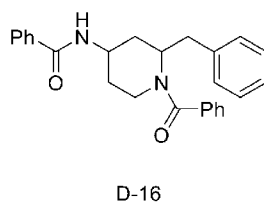
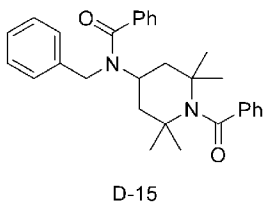
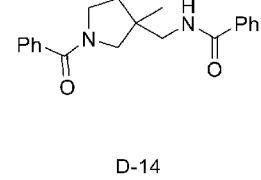
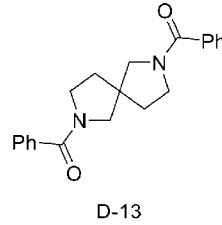
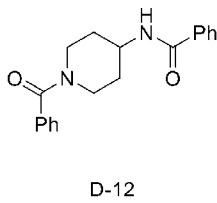
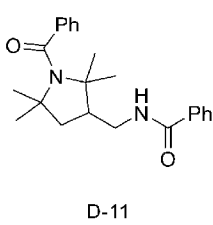
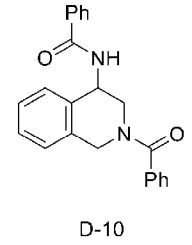
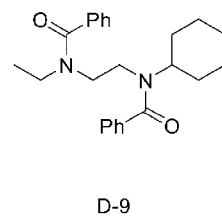
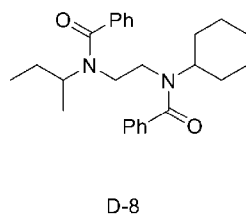
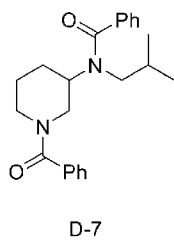
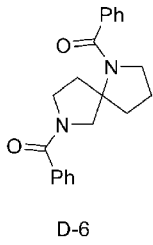
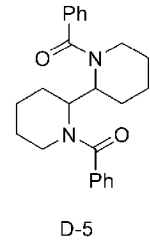
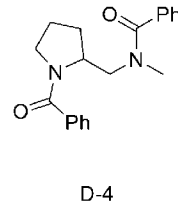
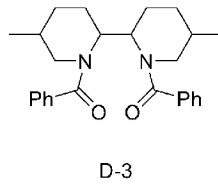
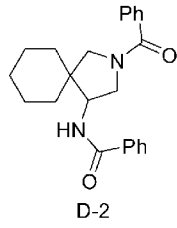
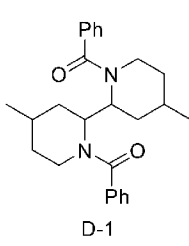
[化11]



[0061] [化12]

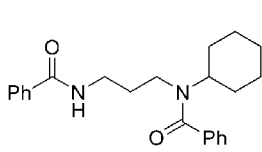


[0062] [化13]

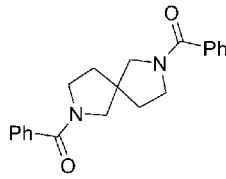


[0063]

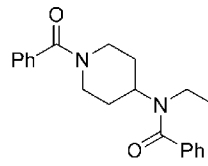
[化14]



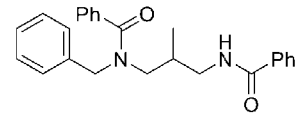
D-22



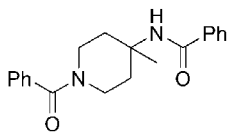
D-23



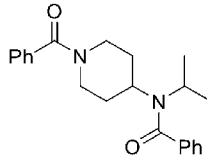
D-24



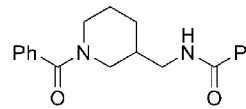
D-25



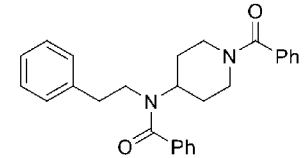
D-26



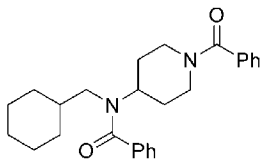
D-27



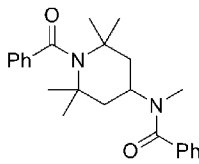
D-28



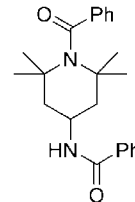
D-29



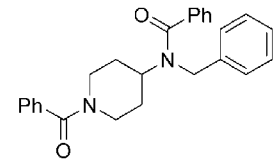
D-30



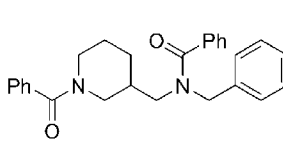
D-31



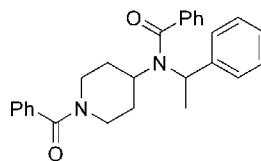
D-32



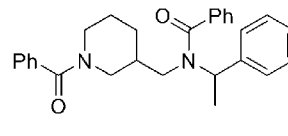
D-33



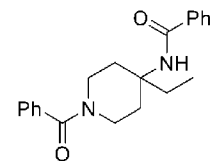
D-34



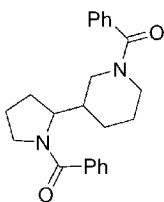
D-35



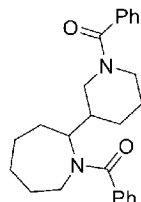
D-36



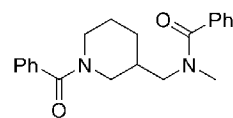
D-37



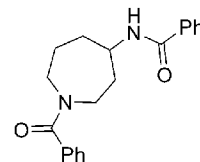
D-38



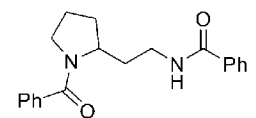
D-39



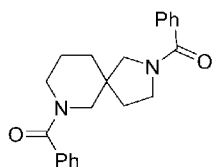
D-40



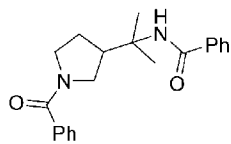
D-41



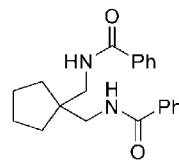
D-42



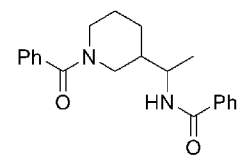
D-43



D-44



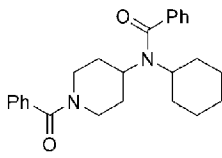
D-45



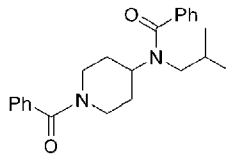
D-46

[0064]

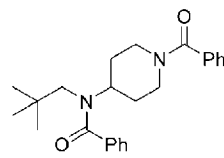
[化15]



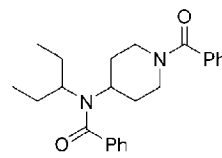
D-47



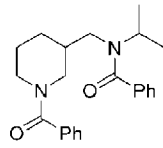
D-48



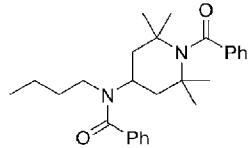
D-49



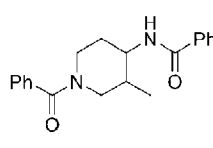
D-50



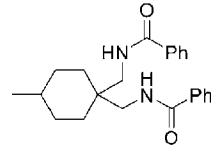
D-51



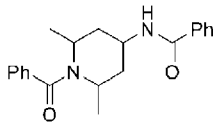
D-52



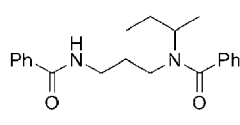
D-55



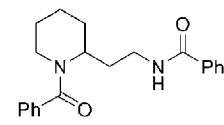
D-56



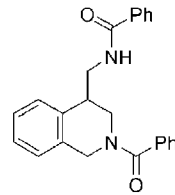
D-57



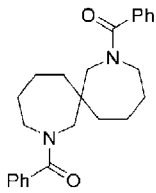
D-58



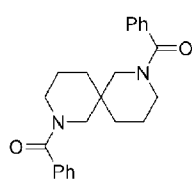
D-59



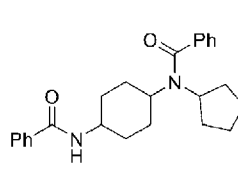
D-60



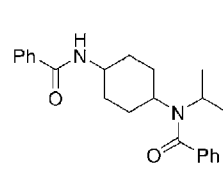
D-61



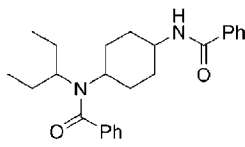
D-62



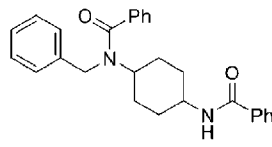
D-63



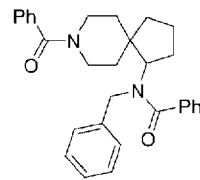
D-64



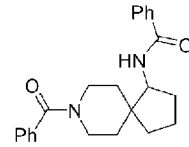
D-65



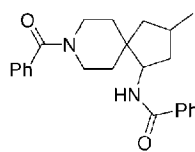
D-66



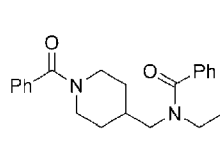
D-67



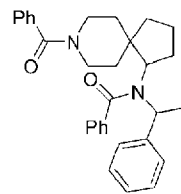
D-68



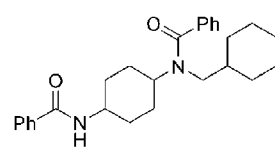
D-69



D-70



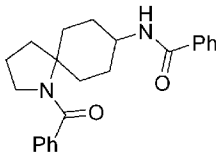
D-71



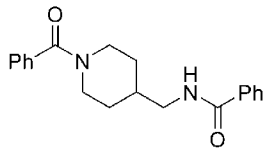
D-72

[0065]

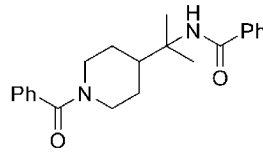
[化16]



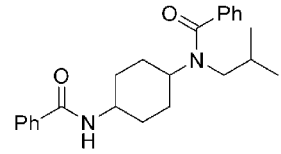
D-73



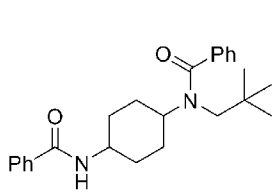
D-74



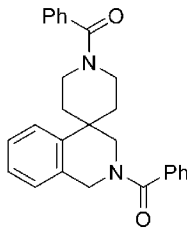
D-75



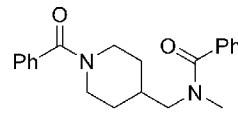
D-76



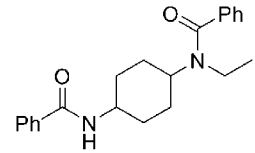
D-77



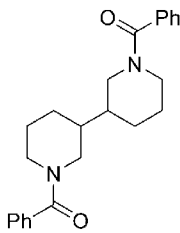
D-78



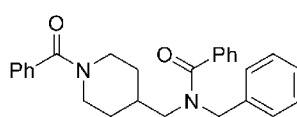
D-79



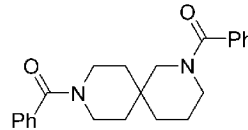
D-80



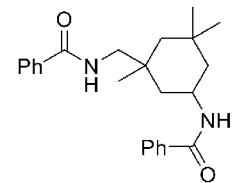
D-81



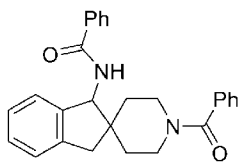
D-82



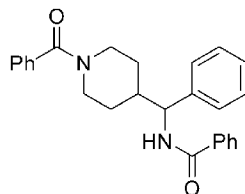
D-83



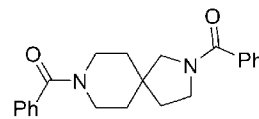
D-84



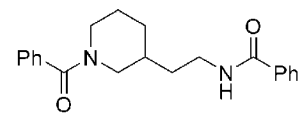
D-85



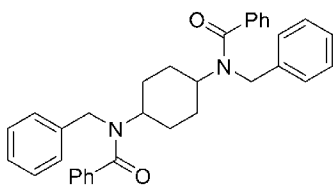
D-86



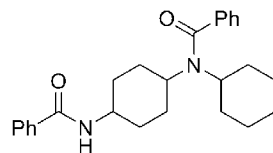
D-87



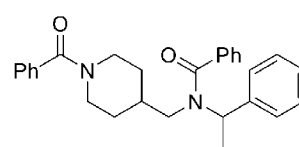
D-88



D-89



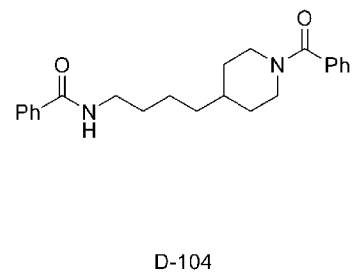
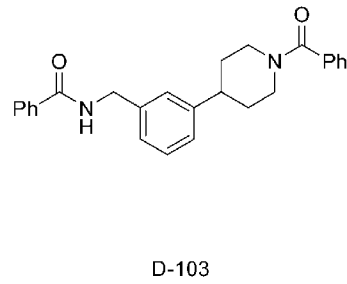
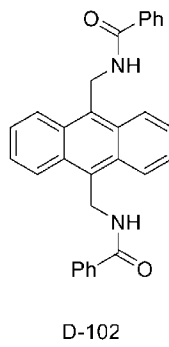
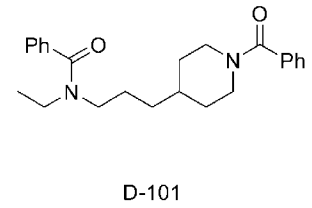
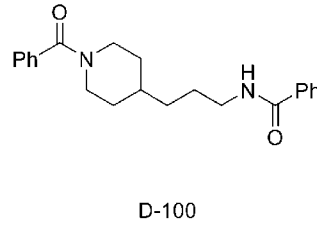
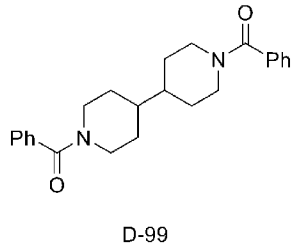
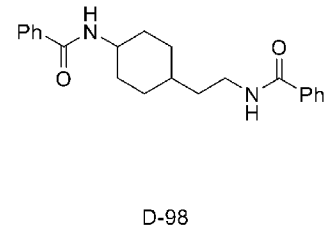
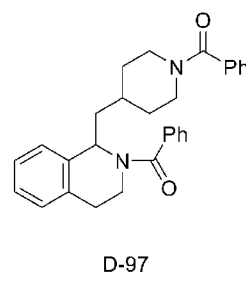
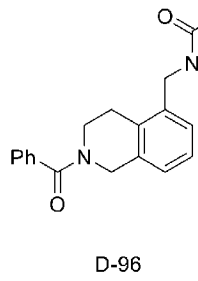
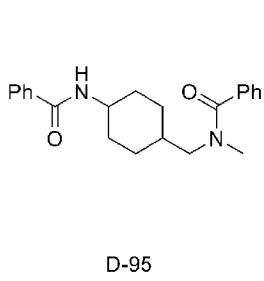
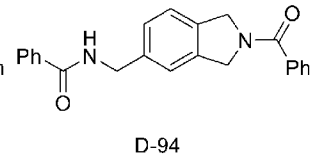
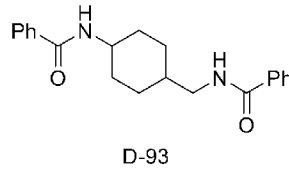
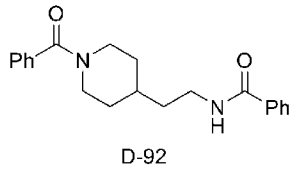
D-90



D-91

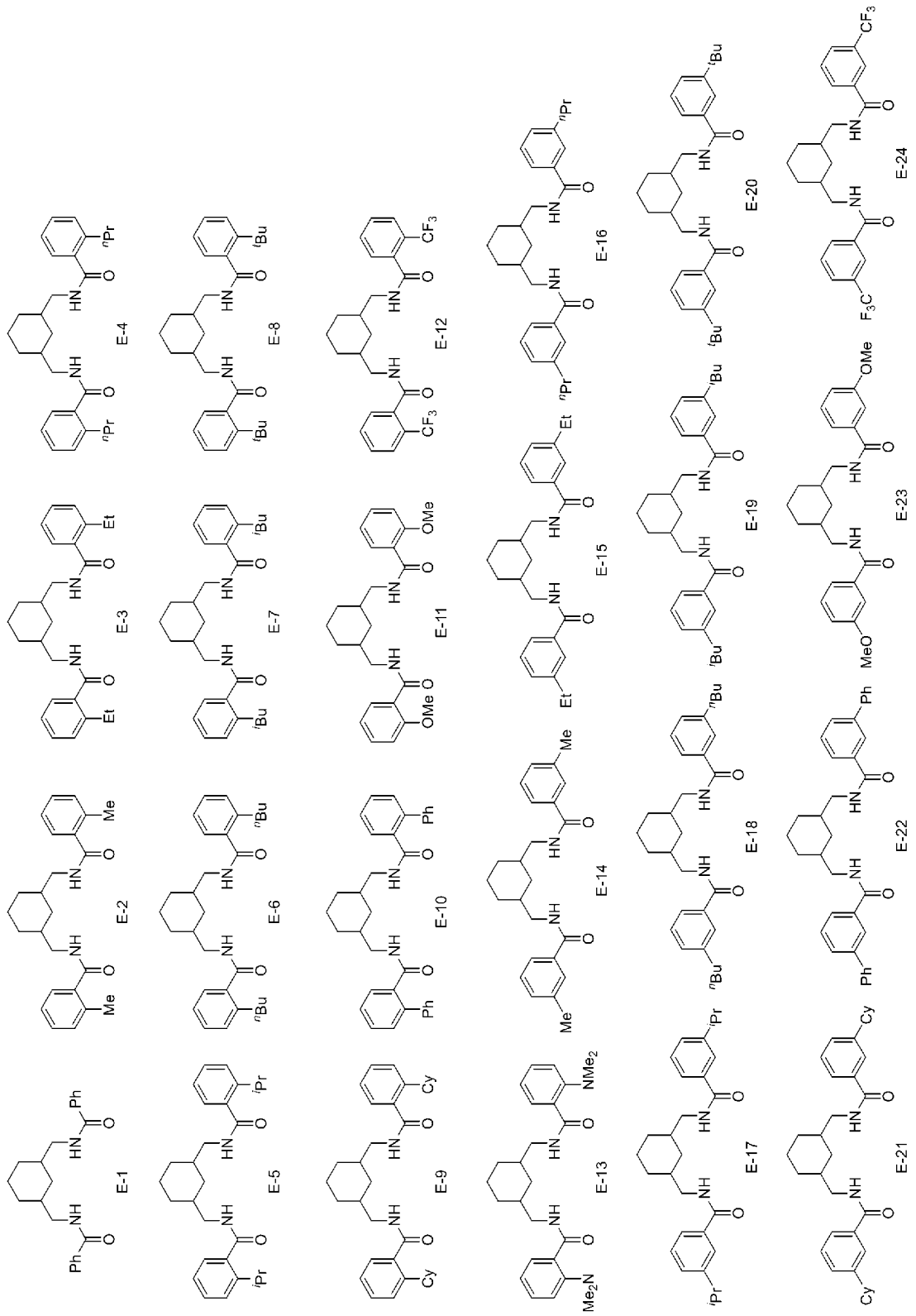
[0066]

[化17]



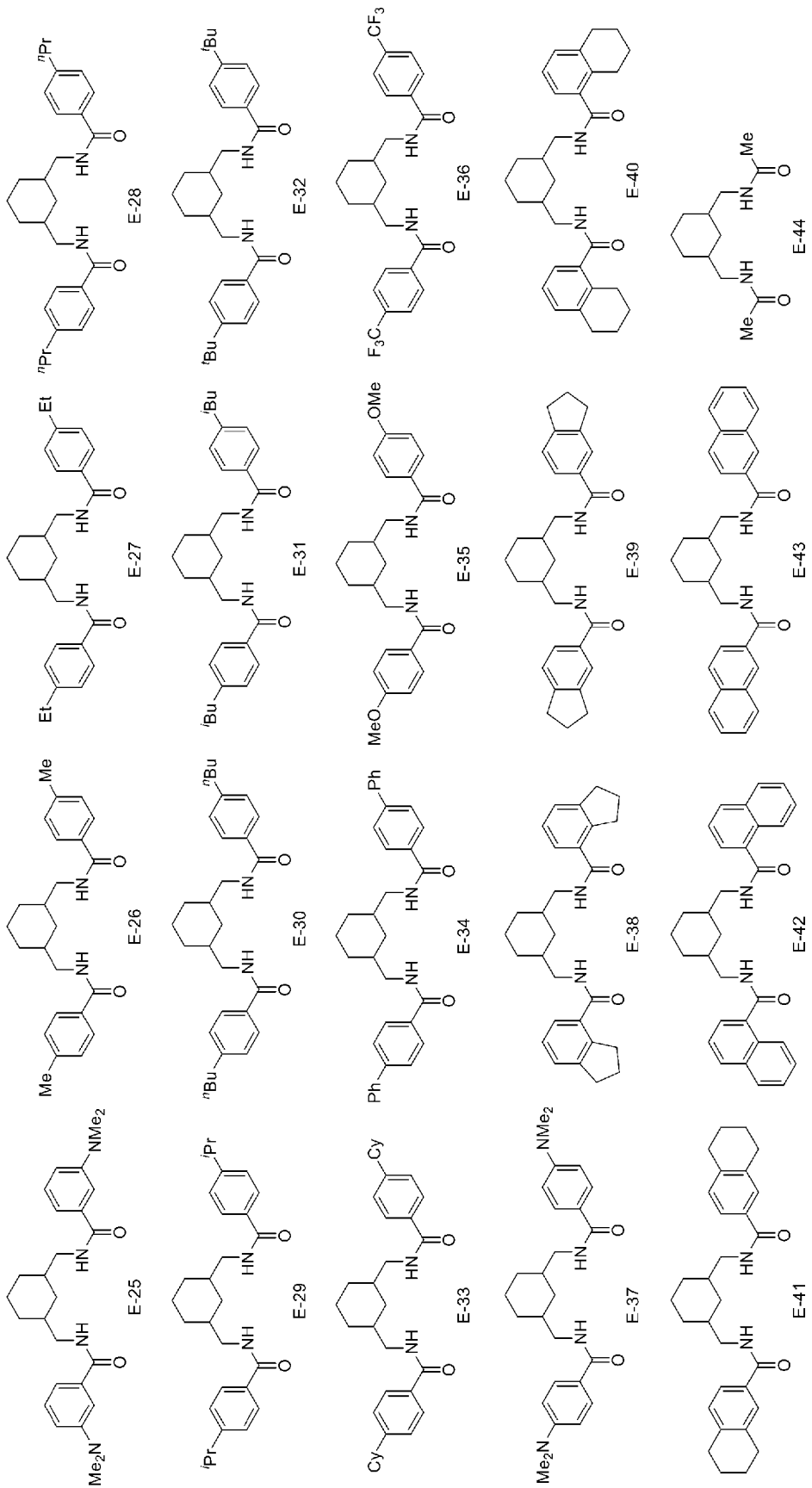
[0067]

[化18]

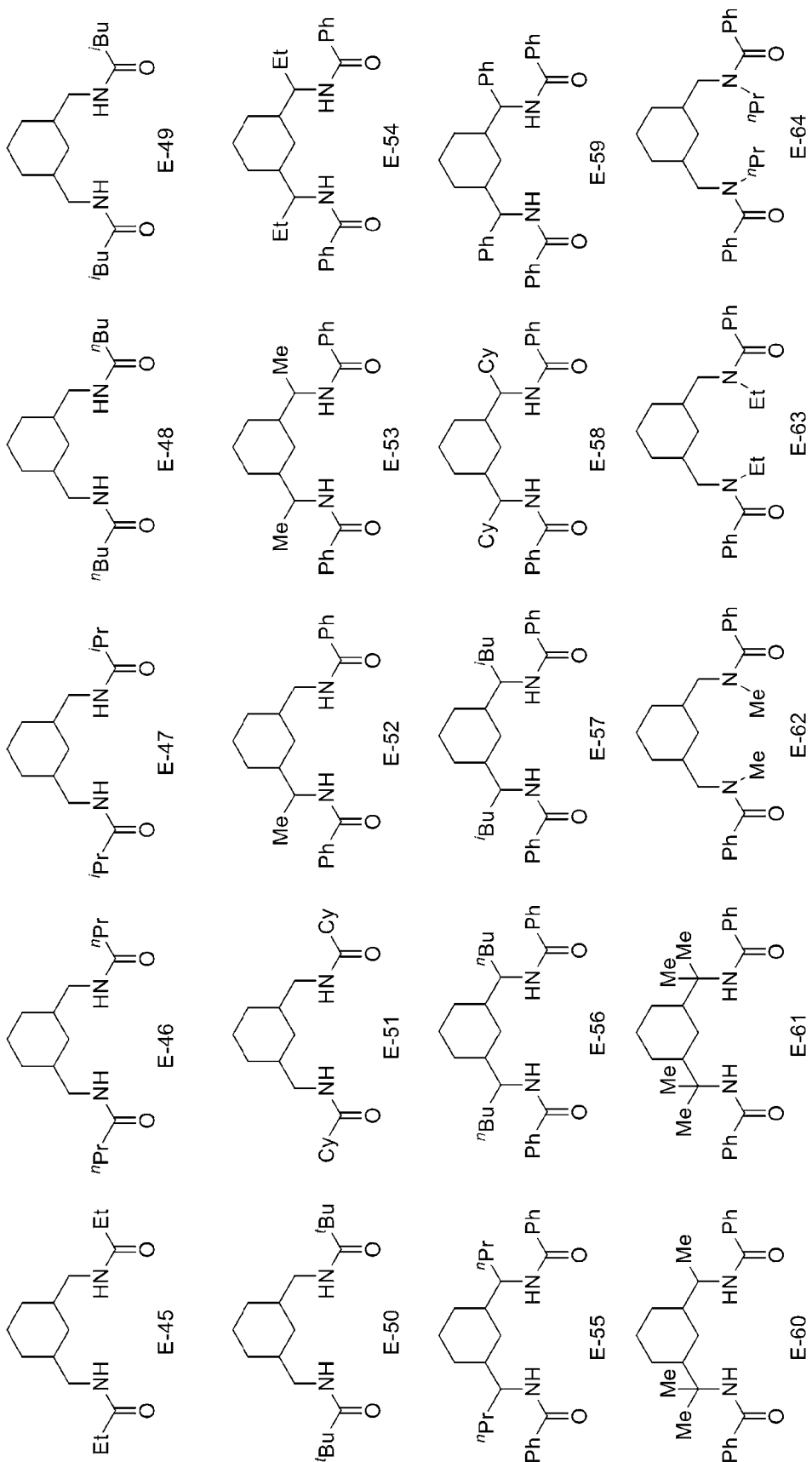


[0068]

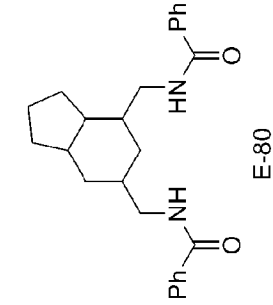
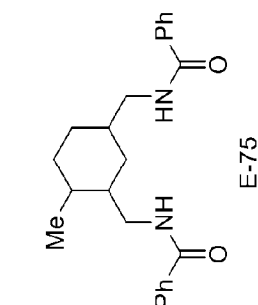
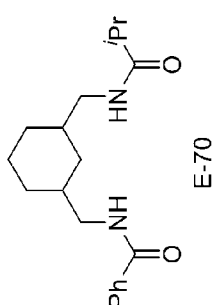
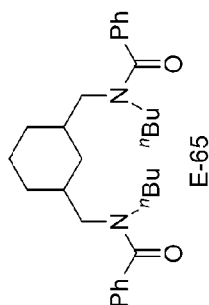
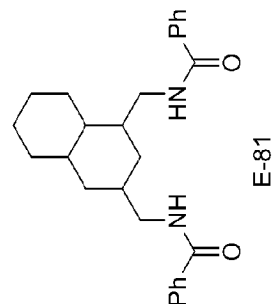
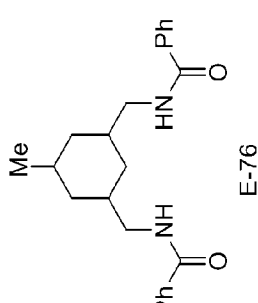
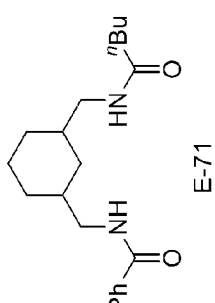
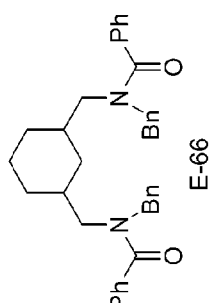
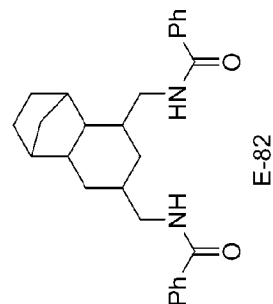
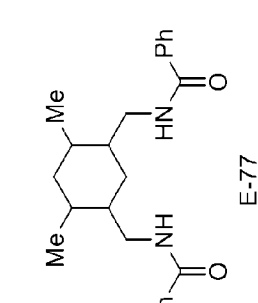
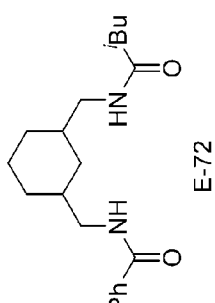
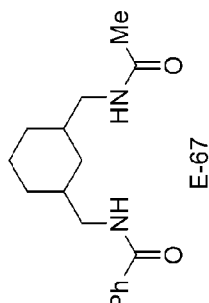
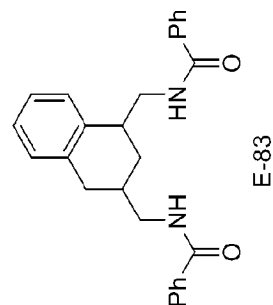
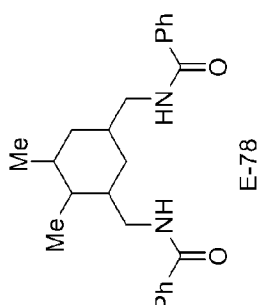
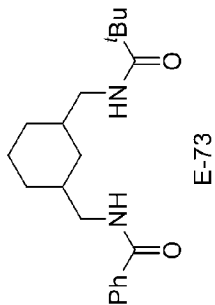
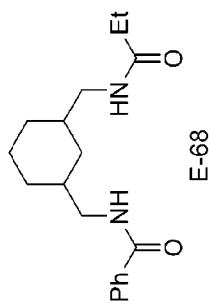
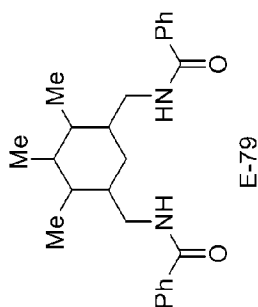
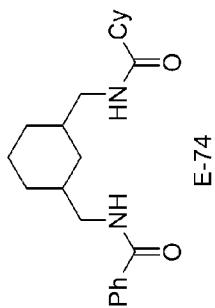
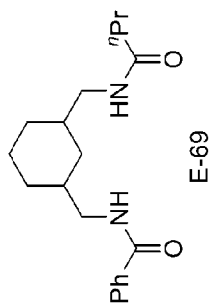
[化19]



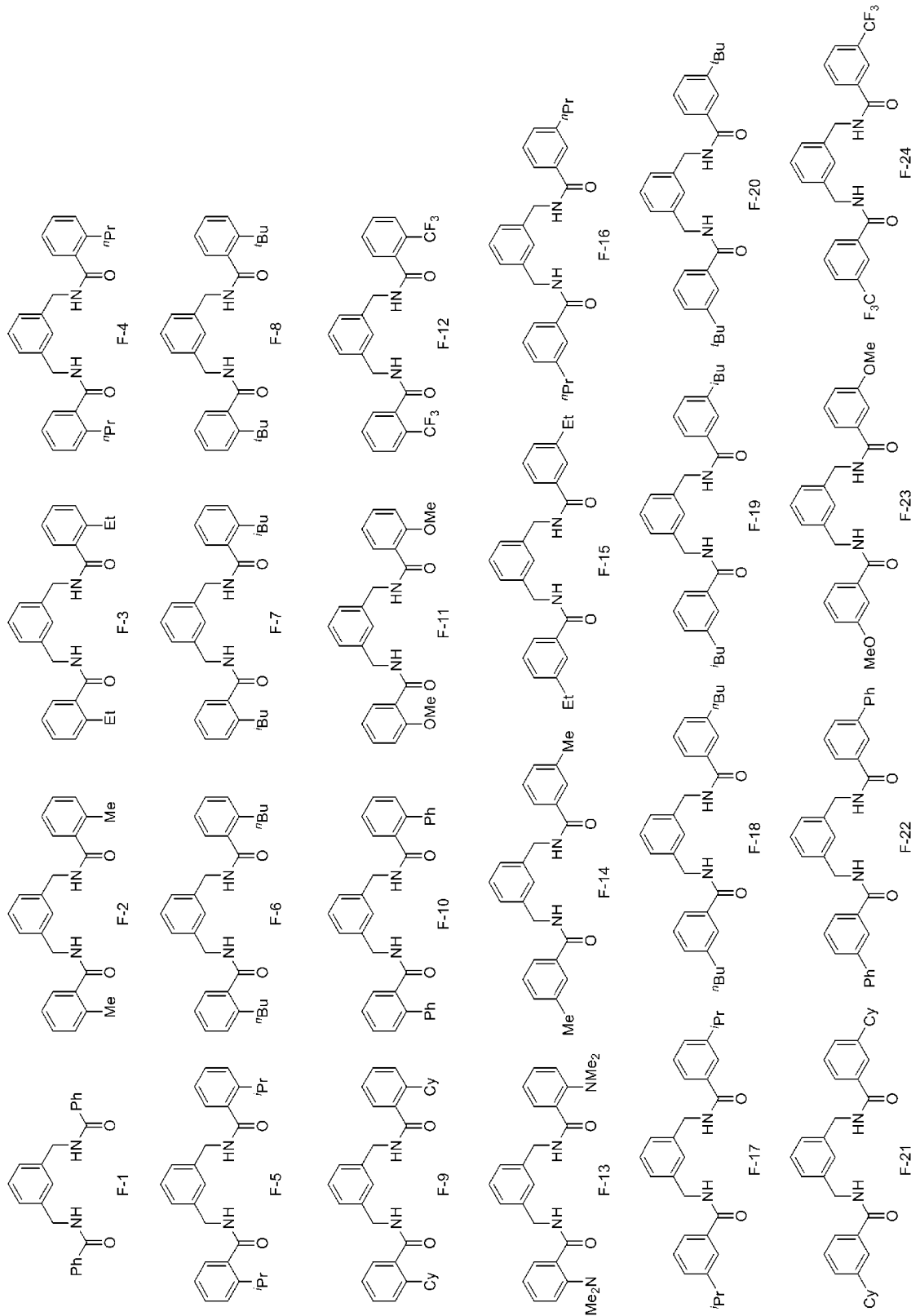
[0069] [化20]



[0070] [化21]

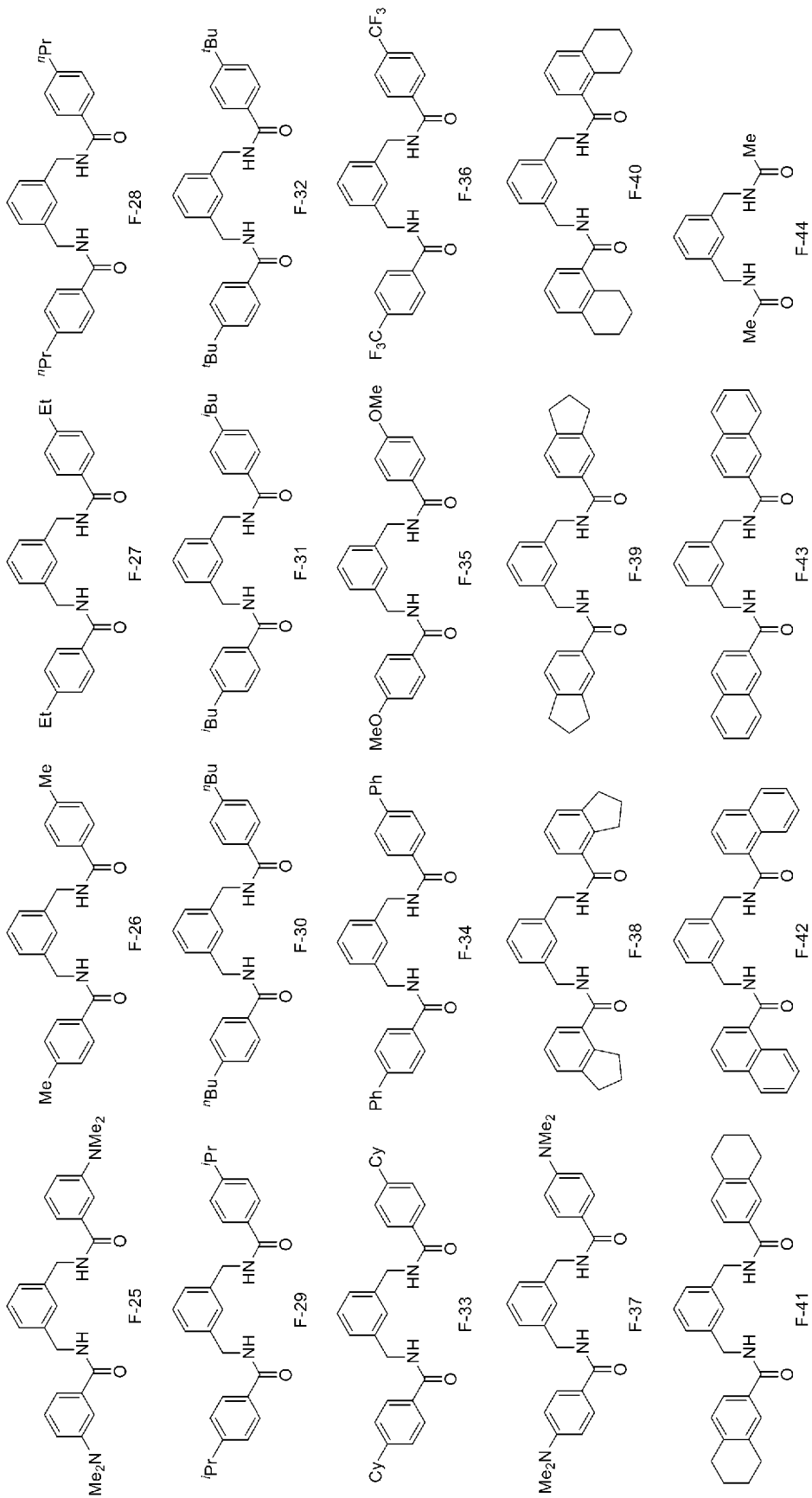


[0071] [化22]

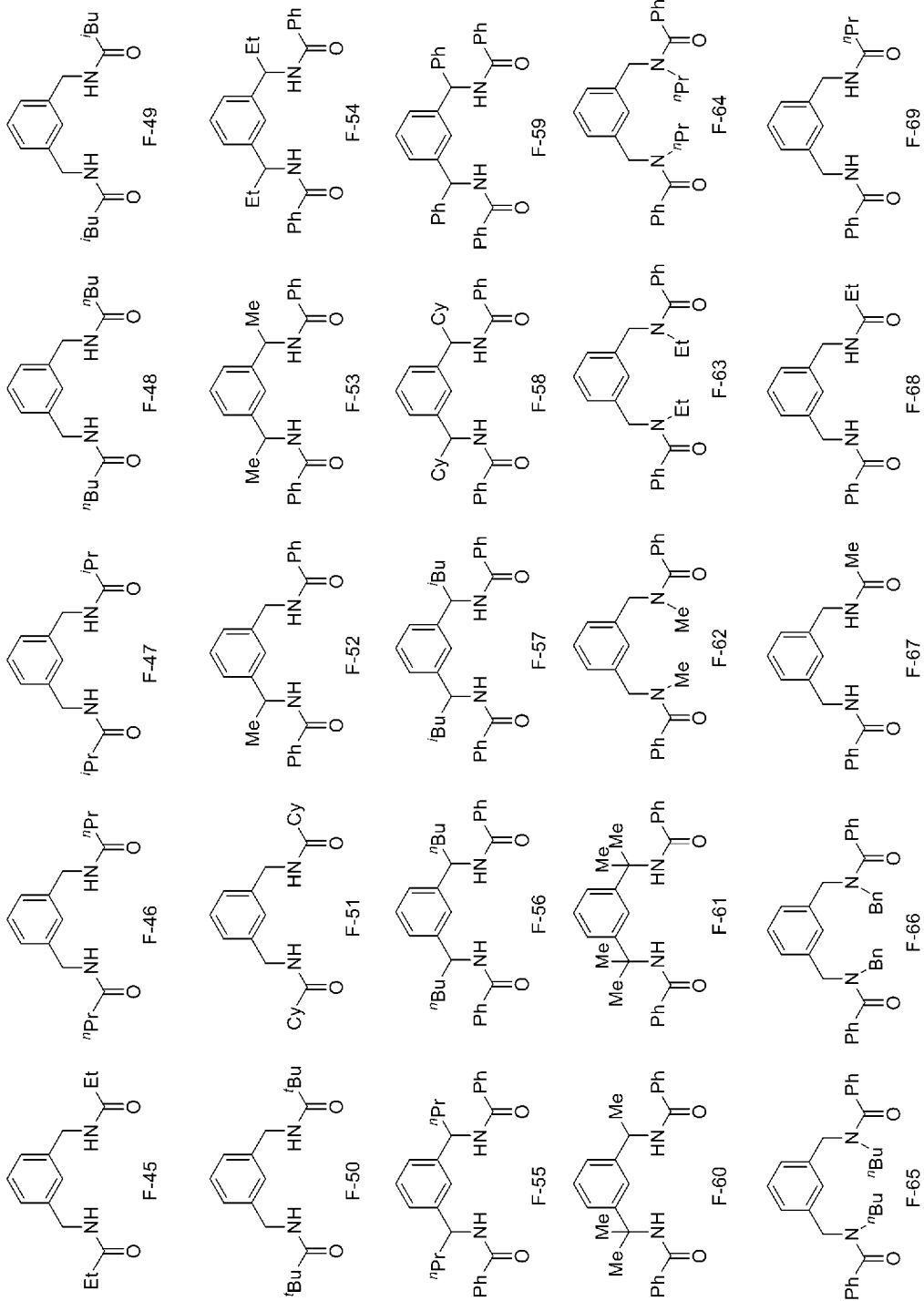


[0072]

[化23]

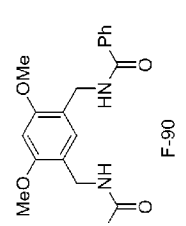
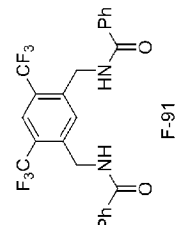
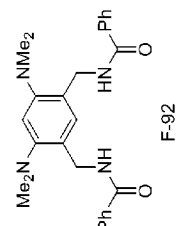
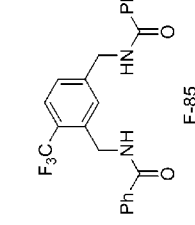
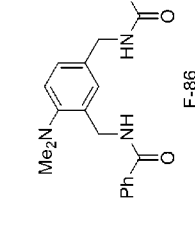
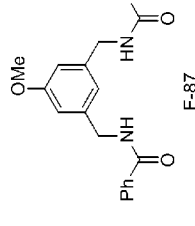
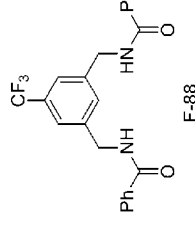
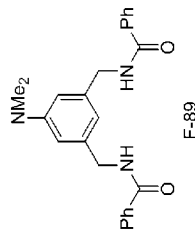
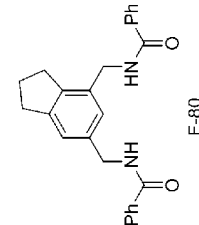
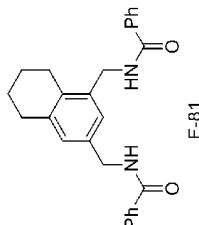
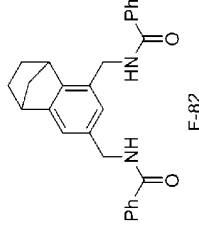
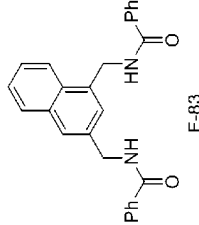
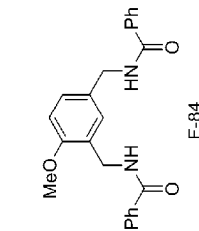
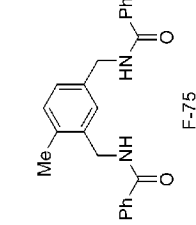
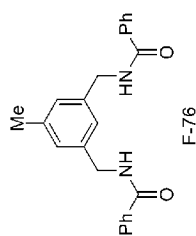
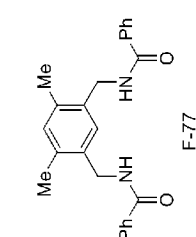
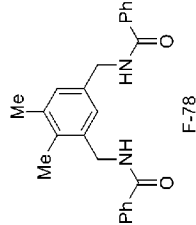
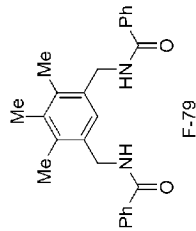
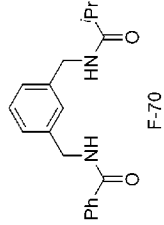
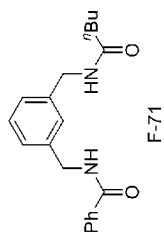
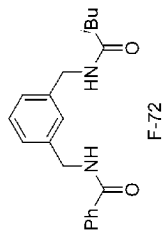
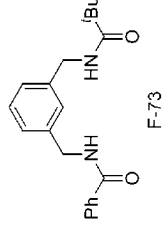
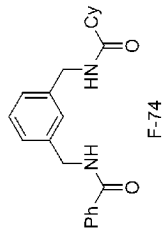


[0073] [化24]



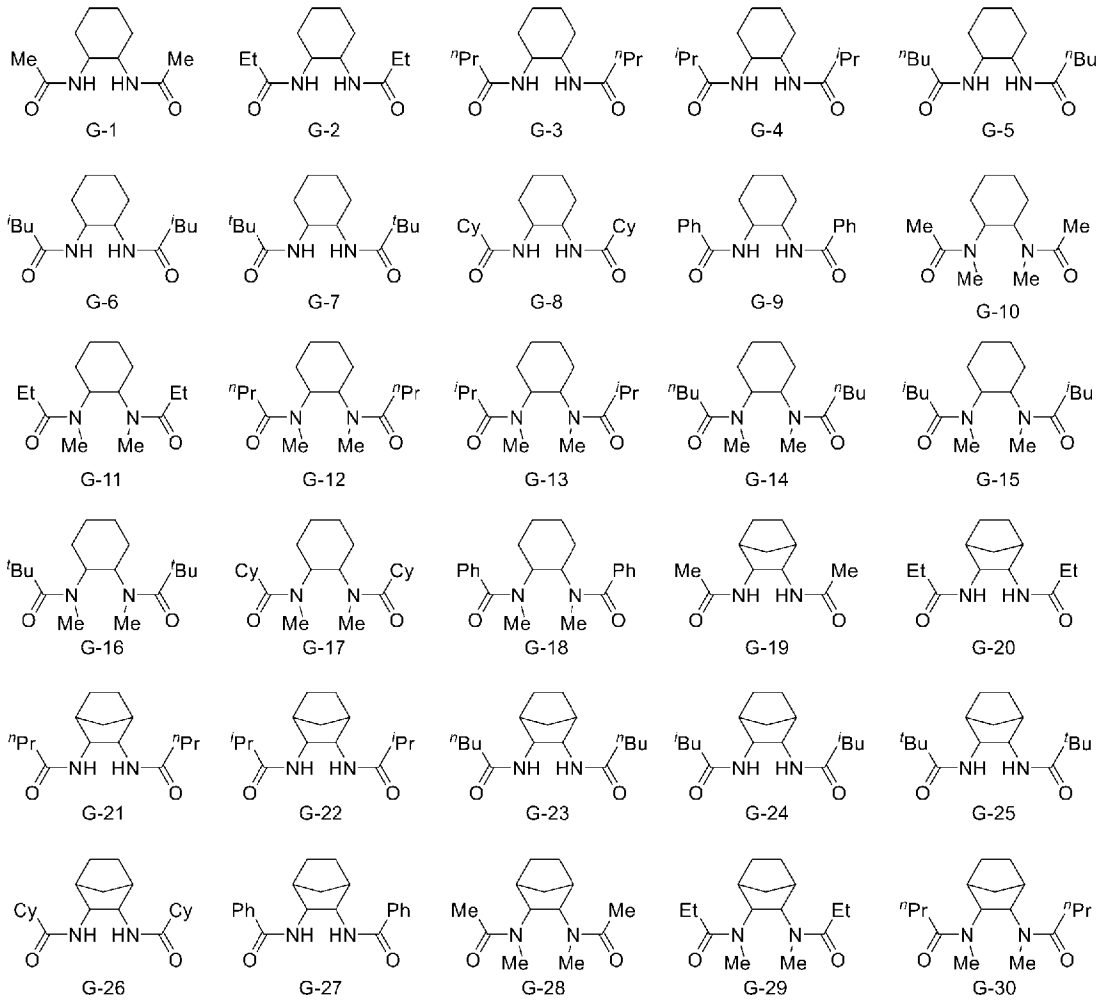
[0074]

[化25]



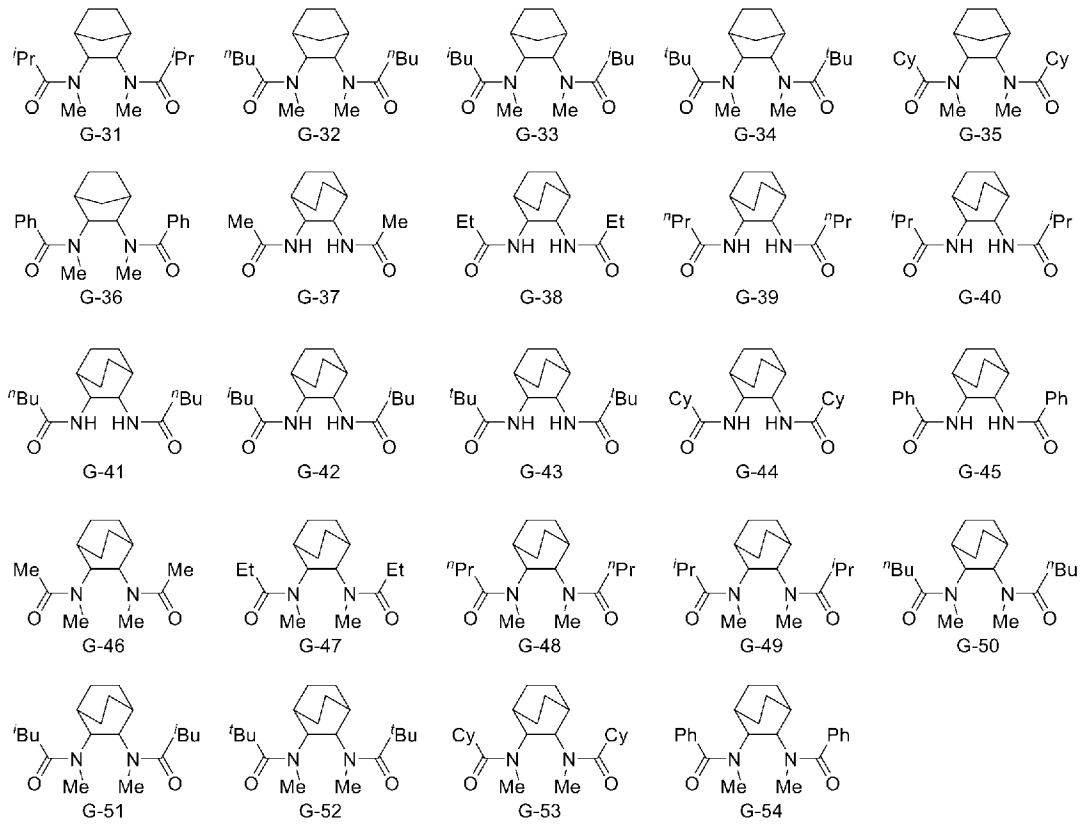
[0075]

[化26]



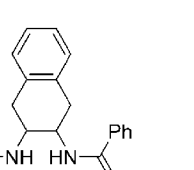
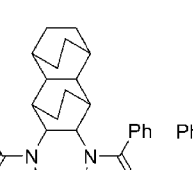
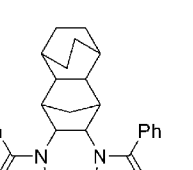
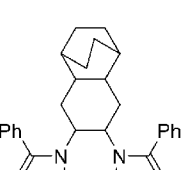
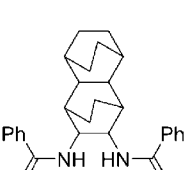
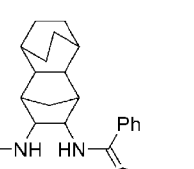
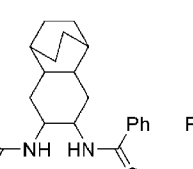
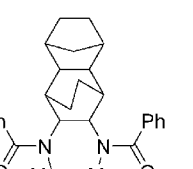
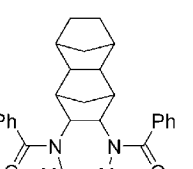
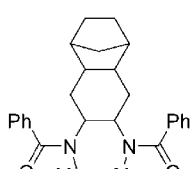
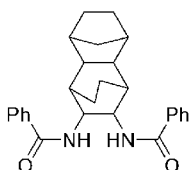
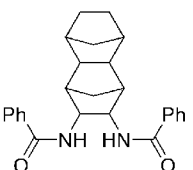
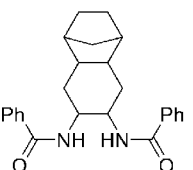
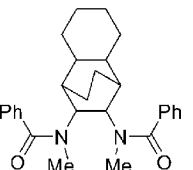
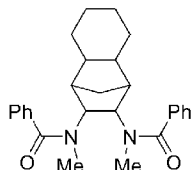
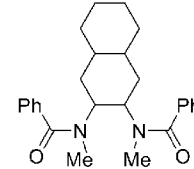
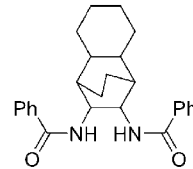
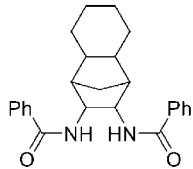
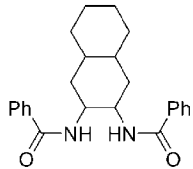
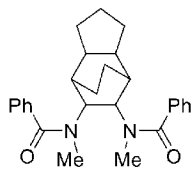
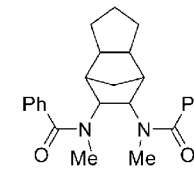
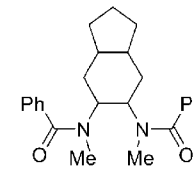
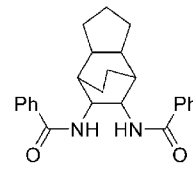
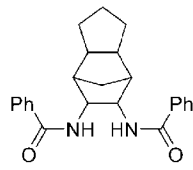
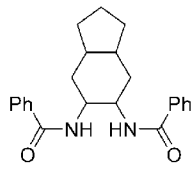
[0076]

[化27]



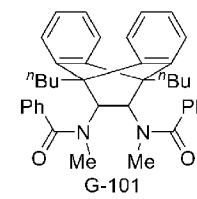
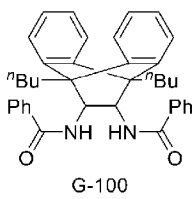
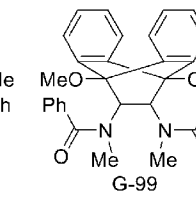
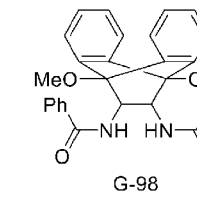
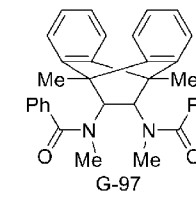
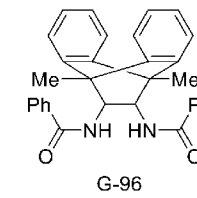
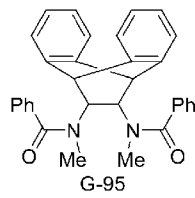
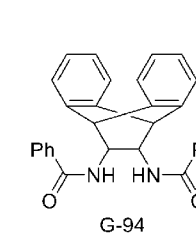
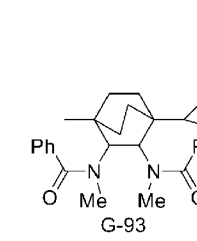
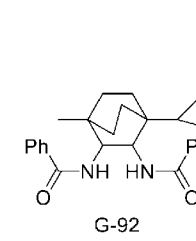
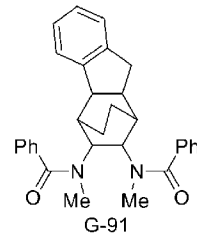
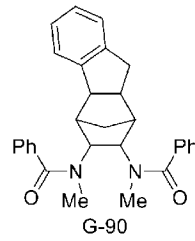
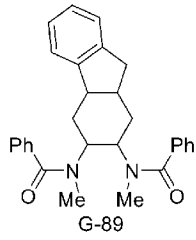
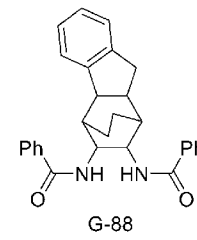
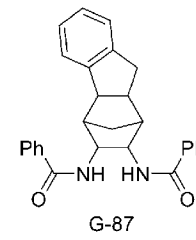
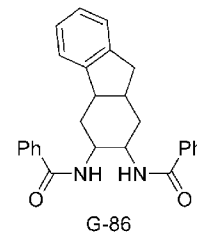
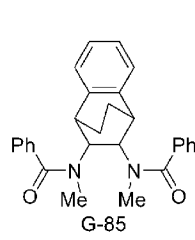
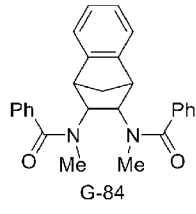
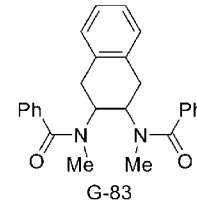
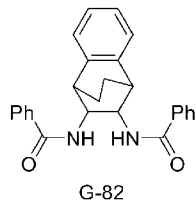
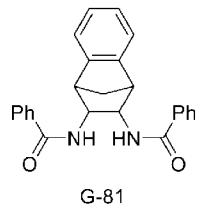
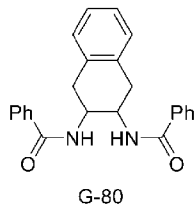
[0077]

[化28]



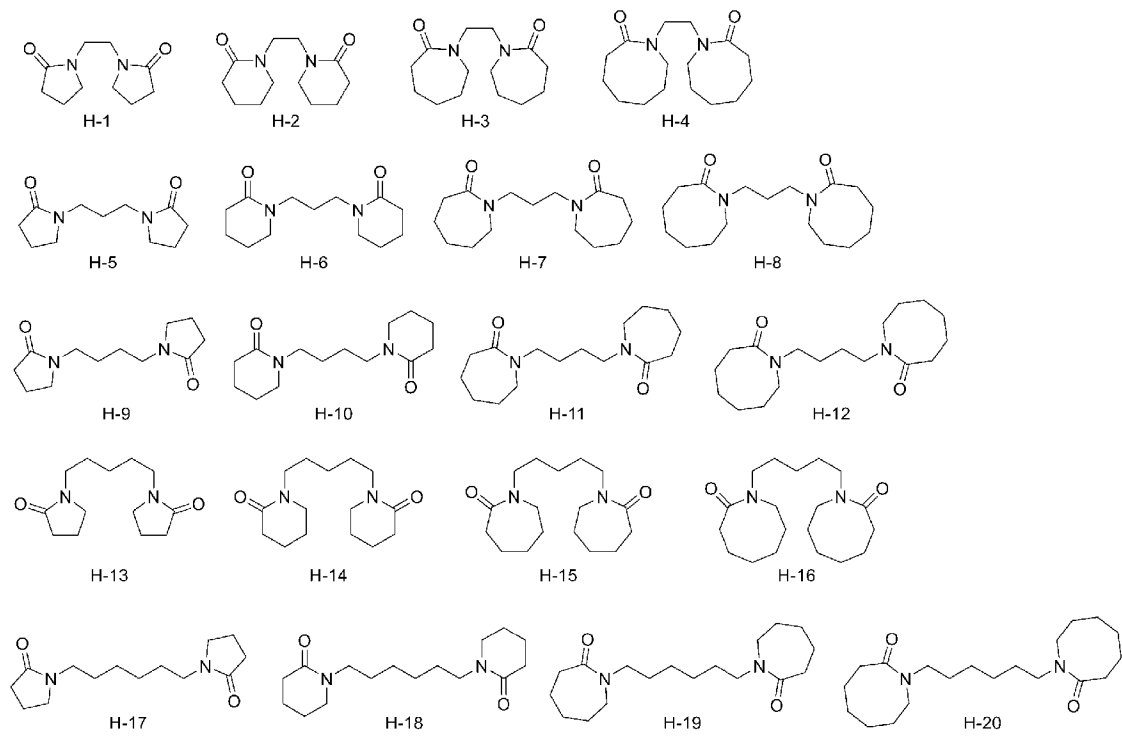
[0078]

[化29]



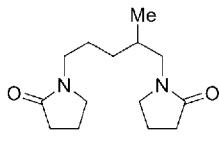
[0079]

[化30]

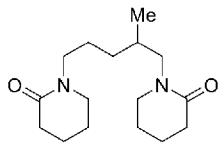


[0080]

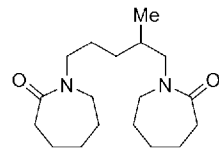
## [化31]



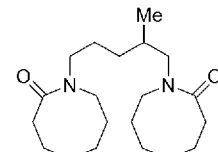
H-21



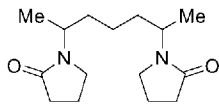
H-22



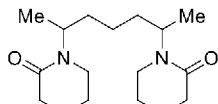
H-23



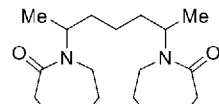
H-24



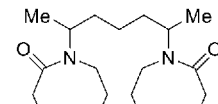
H-25



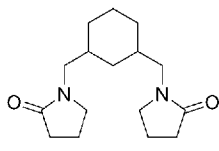
H-26



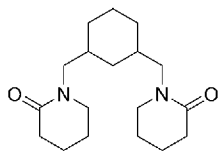
H-27



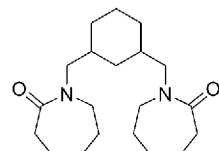
H-28



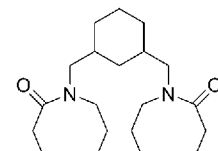
H-29



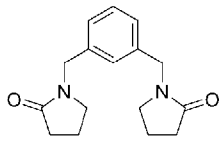
H-30



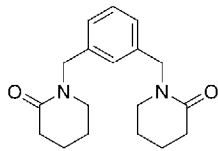
H-31



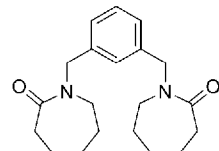
H-32



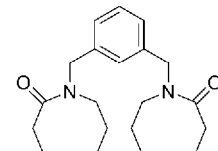
H-33



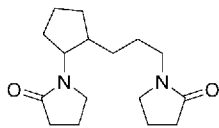
H-34



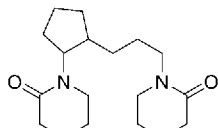
H-35



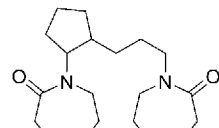
H-36



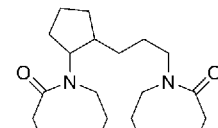
H-37



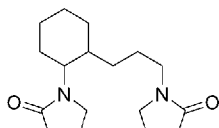
H-38



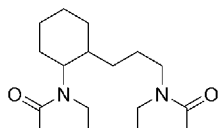
H-39



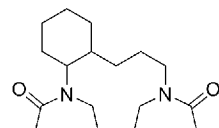
H-40



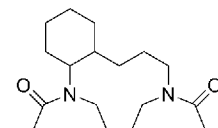
H-41



H-42



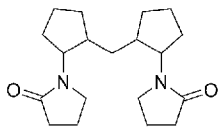
H-43



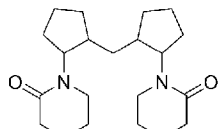
H-44

[0081]

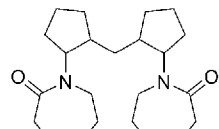
## [化32]



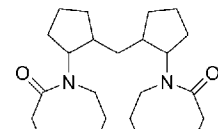
H-45



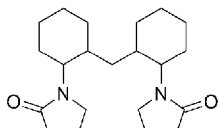
H-46



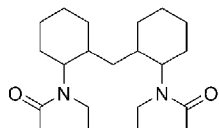
H-47



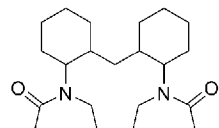
H-48



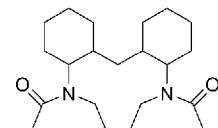
H-49



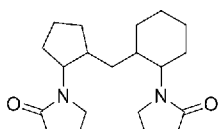
H-50



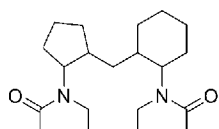
H-51



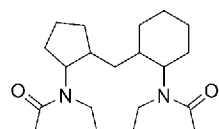
H-52



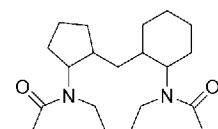
H-53



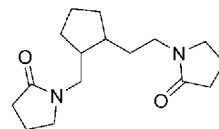
H-54



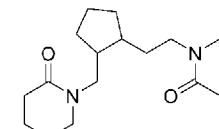
H-55



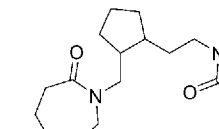
H-56



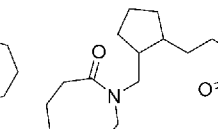
H-57



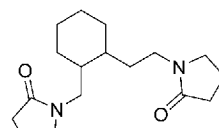
H-58



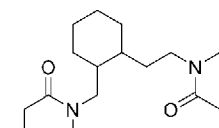
H-59



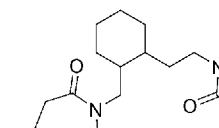
H-60



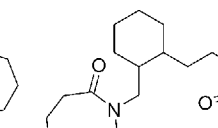
H-61



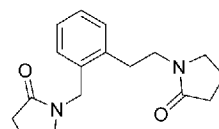
H-62



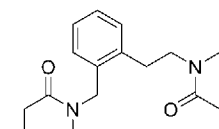
H-63



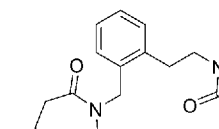
H-64



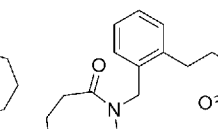
H-65



H-66



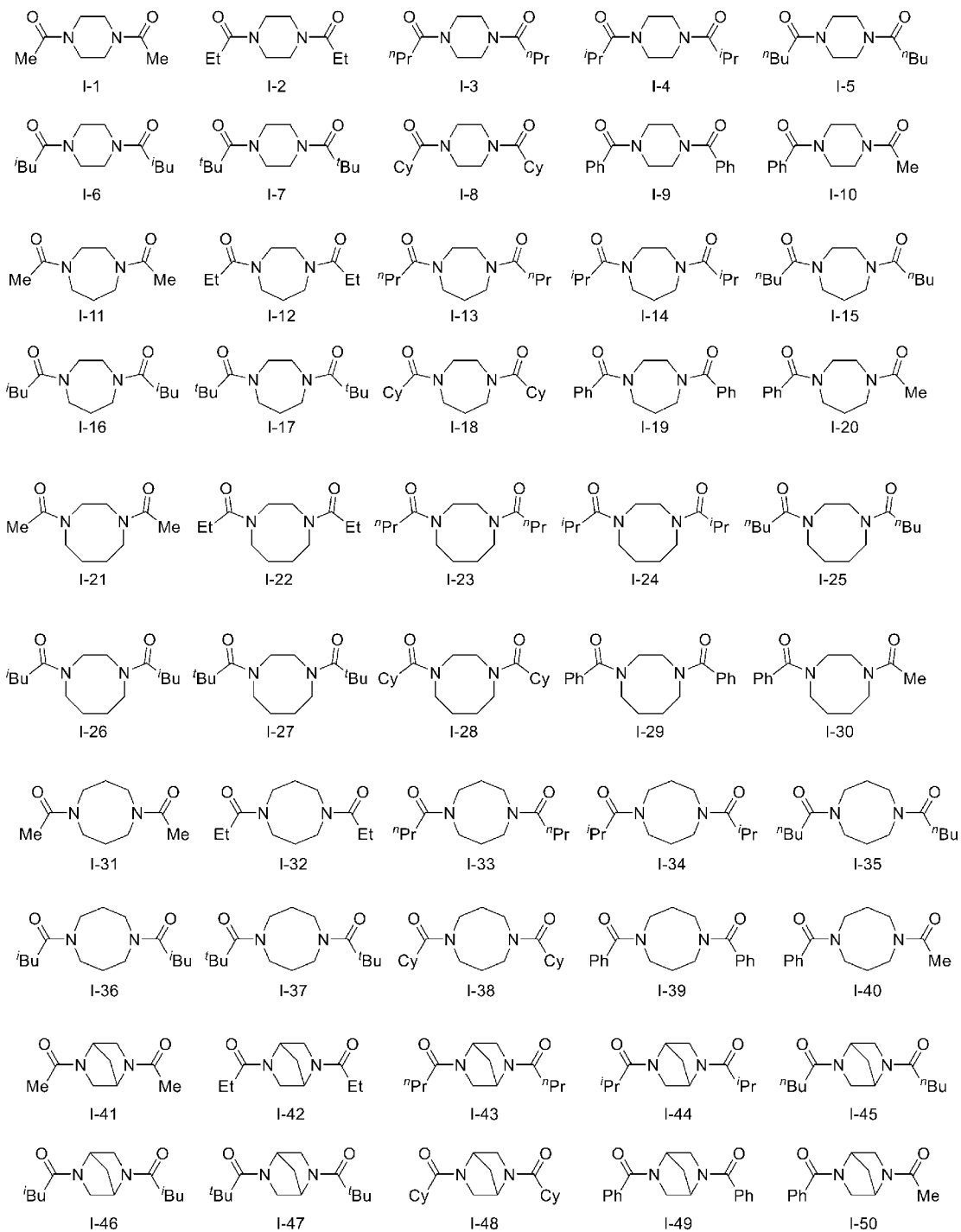
H-67



H-68

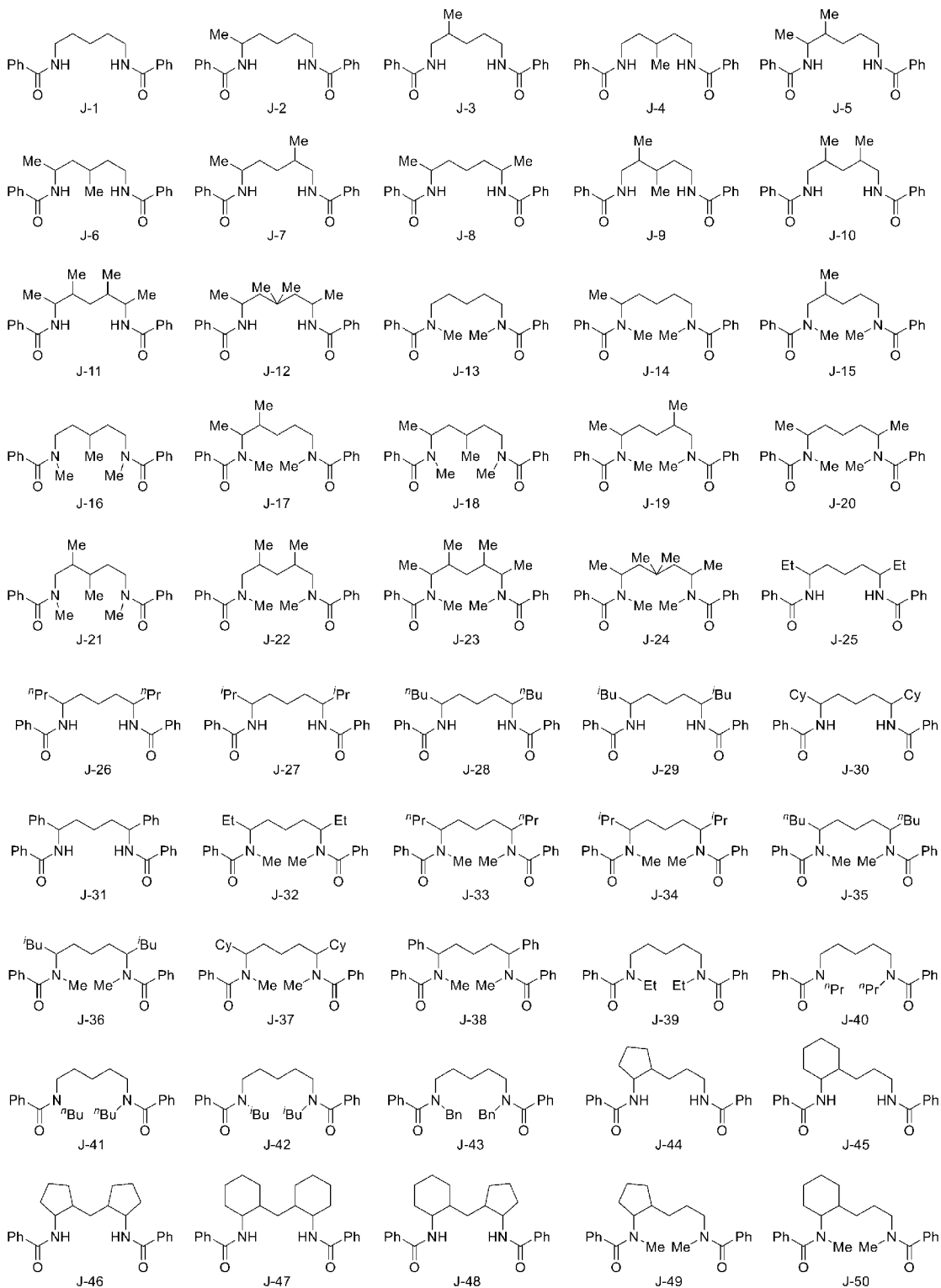
[0082]

## [化33]



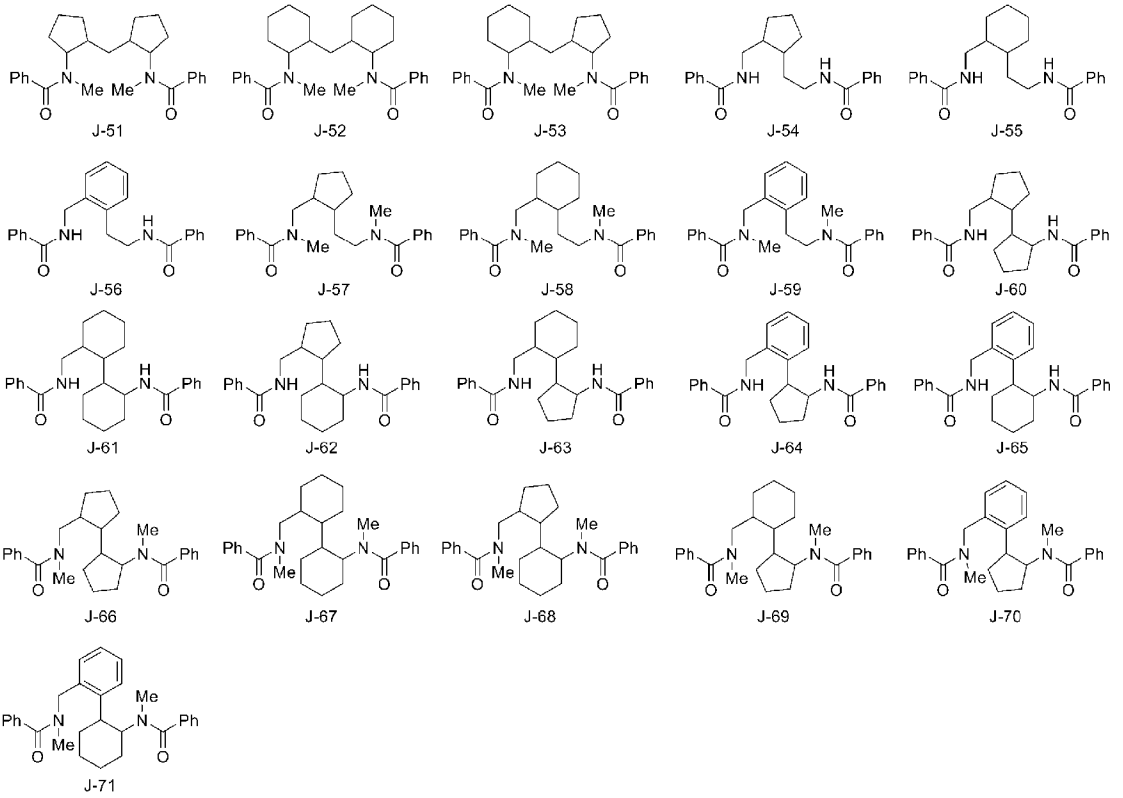
[0083]

[化34]



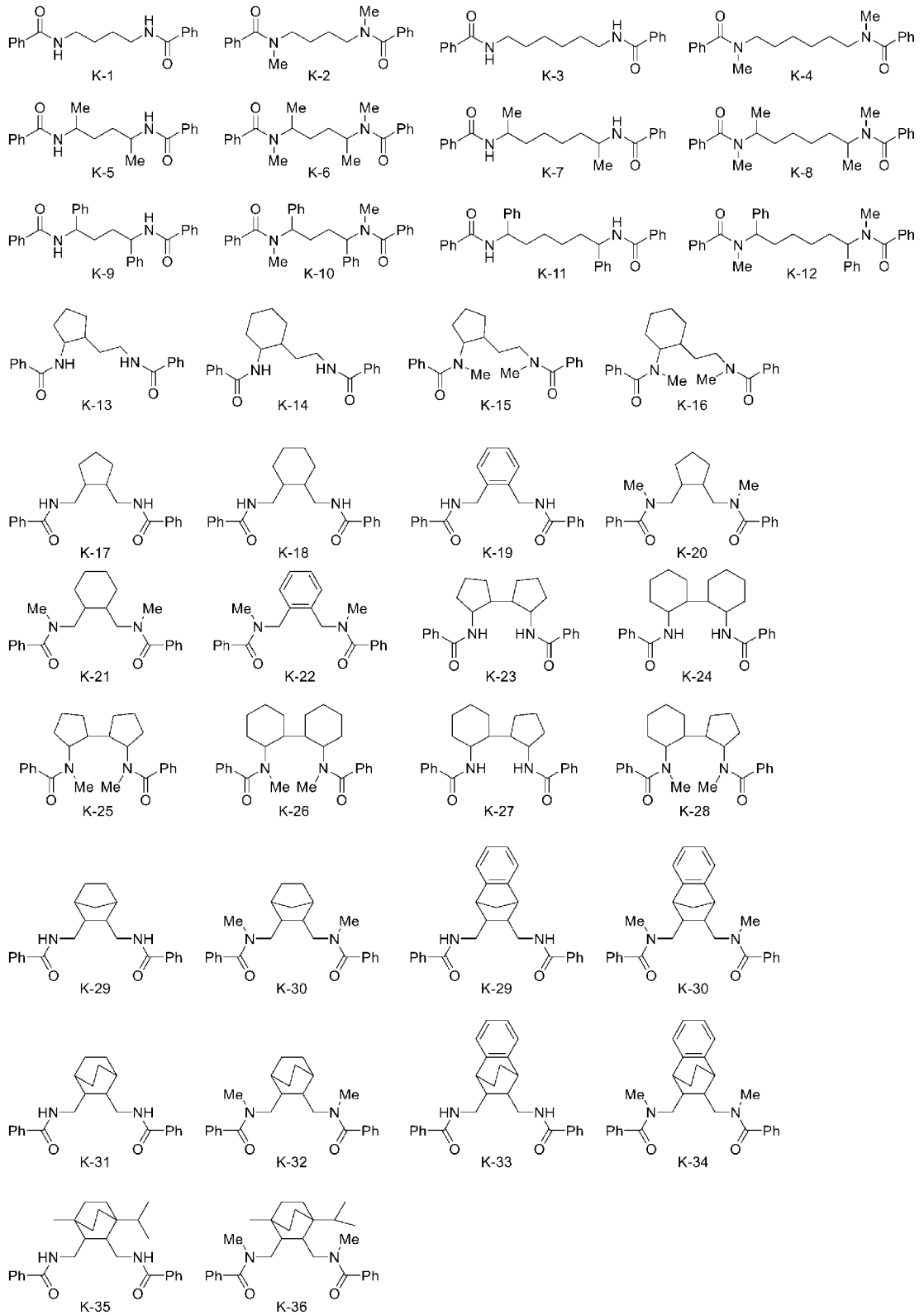
[0084]

[化35]



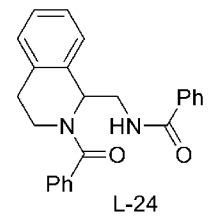
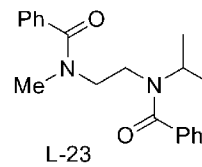
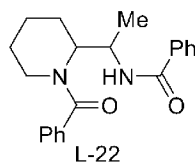
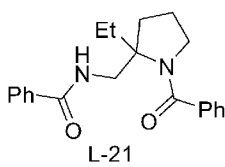
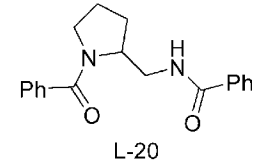
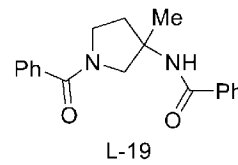
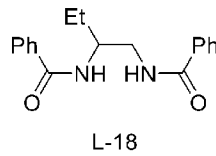
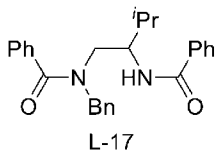
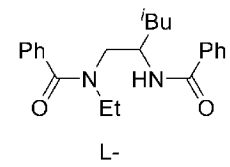
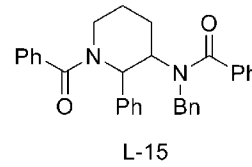
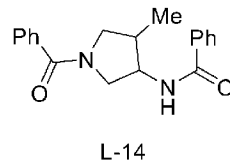
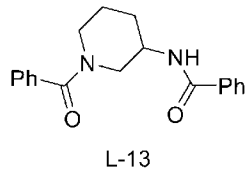
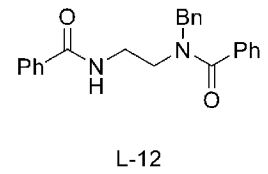
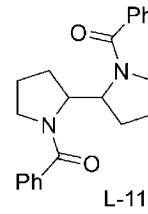
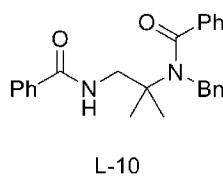
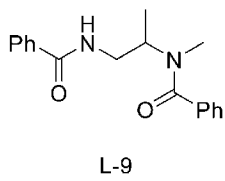
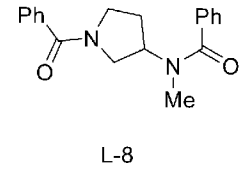
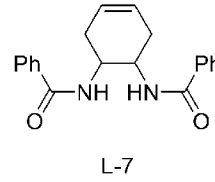
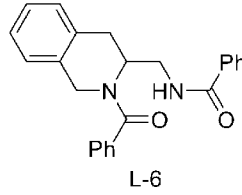
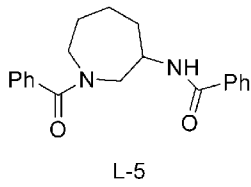
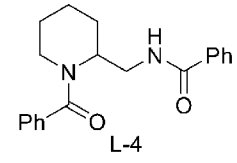
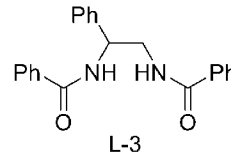
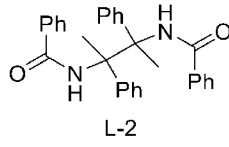
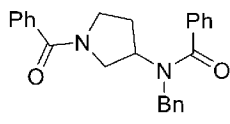
[0085]

## [化36]



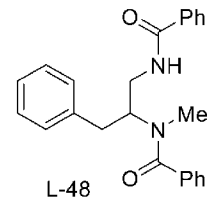
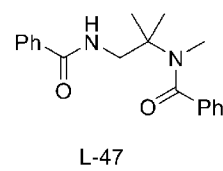
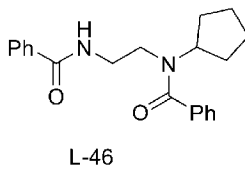
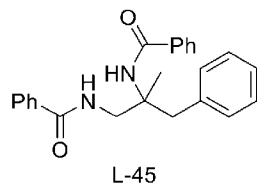
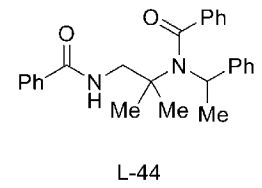
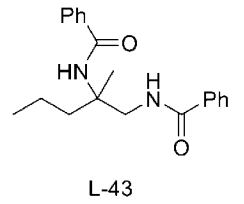
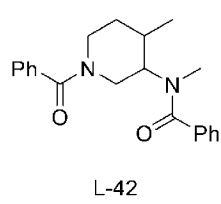
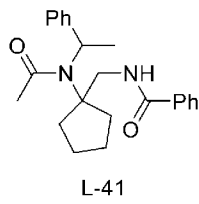
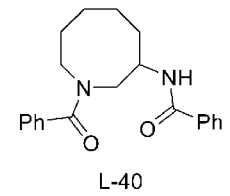
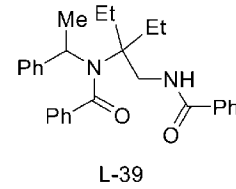
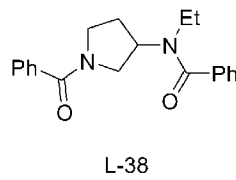
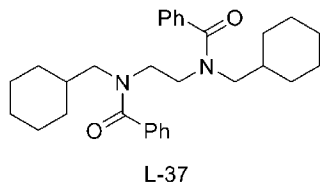
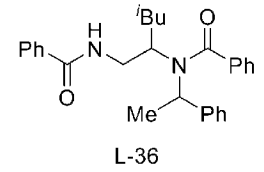
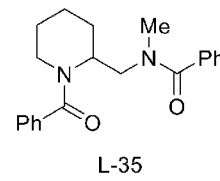
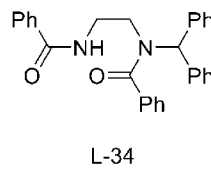
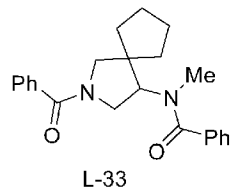
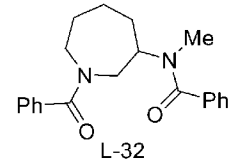
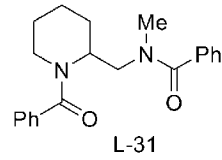
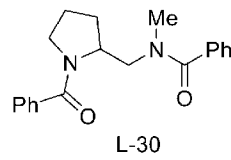
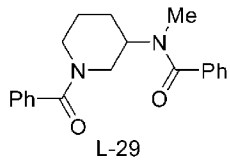
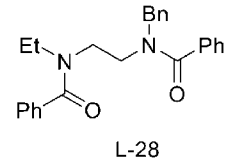
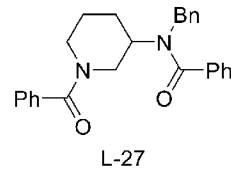
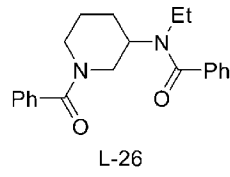
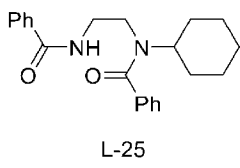
[0086]

[化37]



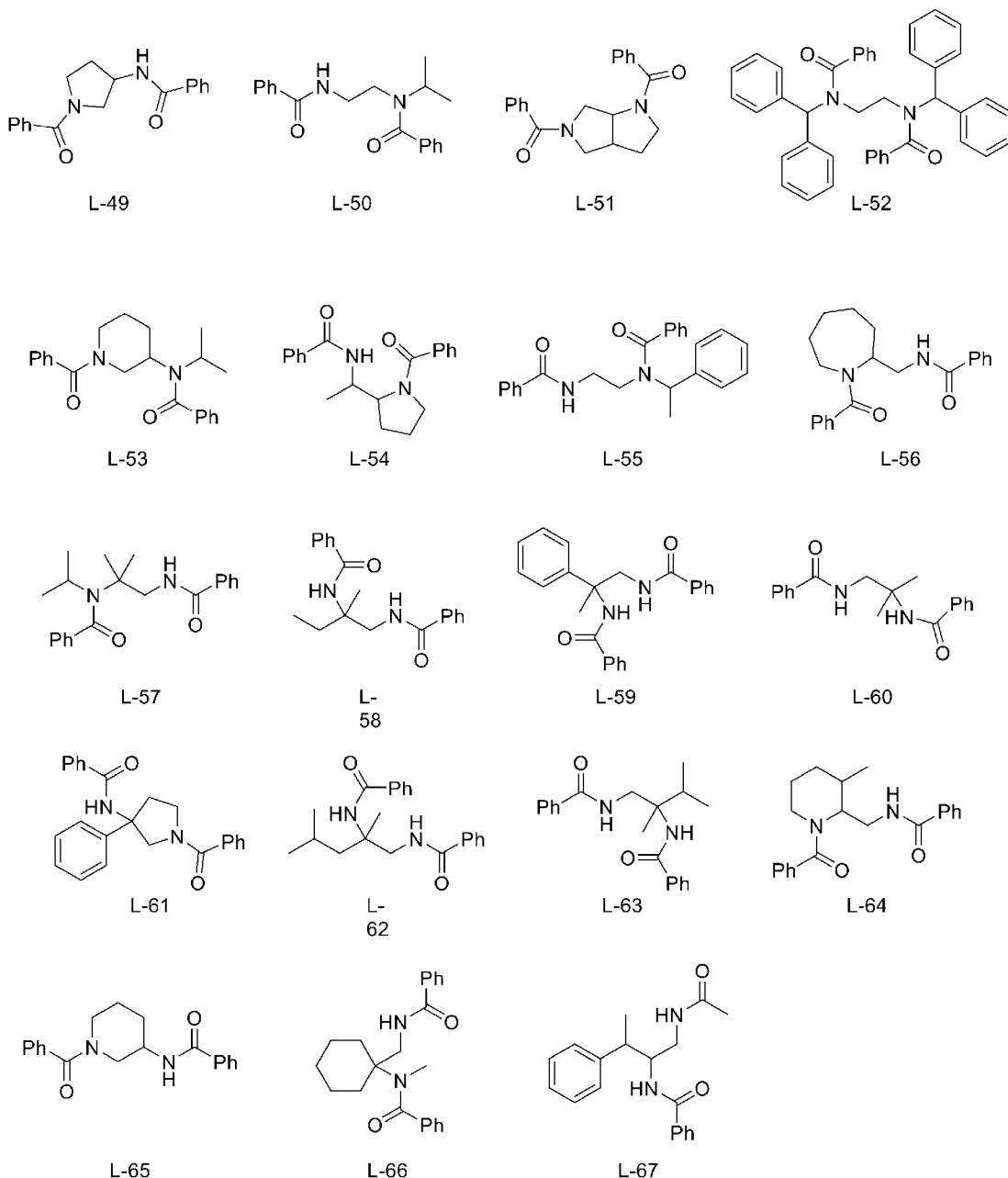
[0087]

[化38]



[0088]

## [化39]



[0089] なお、上記の構造式の中でメチル基は「Me」、エチル基は「Et」、ブチル基は「Bu」、フェニル基は「Ph」と表示している。また、「i」は「iso」、「t」は「tertiary」を示している。

[0090] 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、これらのアミド化合物と後述する触媒成分 (b) や触媒成分 (c) と組み合わせ用いてもよい。

- [0091] また、アミド化合物は、固体状チタン触媒成分（1）を調製する過程で形成されてもよい。
- [0092] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、分子量分布が広く、融点や融解熱の高い重合体を高活性で得やすい傾向がある。この理由は現時点で不明であるが、本発明者らは、前記した内容も含め、本発明のアミド化合物のアミド部位は、比較的固体状チタン触媒成分のチタンやマグネシウムと強固に配位し易い傾向がある一方で、特に式（1）の構造式のアミド基の窒素と結合するC<sup>1</sup>炭素、C<sup>2</sup>炭素周辺を中心とする剛直性と言う観点で、本発明のアミド化合物は緩めの構造であると考えられるので、限定された範囲での動きのある立体配座を取るため、立体規則性が高く、且つ、分子量分布の広い（高分子量側に広がりがある）オレフィン重合体を与え易いのではないかと考えている。その際、特に高分子量側の重合体の立体規則性が高いので、分子量の割には結晶化し易く、造核剤効果も発現するので、融点や融解熱の高い重合体を得られ易いのであろうと推察している。
- [0093] 本発明の方法で得られるオレフィン重合体は、ある程度の広がりのある立体配座を取り得る触媒を用いて得られる重合体なので、低分子量側にも広がりがある重合体となり得る。この為、デカンの様な炭化水素溶媒に溶解する成分が多くなる場合がある。この様な溶解する成分は、通常、オレフィン重合体の結晶構造を弱めることが懸念されるが、本発明のオレフィン重合体の融解熱は高い傾向がある。これは恐らく前記の高分子量成分の造核剤効果が優先するためであろう。
- [0094] 本発明の固体状チタン触媒成分（1）の調製には、上記のアミド化合物の他、マグネシウム化合物およびチタン化合物が用いられる。
- [0095] <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。

[0096] 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。

[0097] 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とを接触させて得られるものであってもよい。

[0098] <チタン化合物>

チタン化合物としては、たとえば一般式；

$Ti(O R')_g X_{4-g}$  ( $R'$  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；

$Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(O-is0-C_4H_9)Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン；

$Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン；

$Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化アルコキシチタン；

$Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-2-$   
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  
ができる。

[0099] 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て用いてもよい。

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、たとえば特許文献1や特許文献2などに詳細に記載されている化合物も挙げるこ  
ができる。

[0100] <固体状チタン触媒成分(1)の調製方法>

本発明で用いられる固体状チタン触媒成分(1)の調製には、上述したアミド化合物を使用する他は、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  
ができる。

[0101] (P-1) マグネシウム化合物および後述する触媒成分(b)からなる固体状付加物と、アミド化合物と、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。

[0102] (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、アミド化合物と、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。

[0103] (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、アミド化合物と、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。

[0104] (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、アミド化合物とを接触させる方法。

[0105] 反応温度は、好ましくは $-30^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 、より好ましくは $-25^{\circ}C \sim 130^{\circ}C$ 、更に好ましくは $-25 \sim 120^{\circ}C$ の範囲である。

[0106] また、上記の固体状チタン触媒成分の製造には、必要に応じて公知の媒体の存在下に行うこともできる。上記の媒体としては、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。

[0107] 上記の範囲で反応を行うと、広い分子量分布の重合体を得られる効果と、活性や得られる重合体の立体規則性をより高いレベルで両立することができる。

[0108] <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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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、プロパノール、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。

[0113] 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。

[0114] 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2.0モル以上、より好ましくは2.2モル以上、さらに好ましくは2.6モル以上、特に好ましくは2.7モル以上であり、好ましくは5モル以下の範囲である。

[0115] <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(1)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

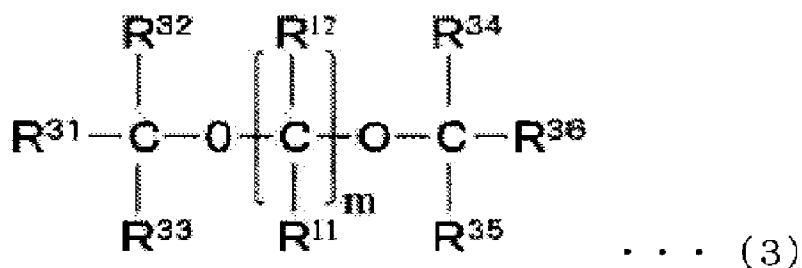
明の固体状チタン触媒成分（1）が触媒成分（c）を含んでいると活性や立体規則性を高めたり、分子量分布をより広げることができる場合がある。

[0116] この触媒成分（c）としては、従来の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。

[0117] 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その他、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。

[0118] 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。

[0119] [化40]



[0120] 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、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{36}$ は、それぞれ、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。

[0121] mが2以上である場合、複数個存在する $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{12}$ は、それぞれ同じであっても異なってもよい。任意の $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{36}$ 、好ましくは $\text{R}^{11}$ お

よびR<sup>12</sup>は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよい。

[0122] この様な化合物の具体例としては、

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-シクロヘキセニル、2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセニル、2-

シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセニル、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセニル、2-イソブチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセニル、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセニル、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセニル、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシ4-シクロヘキセニル等のジアルコキシシクロアルカン類などを例示することができる。

[0123] 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。

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。

[0124] 上記の様なアミド化合物、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。

[0125] 本発明のアミド化合物は、電子供与体によってさらに分子量分布を制御できる効果があることをも示していると考えられる。

[0126] 本発明で用いられる固体状チタン触媒成分(1)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、

アミド化合物/チタン(モル比)(すなわち、アミド化合物のモル数/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) が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) が0~100、好ましくは0~10であることが望ましい。

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。

[0127] また、前述したアミド化合物以外に含まれてもよい成分、たとえば触媒成分 (b)、触媒成分 (c) の含有量は、好ましくはアミド化合物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。

[0128] 固体状チタン触媒成分 (I) のより詳細な調製条件として、アミド化合物を使用する以外は、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。

[0129] [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。

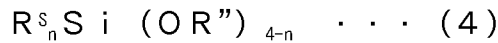
[0130] <有機金属化合物触媒成分 (II)>

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。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ができる。

[0131] <電子供与体 (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、必要に応じて電子供与体 (III) を含んでもよい。

電子供与体（I I I）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（4）中、 $R^s$ および $R^m$ は炭化水素基であり、 $n$ は $0 < n < 4$ の整数である。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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。



[0135] 式（5）中、 $R^a$ は、炭素数1～6の炭化水素基であり、 $R^a$ 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、

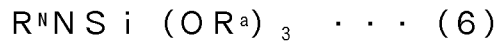
エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの中でもエチル基が特に好ましい。

[0136] 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、 $R^b$ 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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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。



[0140] 式(6)中、 $R^N N$ 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。

[0141] 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。

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。

[0142] また、電子供与体(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。

[0143] 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。

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用いることもできる。

[0144] 上記のような電子供与体(III)を併用すると、特に立体規則性や分子量の高低を調節できることが多い。具体的には、有機金属化合物触媒成分に対する電子供与体(III)の使用割合を高くすれば、立体規則性の高い重合体を得られ易く、また分子量の高い重合体を得られ易い傾向が有る。一方、前記

の電子供与体（III）の使用割合を低くすれば、立体規則性が低め（例えば、後述するデカン可溶成分含有率が高め）の重合体を得られ易く、また分子量の低い重合体を得易い傾向が有る。

[0145] 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。

[0146] [オレフィンの重合方法]

本発明に係るオレフィン重合方法は、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。

[0147] 本発明のオレフィン重合方法では、本発明のオレフィン重合用触媒の存在下に $\alpha$ -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 $\alpha$ -オレフィンを予備重合させることにより行われる。

[0148] 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で触媒を用いることができる。

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。

[0149] 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。

[0150] 予備重合では、必要に応じて前記電子供与体(111)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(1)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。前記電子供与体(111)の量を調節することで、得られるオレフィン重合体の立体規則性を調節できる場合がある。

[0151] 予備重合は、不活性化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。

[0152] この場合、用いられる不活性化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、メチルシクロヘプタン、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。

[0153] これらの不活性化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、不活性化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。

[0154] 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。

[0155] 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。

[0156] 予備重合の際の温度は、通常約-20～+100℃、好ましくは約-20～+80℃、さらに好ましくは0～+40℃の範囲であることが望ましい。

- [0157] 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。
- [0158] 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3~20の $\alpha$ -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、3-メチル-1-ブテンが好ましい。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、3-メチル-1-ブテンが特に好ましい。
- [0159] これらの $\alpha$ -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。さらに、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、 $\alpha$ -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3~20の $\alpha$ -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。 )。
- [0160] 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。
- [0161] 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。

- [0162] 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。
- [0163] 本発明の重合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(1)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(11)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、より好ましくは10~350モル、更に好ましくは30~350モル、特に好ましくは50~350モルとなるような量で用いられる。前記電子供与体(111)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(11)の金属原子1モルに対して、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。前記の通り、この電子供与体(111)の使用量によって、立体規則性や分子量を調節できる場合がある。
- [0164] 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高い重合体を得られる。
- [0165] 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~10MPa、好ましくは0.20~5MPa)に設定される。本発明の重合方法においては、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。
- [0166] 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。
- 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8

5%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。

[0167] さらに本発明のオレフィン重合方法によれば、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を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。

[0168] 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方法によれば、 $M_z/M_w$ 値の高い重合体を得られることが多い。

[0169]  $M_w/M_n$ 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。

[0170] 本発明のオレフィンの重合方法を用いれば、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と予想される

- 。
- [0171] 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。
- [0172] 本発明のオレフィンの重合方法で得られる重合体は、高い立体規則性を有することは前記した通りである。そのため、本発明の方法で得られるオレフィン重合体は、高い融点を有する傾向がある。融点は、通常、示差走査熱量測定（DSC）法で決定される。
- [0173] 本発明のオレフィンの重合方法で得られる様なプロピレン系重合体（例えば、プロピレン由来構造単位の含有率が99モル%以上）は、驚くべきことにデカン可溶成分の含有率が高いにも拘らず前記の通り、高い融解熱量を持つ予想外の傾向を示す重合体である。
- [0174] 通常、プロピレンホモ重合体のデカン可溶成分は、立体規則性が低だけでなく、分子量が低い傾向がある事が知られている。また、前記デカン可溶成分の様な立体規則性が低い重合体は、エラストマーとして靴底の材料などに用いられることがあることも知られている。
- [0175] 本発明者は、前記の本発明のオレフィンの重合方法で得られる様なプロピレン系重合体は、デカン可溶成分の分子量が高い傾向があることを見出した。したがって、上記の様なプロピレン系重合体（プロピレン由来の構造単位が99モル%以上、デカン可溶成分含有率が高い。デカン可溶成分の分子量が高い。）は新規な重合体である可能性もある。
- [0176] 前記のプロピレン系重合体のプロピレン由来の構造単位の含有率は99.3モル%以上であることが好ましく、より好ましくは99.5モル%以上、さらに好ましくは99.7モル%以上、特には99.8モル%以上である。上限値

は勿論100モル%である。

- [0177] 前記プロピレン系重合体のデカン可溶成分含有率は3質量%以上であることが好ましくより好ましくは4質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上である。一方、好ましい上限値は15質量%、より好ましくは14質量%、さらに好ましくは13質量%である。
- [0178] 前記プロピレン重合体のデカン可溶成分の分子量は、重量平均分子量として、プロピレン系重合体全体の20%以上、より好ましくは25%以上、さらに好ましくは27%以上である。
- [0179] 前記のデカン可溶成分の立体規則性は<sup>13</sup>C NMRで測定されるメチル基由来の立体規則性（5連子タクチシチー）が、mmmm値とrrrr値とがほぼ同じような数値を示す特異的な成分である。前記のmmmm値とrrrr値とは、何れも10~30%であることが好ましい。より好ましい下限値は13%であり、さらに好ましくは15%である。一方、より好ましい上限値は27%であり、さらに好ましくは25%である。
- [0180] このような高い分子量のデカン可溶成分を含むプロピレン系重合体は、ほぼプロピレン由来の構造単位で構成される構造でありながら、高い融解熱量を有するだけでなく、柔軟性も併せ持つことが期待できる。
- [0181] 前記のようなプロピレン重合体は、例えば、本発明の前記オレフィン重合触媒を用いてプロピレンを重合することによって得られる。この様なプロピレン系重合体を得られる居る理由は現時点では不明であるが、前記のオレフィン重合体の様な多様な立体配座を持ちうる活性種の触媒が、連鎖移動が起こり難く、立体特異性の低い活性種をも形成することができるためと考えられる。
- [0182] 前記の通り本発明の方法で得られるオレフィン重合体、特にプロピレン重合体は、分子量分布が広い、特にM<sub>z</sub>が大きい傾向が有るため、高分子量側に広がる分布を有する傾向がある。オレフィン重合体は、分子量によって分子運動性が異なるため、分子量分布の広い重合体の場合、そのDSC測定で得られるチャートは、単峰性の形状では無く多峰性の形状やブロードな形状

となる場合がある。即ち超高分子量体程結晶化し難いため、DSC測定法では低温側に広い形状となるのは超高分子量体起因である可能性が考えられる。このため、融解熱（結晶化熱量）として計測される $\Delta H$ も低くなる傾向を示す場合がある。

[0183] 前記超高分子量領域の成分は、フィルム用途などの透明性、透視性が重視される用途ではフィッシュアイ等の問題となる可能性があると言われている。本発明の方法で得られるオレフィン重合体は、前記したように触媒活性種レベル、すなわちナノレベルとも言える微細な分散状態を達成できる傾向があるので、前記の問題は生じ難い傾向がある。また、本発明の触媒に用いるアミド化合物の構造を選択することで、前記の超高分子量領域の成分の分子量や含有率と、重合体全体の分子量やメルトフローレート（MFR）とのバランスを調節することもできる。

[0184] 本発明の方法で得られるプロピレン重合体は公知の各種用途に使用することができる。特にその高い耐熱性、剛性が予想されることから、各種の射出成型体の用途、より具体的には自動車部材、家電製品の部材などに好適である。また、分子量分布の広さから、各種のシートやフィルム等にも用いることができる。特にリチウムイオン電池やキャパシターのセパレーター用途等にも好適である。また、スタンピングモールド成形体、カレンダー成形体、回転成形体などにも好適に使用することができる。

## 実施例

[0185] 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。

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）分量、分子量分布、最終融点、融点、結晶化温度、融解熱量は下記の方法によって測定した。

[0186] (1) 嵩比重：

JIS K-6721に従って測定した。

(2) メルトフローレート（MFR）：

ASTM D 1238 Eに準拠し、荷重は2.16 kg、測定温度はプロピレン重合体の場合、230℃とした。

[0187] (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500 ml、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時間かけて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、東京硝子器械株式会社製25 G-4規格のガラスフィルターにて減圧濾過した。濾液の100 ml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て、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。

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 =  $100 - 100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$

[0188] <デカン可溶成分の回収方法：実施例7、比較例2>

上記の濾液に、室温下、5倍量のアセトン（貧溶媒）を加えて溶解したポリマーを析出させた後、350メッシュの金属製フィルターを用いて濾過し、析出物を得た。次いで、回収した析出物を、減圧下、80℃の条件で1時間乾燥して、前記プロピレン重合体のデカン可溶成分を得た。

このデカン可溶成分を、後述するGPC法で分子量を測定し、 $^{13}\text{C}$  NMR法で立体規則性を測定した。

[0189] (4) 分子量分布（MWD）：

ゲル浸透クロマトグラフ：東ソー株式会社製 HLC-8321 GPC/HT型

検出器：示差屈折計

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

移動相媒体：o-ジクロロベンゼン

流速：1.0 ml / 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：0.1% (w/w)

サンプル溶液量：0.4 ml 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重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、Z平均分子量 (Mz)、および分子量分布 (MWD) の指標である Mw/Mn 値、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。

[0190] (5) 重合体の融点 (Tm) :

本発明における重合体の融点 (Tm)、結晶化温度 (Tc)、融解熱量 ( $\Delta H$ ) は、パーキンエルマー社製 DSC 8000 装置で示差走査熱量計 (DSC) により測定した。試料 3~10 mg をアルミニウムパン中に密封し、室温から 100℃/分で 200℃まで加熱した。その試料を、200℃で 5 分間保持し、次いで 10℃/分で 30℃まで冷却した。この冷却試験で観測されるピーク温度を結晶化温度 (Tc)、ピークの面積で特定される発熱量を  $\Delta H$  とした。続いて 30℃で 5 分間置いた後、その試料を 10℃/分で 200℃まで 2 度目に加熱した。この 2 度目の加熱試験で観測されるピーク温度を融点 (Tm) とした。

[0191] 本発明における重合体の最終融点 (Tmf) は、パーキンエルマー社製 DSC 8000 装置で示差走査熱量計 (DSC) により測定した。試料 3~10 mg をアルミニウムパン中に密封し、室温から 80℃/分で 240℃まで加熱した。その試料を、240℃で 1 分間保持し、次いで 80℃/分で 0℃まで冷却した。0℃で 1 分間保持した後、その試料を 80℃/分で 150℃まで加熱し、5 分間保持した。最後に、試料を 1.35℃/分で 180℃まで加熱し

、この最終加熱試験で得られるピークの高温側の変曲点の接線と、ベースラインとの交点を最終融点 ( $T_{mf}$ ) として採用した。

[0192]  $T_{mf}$  は、非常に高い立体規則性を示す成分の結晶構造や、結晶化し難い傾向があるとされる超高分子量領域の重合体の結晶化のしやすさや結晶構造等を評価する一つのパラメータと考えることができる。より具体的には、この  $T_{mf}$  の値が高い程、超高分子量重合体成分が耐熱性の高い結晶を形成しやすいと考えることができる。

[0193] (6) プロピレン重合体の立体規則性 ( $^{13}\text{C}$  NMR 測定) :

o-ジクロロベンゼンと重水素原子化ベンゼンとの4/1混合溶媒 (o-ジクロロベンゼン/重水素原子化ベンゼン; 体積比) 0.6 ml 中、サンプル 50 mg を溶解し、ブルカー・バイオスピン製 AVANCE NEO cryo-500 型核磁気共鳴装置を用いて、120°C で、45° パルスを用いて、繰返し時間 5.5 秒、積算回数 256 回で測定した。ケミカルシフトの基準値は、メチル基の  $\delta$  由来のシグナル 21.59 ppm とした。

常法により、プロピレン由来のメチル基のピークをアサインし、各種立体構造の割合を決定した。

[0194] なお、下記の実施例、比較例で用いた化合物の構造式は、立体異性構造を持つものがある。例示した化合物の立体異性体を示す構造式は、実施例、比較例で用いた化合物の主成分である異性体を示している。また、本発明において、主成分とは 50 モル% を超えること、好ましくは 70 モル% 以上であることを指す。

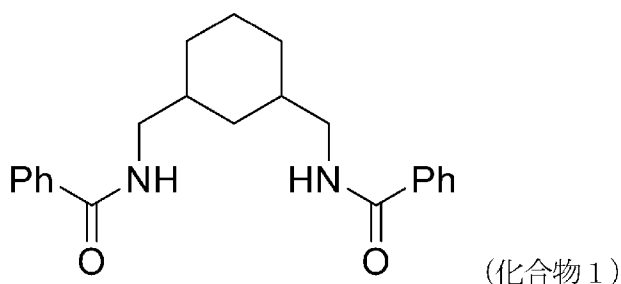
[0195] [実施例 1]

<固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1] の調製>

1 L のガラス容器を十分窒素置換した後、無水塩化マグネシウム 85.8 g、デカン 321 g および 2-エチルヘキシルアルコール 352 g を入れ、130°C で 3 時間加熱反応させて均一溶液とした。この溶液 241 g と安息香酸エチル 6.43 g をガラス容器に加え、50°C にて 1 時間攪拌混合を行った。

[0196] このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、この均一溶液 38.3 ml を  $-20^{\circ}\text{C}$  に保持した四塩化チタン 100 ml 中に攪拌しながら 45 分間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を 3.8 時間かけて  $80^{\circ}\text{C}$  に昇温し、 $80^{\circ}\text{C}$  になったところで混合液中に下記化合物 1 を 1.77 g 添加した。再び 40 分かけて  $120^{\circ}\text{C}$  に昇温し、35 分同温度にて攪拌下保持した。反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を 100 ml の四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び  $120^{\circ}\text{C}$  で 35 分、攪拌しながら加熱反応を行った。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、 $100^{\circ}\text{C}$  デカン、室温のデカ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。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。このようにして得られた固体状チタン触媒成分  $[\alpha 1]$  の組成はチタン 0.42 質量%、マグネシウム 1.2 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.07 質量%であった。

[0197] [化41]



[0198] <本重合>

内容積 2 リットルの重合器に、室温で 500 g のプロピレンおよび水素 1 NL を加えた後、ヘプタン 7 ml トリエチルアルミニウム 0.50 ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.10 ミリモル、および固体状チタン触媒成分  $[\alpha 1]$  0.0040 ミリモル (チタン原子換算) を  $25^{\circ}\text{C}$  で 10 分間混合した混合液を加え、攪拌しながら速やかに重合器内を  $70^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。 $70^{\circ}\text{C}$  で 1.5 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。さらに得られた重合体粒子を  $80^{\circ}\text{C}$  で一

晩、減圧乾燥した。活性、嵩比重、MFR、デカン不溶分量、 $T_m$ 、 $T_m$   
f、MWDを表1に示す。

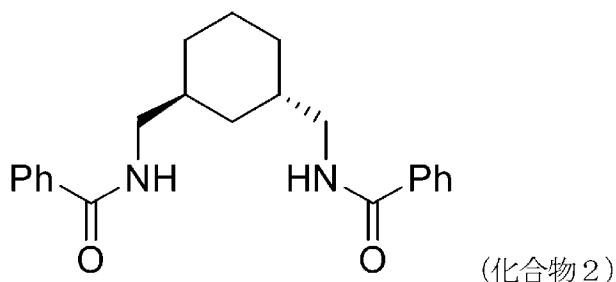
[0199] [実施例2]

<固体状チタン触媒成分[ $\alpha$ 2]の調製>

1 Lのガラス容器を十分窒素置換した後、無水塩化マグネシウム85.8 g、デカン321 gおよび2-エチルヘキシルアルコール352 gを入れ、130°Cで3時間加熱反応させて均一溶液とした。この溶液241 gと安息香酸エチル6.43 gをガラス容器に加え、50°Cにて1時間攪拌混合を行った。

[0200] このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、この均一溶液30.6 mlを-20°Cに保持した四塩化チタン80 ml中に攪拌しながら45分間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を3.8時間かけて80°Cに昇温し、80°Cになったところで混合液中に下記化合物2を0.63 g添加した。再び40分かけて120°Cに昇温し、35分同温度にて攪拌下保持した。反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を80 mlの四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び120°Cで35分、攪拌しながら加熱反応を行った。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、100°Cデカン、室温のデカ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。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分[ $\alpha$ 2]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。このようにして得られた固体状チタン触媒成分[ $\alpha$ 2]の組成はチタン0.36質量%、マグネシウム1.7質量%、および2-エチルヘキシルアルコール残基0.11質量%であった。

[0201] [化42]



## [0202] &lt;本重合&gt;

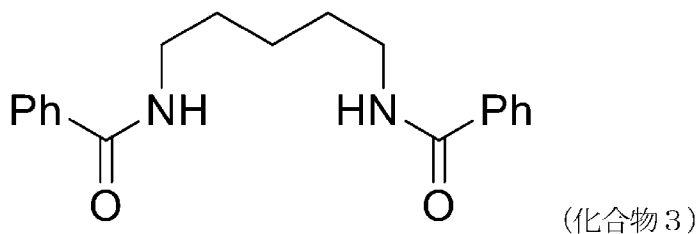
内容積 2 リットルの重合器に、室温で 500 g のプロピレンおよび水素 1 NL を加えた後、ヘプタン 7 ml トリエチルアルミニウム 0.40 ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.08 ミリモル、および固体状チタン触媒成分 [α 2] 0.0032 ミリモル (チタン原子換算) を 25°C で 10 分間混合した混合液を加え、攪拌しながら速やかに重合器内を 70°C まで昇温した。70°C で 1.5 時間重合した後、少量のメタノールにて反応停止し、プロピレンをパージした。さらに得られた重合体粒子を 80°C で一晩、減圧乾燥した。活性、嵩比重、MFR、デカン不溶分量、T<sub>m</sub>、T<sub>m</sub>f、MWD を表 1 に示す。

## [0203] [実施例 3]

## &lt;固体状チタン触媒成分 [α 3] の調製&gt;

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 1.64 g の下記化合物 3 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。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 3] の組成はチタン 0.44 質量%、マグネシウム 1.4 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.02 質量%であった。

## [0204] [化 43]



## [0205] &lt;本重合&gt;

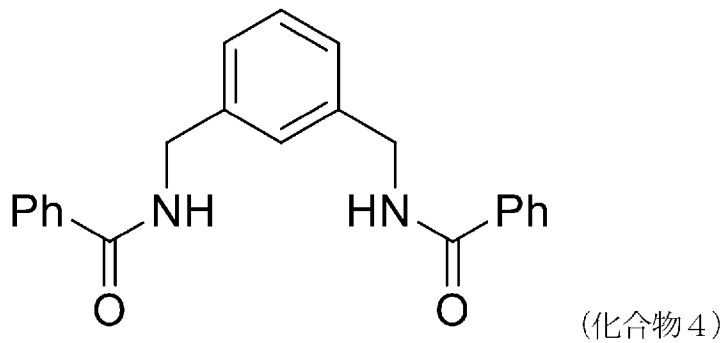
固体状チタン触媒成分 [α 1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [α 3] を用いた以外は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表 1 に示す。

## [0206] [実施例 4]

## &lt;固体状チタン触媒成分 [α 4] の調製&gt;

1. 77 gの化合物1の代わりに1.74 gの下記化合物4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[ $\alpha$ 4]を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分[ $\alpha$ 4]の組成はチタン0.33質量%、マグネシウム1.5質量%、および2-エチルヘキシルアルコール残基0.02質量%であった。

[0207] [化44]



[0208] <本重合>

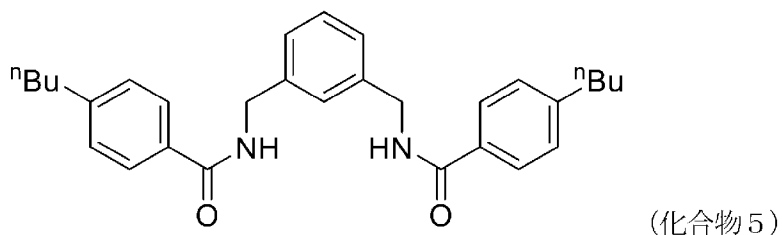
固体状チタン触媒成分[ $\alpha$ 1]の代わりに固体状チタン触媒成分[ $\alpha$ 4]を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示す。

[0209] [実施例5]

<固体状チタン触媒成分[ $\alpha$ 5]の調製>

1. 77 gの化合物1の代わりに1.47 gの下記化合物5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[ $\alpha$ 5]を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分[ $\alpha$ 5]の組成はチタン0.28質量%、マグネシウム1.7質量%、および2-エチルヘキシルアルコール残基0.06質量%であった。

[0210] [化45]



## [0211] &lt;本重合&gt;

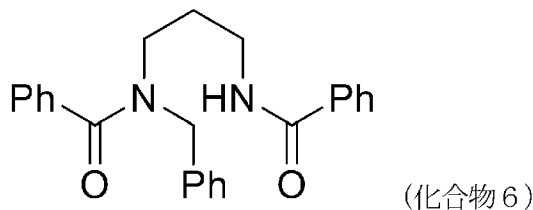
固体状チタン触媒成分 [α 1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [α 5] 0.0032ミリモル (チタン原子換算) を用い、トリエチルアルミニウムの使用量を0.50ミリモルから0.40ミリモルに変更し、シクロヘキシルメチルジメトキシシランの使用量を0.10ミリモルから0.08ミリモルに変更した以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示す。

## [0212] [実施例6]

## &lt;固体状チタン触媒成分 [α 6] の調製&gt;

1.77gの化合物1の代わりに1.88gの下記化合物6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。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 6] の組成はチタン0.43質量%、マグネシウム1.6質量%、および2-エチルヘキシルアルコール残基0.04質量%であった。

## [0213] [化46]



## [0214] &lt;本重合&gt;

固体状チタン触媒成分 [α 1] の代わりに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に示す。

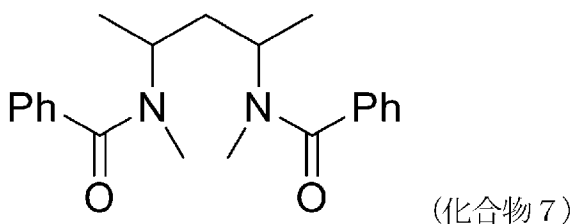
## [0215] [実施例7]

## &lt;固体状チタン触媒成分 [α 7] の調製&gt;

1.77gの化合物1の代わりに1.71gの下記化合物7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。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 7] の組成はチタン0.66質量%

、マグネシウム 1.3 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.05 質量%であった。

[0216] [化47]



[0217] <本重合>

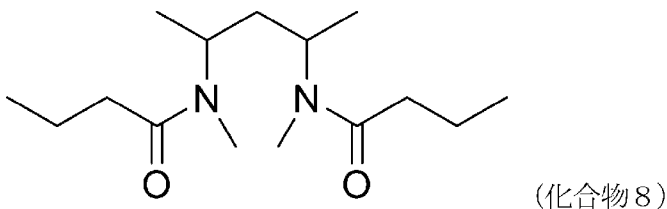
固体状チタン触媒成分 [α 1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [α 7] を用いた以外は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表 1 に示す。また、別途、デカン可溶成分を回収し、GPC 測定と  $^{13}\text{C}$  NMR 測定とを行った。結果を表 2 に示す。

[0218] [実施例 8]

<固体状チタン触媒成分 [α 8] の調製>

1.77 g の化合物 1 の代わりに 1.37 g の下記化合物 8 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。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 8] の組成はチタン 0.64 質量%、マグネシウム 1.4 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.07 質量%であった。

[0219] [化48]



[0220] <本重合>

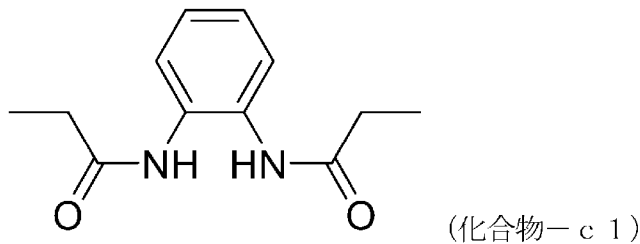
固体状チタン触媒成分 [α 1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [α 8] を用いた以外は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表 1 に示す。

[0221] [比較例 1]

<固体状チタン触媒成分 [β 1] の調製>

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 1.12 g の下記化合物-c 1 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。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [β 1] の組成はチタン 0.57 質量%、マグネシウム 1.5 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.03 質量%であった。

[0222] [化49]



[0223] <本重合>

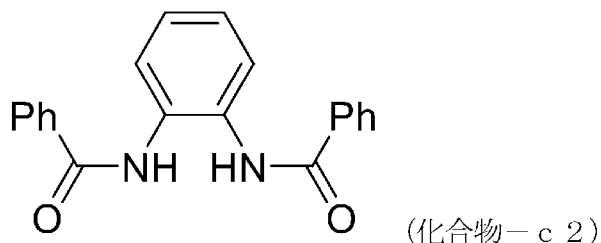
固体状チタン触媒成分 [α 1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [β 1] を用いた以外は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表 1 に示す。

[0224] [比較例 2]

<固体状チタン触媒成分 [β 2] の調製>

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 1.60 g の下記化合物-c 2 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。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [β 2] の組成はチタン 0.25 質量%、マグネシウム 1.9 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.08 質量%であった。

[0225] [化50]



## [0226] &lt;本重合&gt;

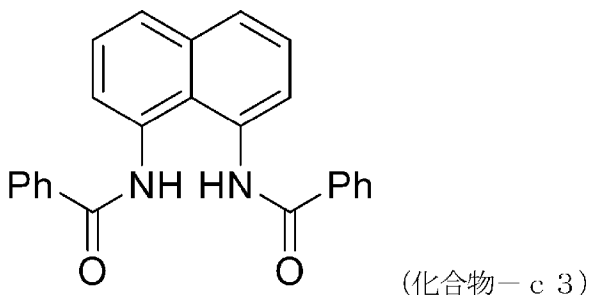
固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [ $\beta$  2] を用いた以外は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表 1 に示す。また、別途、デカン可溶成分を回収し、GPC 測定と $^{13}\text{C}$  NMR 測定を行った。結果を表 2 に示す。

## [0227] [比較例 3]

<固体状チタン触媒成分 [ $\beta$  3] の調製>

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 1.85 g の下記化合物-c 3 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 [ $\beta$  3] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [ $\beta$  3] の組成はチタン 0.77 質量%、マグネシウム 1.1 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.18 質量%であった。

## [0228] [化51]



## [0229] &lt;本重合&gt;

固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [ $\beta$  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 に示す。

## [0230]

[表1]

表 1

例	活性 (kg-PP/g-cat.)	高比重 (g/mL)	MFR (g/10分)	デカン不可溶部成分量 (wt%)	Mw	Mw/Mn	Mz/Nw	Mw/Mn + Mz/Mw	Tmf (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)
実施例1	16.0	0.46	5.9	5.8	431,000	10.8	7.7	18.5	169.8	159.9	116.4	98.4
実施例2	28.8	0.48	0.7	3.8	797,000	13.5	6.0	19.5	171.0	161.8	117.2	97.3
実施例3	14.0	0.47	7.8	7.8	378,000	10.5	8.1	18.6	169.4	158.9	115.1	90.6
実施例4	13.6	0.47	10.8	7.1	364,000	10.2	9.4	19.6	169.7	159.3	116.5	95.3
実施例5	17.0	0.48	8.7	6.7	361,000	8.7	8.5	17.2	169.4	159.0	114.4	97.2
実施例6	14.5	0.47	17.3	8.3	280,000	8.6	8.1	16.7	169.4	158.2	115.7	91.6
実施例7	13.4	0.38	10.1	9.0	345,000	9.1	8.8	17.9	169.0	163.0, 157.6	112.6	89.7
実施例8	14.6	0.47	13.0	8.0	309,000	8.8	8.3	17.1	169.2	158.7	114.4	90.3
比較例1	5.8	0.42	32.0	10.6	211,000	9.3	5.4	14.7	169.2	164.0, 157.1	111.3	73.8
比較例2	11.2	0.45	23.6	9.1	222,000	9.3	5.6	14.9	169.3	164.6, 157.8	110.9	78.8
比較例3	21.6	0.47	9.7	6.6	289,000	9.1	4.7	13.7	169.5	164.8, 158.8	110.2	80.2

[表2]

表2

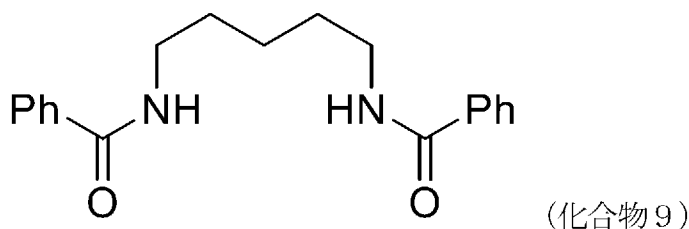
	デカン可溶部/wt% (アセトン析出回収)	GPC測定結果			<sup>13</sup> C NMR測定結果		
		Mw	Mw/Mn	Mz/Mw	mmmm	mmrr	rrrr
実施例7	7.7	101000	4.9	3.9	19.2	15.6	16.3
比較例2	7.7	79200	4.4	3.8	21.5	15.1	18.2

[0232] [実施例9]

＜固体状チタン触媒成分 [α9] の調製＞

1. 77 gの化合物1の代わりに1.57 gの下記化合物9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 [α9] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α9] の組成はチタン0.58質量%、マグネシウム1.3質量%、および2-エチルヘキシルアルコール残基0.04質量%であった。

[0233] [化52]



[0234] &lt;本重合&gt;

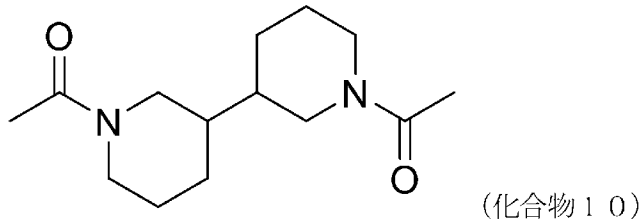
固体状チタン触媒成分 [α1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [α9] を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表3に示す。

[0235] [実施例10]

＜固体状チタン触媒成分 [α10] の調製＞

1. 77 gの化合物1の代わりに1.28 gの下記化合物10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 [α10] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α10] の組成はチタン0.61質量%、マグネシウム1.4質量%、および2-エチルヘキシルアルコール残基0.15質量%であった。

[0236] [化53]



[0237] &lt;本重合&gt;

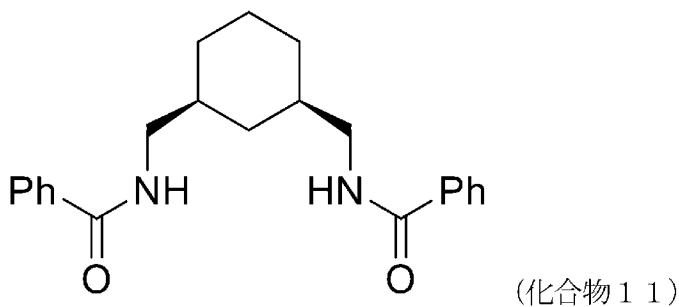
固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  10] を用いた以外は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表 3 に示す。

[0238] [実施例 1 1]

<固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1 1] の調製>

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 1.77 g の下記化合物 11 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 [ $\alpha$  1 1] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1 1] の組成はチタン 0.87 質量%、マグネシウム 1.1 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.15 質量%であった。

[0239] [化54]



[0240] &lt;本重合&gt;

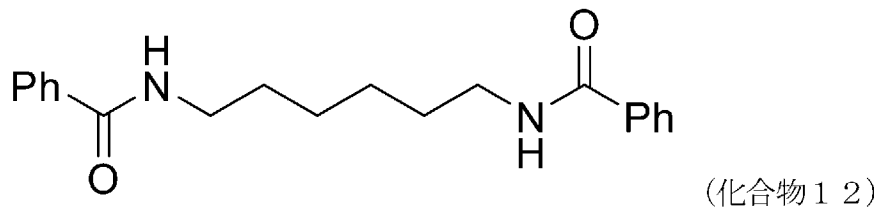
固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1 1] を用いた以外は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表 3 に示す。

[0241] [実施例 1 2]

<固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1 2] の調製>

1. 77 gの化合物1の代わりに1.64 gの下記化合物12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 $[\alpha 1 2]$ を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 $[\alpha 1 2]$ の組成はチタン0.64質量%、マグネシウム1.5質量%、および2-エチルヘキシルアルコール残基0.09質量%であった。

[0242] [化55]



[0243] <本重合>

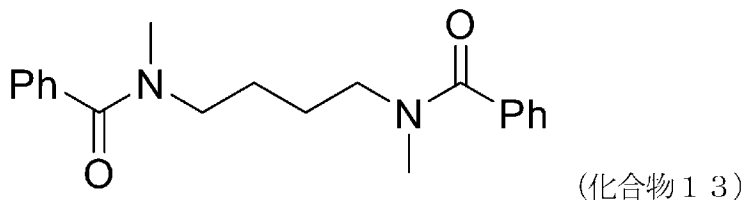
固体状チタン触媒成分 $[\alpha 1]$ の代わりに固体状チタン触媒成分 $[\alpha 1 2]$ を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表3に示す。

[0244] [実施例13]

<固体状チタン触媒成分 $[\alpha 1 3]$ の調製>

1. 77 gの化合物1の代わりに1.64 gの下記化合物13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 $[\alpha 1 3]$ を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 $[\alpha 1 3]$ の組成はチタン0.91質量%、マグネシウム1.0質量%、および2-エチルヘキシルアルコール残基0.04質量%であった。

[0245] [化56]



[0246] <本重合>

固体状チタン触媒成分 $[\alpha 1]$ の代わりに固体状チタン触媒成分 $[\alpha 1 3]$ 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3

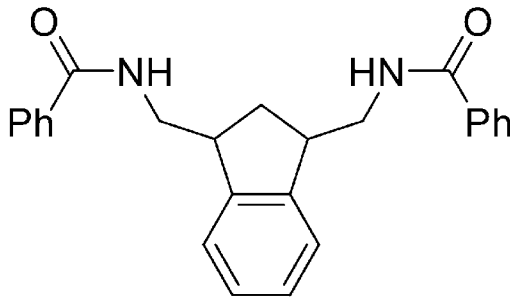
に示す。

[0247] [実施例 1 4]

<固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1 4] の調製>

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 1.94 g の下記化合物 1 4 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 [ $\alpha$  1 4] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1 4] の組成はチタン 0.67 質量%、マグネシウム 1.2 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.04 質量%であった。

[0248] [化57]



(化合物 1 4)

[0249] <本重合>

固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1 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 3 に示す。

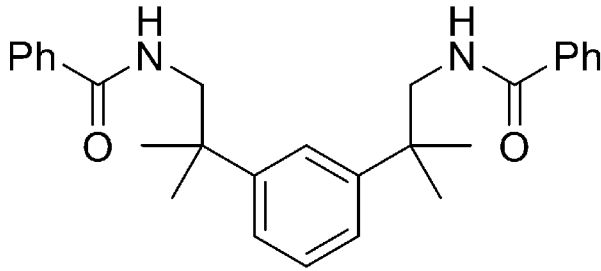
[0250] [実施例 1 5]

<固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1 5] の調製>

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 2.17 g の下記化合物 1 5 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 [ $\alpha$  1 5] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [ $\alpha$  1 5] の組成はチタン 0.29 質量%、マグネシウム 1.4 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.02 質量%であった。

[0251]

[化58]



(化合物15)

[0252] &lt;本重合&gt;

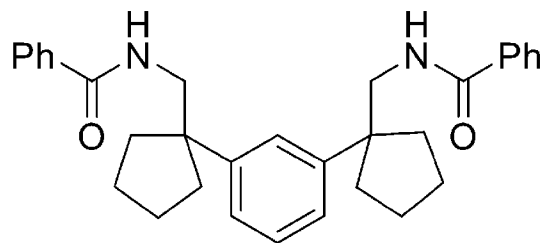
固体状チタン触媒成分 [α 1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [α 1 5] を用いた以外は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表 3 に示す。

[0253] [実施例 1 6]

&lt;固体状チタン触媒成分 [α 1 6] の調製&gt;

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 2. 43 g の下記化合物 16 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 1 6] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 1 6] の組成はチタン 0. 28 質量%、マグネシウム 1. 3 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0. 03 質量%であった。

[0254] [化59]



(化合物16)

[0255] &lt;本重合&gt;

固体状チタン触媒成分 [α 1] の代わりに固体状チタン触媒成分 [α 1 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 3 に示す。

[0256]

[表3]

表3

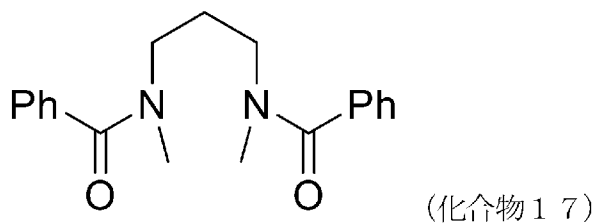
例	活性 (kg-PP/g-cat.)	高比重 (g/mL)	MFR (g/10分)	デカン不可溶部分量 (wt%)	Mw	Mw/Mn	Mz/Mw	Mw/Mn + Mz/Mw	Tm (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)
実施例9	10.8	0.43	20.5	9.1	265,000	8.2	7.7	15.9	163.1/157.6	114.3	91.6
実施例10	16.3	0.46	13.2	8.3	286,000	7.6	7.3	14.9	162.8/157.6	113.3	89.3
実施例11	15.7	0.44	10.8	7.1	307,000	7.7	6.5	14.2	158.3/144.5	113.6	93.2
実施例12	16.9	0.47	14.8	8.4	275,000	7.5	6.4	13.9	163.2/157.4	112.4	90.9
実施例13	8.3	0.37	19.9	8.7	252,000	6.9	6.7	13.6	163.3/157.2	113.1	85.4
実施例14	8.0	0.40	14.3	8.4	354,000	9.8	12.9	22.7	170.0/157.1	112.6	90.9
実施例15	15.6	0.41	15.0	7.7	267,000	8.7	5.8	14.5	163.8/158.6	113.6	91.5
実施例16	15.1	0.48	13.2	7.7	294,000	7.4	8.3	15.7	163.6/157.8	112.5	94.3

[0257] [実施例 17]

<固体状チタン触媒成分 [α 17] の調製>

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 1.57 g の下記化合物 17 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 17] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 17] の組成はチタン 0.95 質量%、マグネシウム 1.0 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.03 質量%であった。

[0258] [化60]

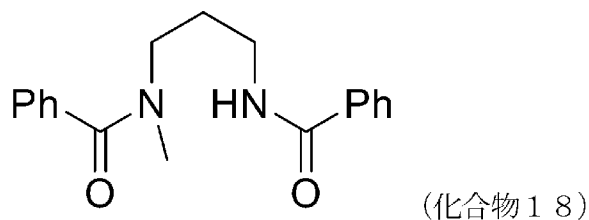


[0259] [実施例 18]

<固体状チタン触媒成分 [α 18] の調製>

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 1.50 g の下記化合物 18 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 18] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 18] の組成はチタン 0.85 質量%、マグネシウム 1.1 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.04 質量%であった。

[0260] [化61]



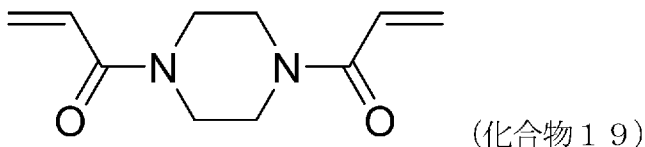
[0261] [実施例 19]

<固体状チタン触媒成分 [α 19] の調製>

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 0.98 g の下記化合物 19 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 19] を得た。このよ

うにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 1 9] の組成はチタン 0. 5 7 質量%、マグネシウム 1. 2 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0. 1 6 質量%であった。

[0262] [化62]

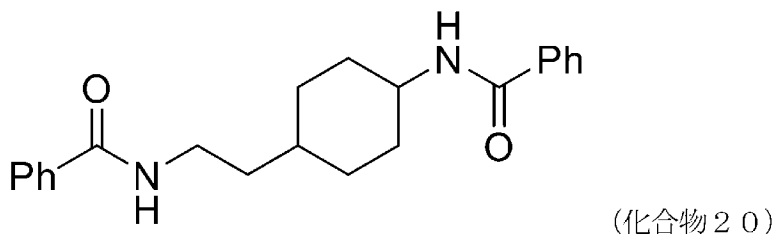


[0263] [実施例 2 0]

<固体状チタン触媒成分 [α 2 0] の調製>

1. 7 7 g の化合物 1 の代わりに 1. 7 7 g の下記化合物 2 0 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 0] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 2 0] の組成はチタン 0. 8 0 質量%、マグネシウム 1. 0 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0. 1 4 質量%であった。

[0264] [化63]



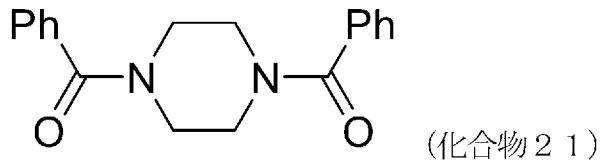
[0265] [実施例 2 1]

<固体状チタン触媒成分 [α 2 1] の調製>

1. 7 7 g の化合物 1 の代わりに 1. 4 9 g の下記化合物 2 1 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 1] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 2 1] の組成はチタン 0. 7 1 質量%、マグネシウム 1. 2 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0. 1 8 質量%であった。

[0266]

[化64]

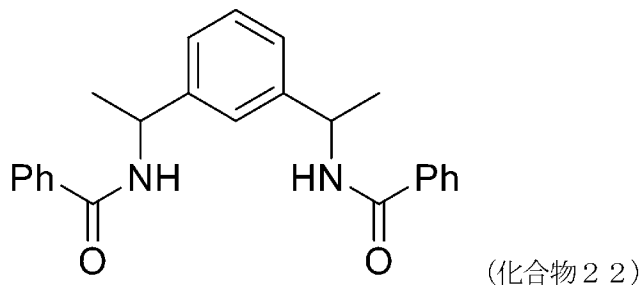


[0267] [実施例 2 2]

&lt;固体状チタン触媒成分 [α 2 2] の調製&gt;

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 1.20 g の下記化合物 2 2 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 2] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 2 2] の組成はチタン 0.38 質量%、マグネシウム 1.6 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.07 質量%であった。

[0268] [化65]



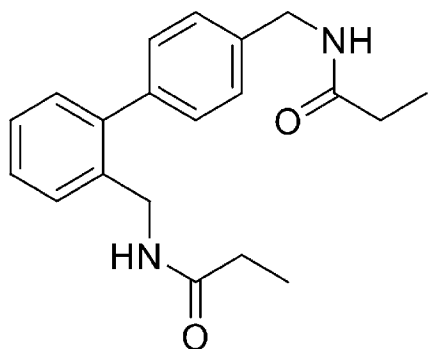
[0269] [実施例 2 3]

&lt;固体状チタン触媒成分 [α 2 3] の調製&gt;

1. 77 g の化合物 1 の代わりに 1.64 g の下記化合物 2 3 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 3] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 2 3] の組成はチタン 0.47 質量%、マグネシウム 1.2 質量%、および 2-エチルヘキシルアルコール残基 0.02 質量%であった。

[0270]

[化66]



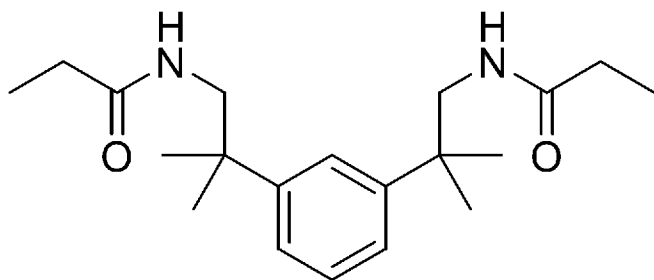
(化合物23)

[0271] [実施例24]

&lt;固体状チタン触媒成分 [α24] の調製&gt;

1. 77 gの化合物1の代わりに1.68 gの下記化合物24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 [α24] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α24] の組成はチタン0.57質量%、マグネシウム1.3質量%、および2-エチルヘキシルアルコール残基0.02質量%であった。

[0272] [化67]



(化合物24)

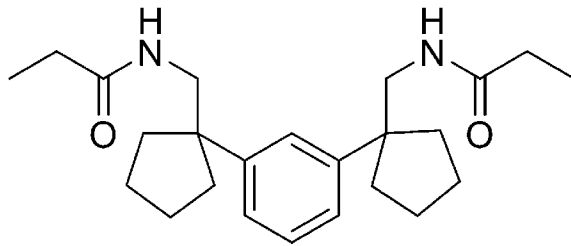
[0273] [実施例25]

&lt;固体状チタン触媒成分 [α25] の調製&gt;

1. 77 gの化合物1の代わりに1.94 gの下記化合物25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 [α25] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α25] の組成はチタン0.47質量%、マグネシウム1.3質量%、および2-エチルヘキシルアルコール残基0.02質量%であった。

[0274]

[化68]



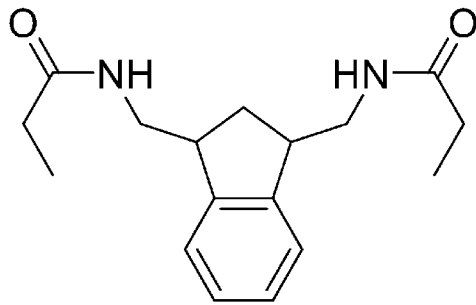
(化合物 25)

[0275] [実施例 26]

&lt;固体状チタン触媒成分 [α 26] の調製&gt;

0.63gの化合物1の代わりに2.43gの下記化合物26を用いた以外は実施例2と同様にして固体状チタン触媒成分 [α 26] を得た。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [α 26] の組成はチタン0.55質量%、マグネシウム1.5質量%、および2-エチルヘキシルアルコール残基0.04質量%であった。

[0276] [化69]

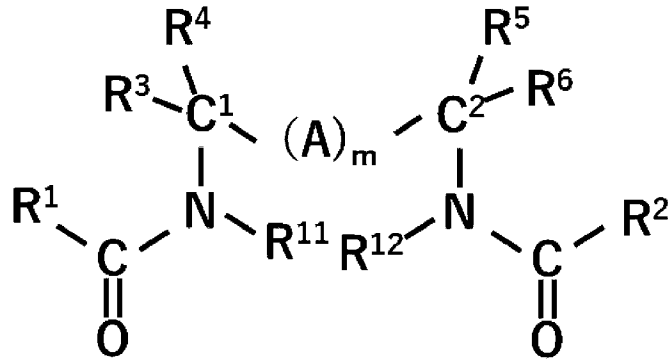


(化合物 26)

## 請求の範囲

[請求項1] マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび下記式（1）で特定されるアミド化合物を含む固体状チタン触媒成分。

[化1]



(1)

[式（1）中、

C、C<sup>1</sup>およびC<sup>2</sup>は炭素原子であり、

Nは窒素原子であり、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ炭化水素基であり、

R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ炭素、水素、および周期表の15族、16族、17族元素から選ばれる元素を含む基であり、

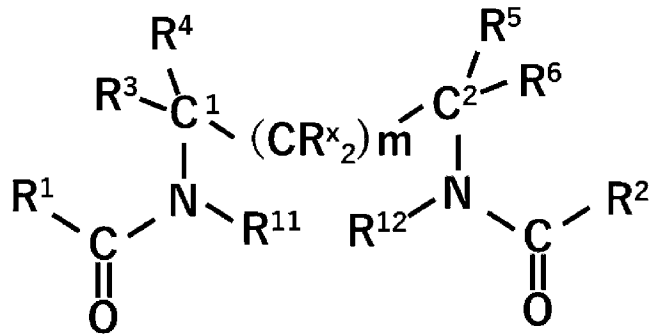
R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、それぞれ水素原子または炭化水素基であり、

mは0～10の整数であり、

Aは、脂肪族基、脂環族基、および芳香族基から選ばれる連結基であり、Aが複数ある場合、全て同じ構造の基でもよく、一部もしくは全部が異なる構造の基でもよい。]

[請求項2] 前記アミド化合物が下記式（2）で特定される、請求項1に記載の固体状チタン触媒成分。

[化2]



(2)

[式(2)中、 $R^1 \sim R^6$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $C$ 、 $C^1$ 、 $C^2$ および $N$ は式(1)中のそれらと同義であり、 $m$ は1~10の整数であり、複数ある $R^x$ は、炭素、水素、および周期表の15族、16族、17族元素から選ばれる元素を含む基であり、 $R^x$ 同士が結合して環構造を形成することができる。]

[請求項3]  $R^{11}$ および $R^{12}$ が水素原子である、請求項1に記載の固体状チタン触媒成分。

[請求項4]  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である、請求項1に記載の固体状チタン触媒成分。

[請求項5] 請求項1に記載の固体状チタン触媒成分(1)と、周期表の第1族、第2族及び第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(11)とを含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

[請求項6] さらに電子供与体(111)を含む、請求項5に記載のオレフィン重合用触媒。

[請求項7] 請求項5または6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方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/013472

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08F 4/651</i> (2006.01)i; <i>C08F 4/654</i> (2006.01)i; <i>C08F 10/00</i> (2006.01)i FI: C08F4/651; C08F4/654; C08F10/00 510		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F4		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-298662 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 27 October 2005 (2005-10-27) claims, paragraph [0075], examples	1-7
Y	JP 2015-512975 A (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORP.) 30 April 2015 (2015-04-30) claims, examples	1-7
Y	JP 2013-521341 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 10 June 2013 (2013-06-10) claims, examples	1-7
Y	JP 2011-529888 A (BASF CORPORATION) 15 December 2011 (2011-12-15) claims, examples	1-7
Y	WO 2008/010459 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 24 January 2008 (2008-01-24) claims, examples	1-7
Y	JP 2005-517746 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 16 June 2005 (2005-06-16) claims, examples	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>07 June 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>18 June 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/013472

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-514125 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 21 June 2012 (2012-06-21) claims, examples	1-7
Y	JP 2007-505955 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 15 March 2007 (2007-03-15) claims, examples	1-7
Y	WO 2022/045232 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 03 March 2022 (2022-03-03) claims, examples	1-7
Y	JP 60-104102 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO K.K.) 08 June 1985 (1985-06-08) claims, p. 3, lower left column	1-7
Y	JP 2013-515835 A (HYOSUNG CORPORATION) 09 May 2013 (2013-05-09) claims	1-7
Y	JP 2006-528271 A (BASELL POLIOLEFINE ITALIA SRL) 14 December 2006 (2006-12-14) claims	1-7
Y	JP 2019-516852 A (W.R. GRACE & CO.-CONN.) 20 June 2019 (2019-06-20) claims	1-7
Y	WO 2022/197491 A1 (W.R. GRACE & CO.-CONN.) 22 September 2022 (2022-09-22) claims	1-7
Y	JP 2022-549144 A (W.R. GRACE & CO.-CONN.) 24 November 2022 (2022-11-24) claims	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/013472**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2005-298662	A 27 October 2005	(Family: none)	
JP 2015-512975	A 30 April 2015	US 2015/0038660 A1 claims, examples EP 2817344 A1 CN 104204001 A KR 10-2014-0129228 A	
JP 2013-521341	A 10 June 2013	US 2012/0316299 A1 claims, examples EP 2539379 A1 CN 102918068 A KR 10-2013-0020771 A	
JP 2011-529888	A 15 December 2011	US 2010/0029870 A1 claims, examples EP 2323968 A1 KR 10-2011-0044260 A CN 102112431 A	
WO 2008/010459	A1 24 January 2008	US 2009/0203855 A1 claims, examples EP 2048166 A1 CN 101490101 A KR 10-2009-0034984 A TW 200829615 A	
JP 2005-517746	A 16 June 2005	US 2005/0239636 A1 claims, examples EP 1472293 A1 CN 1436796 A KR 10-2010-0130233 A	
JP 2012-514125	A 21 June 2012	US 2010/0168342 A1 claims, examples WO 2010/078479 A1 CN 102325808 A KR 10-2018-0015293 A	
JP 2007-505955	A 15 March 2007	US 2005/0119427 A1 claims, examples EP 1666505 A1 CN 1597712 A KR 10-2007-0029113 A	
WO 2022/045232	A1 03 March 2022	US 2024/0067763 A1 claims, examples EP 4206238 A1 KR 10-2023-0043931 A CN 116057079 A	
JP 60-104102	A 08 June 1985	(Family: none)	
JP 2013-515835	A 09 May 2013	US 2012/0283089 A1 claims EP 2520594 A2 KR 10-2012-0047072 A CN 102666598 A	
JP 2006-528271	A 14 December 2006	US 2007/0021295 A1 claims EP 1626996 A2	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/013472**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
				CN 1798774	A
				KR 10-2006-0015322	A
				TW 200500386	A
JP	2019-516852	A	20 June 2019	US 2019/0270831	A1
				claims	
				EP 3464391	A1
				KR 10-2019-0026678	A
				CN 109790238	A
WO	2022/197491	A1	22 September 2022	EP 4308615	A1
				claims	
				KR 10-2023-0156389	A
				CN 117355546	A
				TW 202302660	A
JP	2022-549144	A	24 November 2022	US 2022/0220060	A1
				claims	
				EP 4031590	A1
				KR 10-2022-0084293	A
				CN 114729074	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 4/651(2006.01)i; C08F 4/654(2006.01)i; C08F 10/00(2006.01)i FI: C08F4/651; C08F4/654; C08F10/00 510		
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）） C08F4 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
X	JP 2005-298662 A (三井化学株式会社) 27.10.2005 (2005 - 10 - 27) 特許請求の範囲、[0075]、実施例	1-7
Y	JP 2015-512975 A (サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション) 30.04.2015 (2015 - 04 - 30) 特許請求の範囲、実施例	1-7
Y	JP 2013-521341 A (ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー) 10.06.2013 (2013 - 06 - 10) 特許請求の範囲、実施例	1-7
Y	JP 2011-529888 A (ピー・エイ・エス・エフ、コーポレーション) 15.12.2011 (2011 - 12 - 15) 特許請求の範囲、実施例	1-7
Y	WO 2008/010459 A1 (三井化学株式会社) 24.01.2008 (2008 - 01 - 24) 特許請求の範囲、実施例	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 07.06.2024	国際調査報告の発送日 18.06.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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
Y	JP 2005-517746 A (チャイナ ペトロレウム アンド ケミカル コーポレーション) 16.06.2005 (2005 - 06 - 16) 特許請求の範囲、実施例	1-7
Y	JP 2012-514125 A (ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー) 21.06.2012 (2012 - 06 - 21) 特許請求の範囲、実施例	1-7
Y	JP 2007-505955 A (中国石油化工股▲分▼有限公司) 15.03.2007 (2007 - 03 - 15) 特許請求の範囲、実施例	1-7
Y	WO 2022/045232 A1 (三井化学株式会社) 03.03.2022 (2022 - 03 - 03) 特許請求の範囲、実施例	1-7
Y	JP 60-104102 A (三井石油化学工業株式会社) 08.06.1985 (1985 - 06 - 08) 特許請求の範囲、3頁左下欄	1-7
Y	JP 2013-515835 A (ヒヨスン・コーポレーション) 09.05.2013 (2013 - 05 - 09) 特許請求の範囲	1-7
Y	JP 2006-528271 A (バセル ポリオレフィン イタリア エス、アール、エル、) 14.12.2006 (2006 - 12 - 14) 特許請求の範囲	1-7
Y	JP 2019-516852 A (ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニー・コーン) 20.06.2019 (2019 - 06 - 20) 特許請求の範囲	1-7
Y	WO 2022/197491 A1 (W. R. GRACE & CO. -CONN.) 22.09.2022 (2022 - 09 - 22) 特許請求の範囲	1-7
Y	JP 2022-549144 A (ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニー・コーン) 24.11.2022 (2022 - 11 - 24) 特許請求の範囲	1-7

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/013472

引用文献	公表日	特許請求の範囲、実施例	公表日
JP 2005-298662 A	27.10.2005	(ファミリーなし)	
JP 2015-512975 A	30.04.2015	US 2015/0038660 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 2817344 A1 CN 104204001 A KR 10-2014-0129228 A	
JP 2013-521341 A	10.06.2013	US 2012/0316299 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 2539379 A1 CN 102918068 A KR 10-2013-0020771 A	
JP 2011-529888 A	15.12.2011	US 2010/0029870 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 2323968 A1 KR 10-2011-0044260 A CN 102112431 A	
WO 2008/010459 A1	24.01.2008	US 2009/0203855 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 2048166 A1 CN 101490101 A KR 10-2009-0034984 A TW 200829615 A	
JP 2005-517746 A	16.06.2005	US 2005/0239636 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 1472293 A1 CN 1436796 A KR 10-2010-0130233 A	
JP 2012-514125 A	21.06.2012	US 2010/0168342 A1 特許請求の範囲、実施例 WO 2010/078479 A1 CN 102325808 A KR 10-2018-0015293 A	
JP 2007-505955 A	15.03.2007	US 2005/0119427 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 1666505 A1 CN 1597712 A KR 10-2007-0029113 A	
WO 2022/045232 A1	03.03.2022	US 2024/0067763 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 4206238 A1 KR 10-2023-0043931 A CN 116057079 A	
JP 60-104102 A	08.06.1985	(ファミリーなし)	
JP 2013-515835 A	09.05.2013	US 2012/0283089 A1 特許請求の範囲 EP 2520594 A2 KR 10-2012-0047072 A CN 102666598 A	
JP 2006-528271 A	14.12.2006	US 2007/0021295 A1 特許請求の範囲	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/013472

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
		EP 1626996 A2	
		CN 1798774 A	
		KR 10-2006-0015322 A	
		TW 200500386 A	
JP 2019-516852 A	20.06.2019	US 2019/0270831 A1	
		特許請求の範囲	
		EP 3464391 A1	
		KR 10-2019-0026678 A	
		CN 109790238 A	
WO 2022/197491 A1	22.09.2022	EP 4308615 A1	
		特許請求の範囲	
		KR 10-2023-0156389 A	
		CN 117355546 A	
		TW 202302660 A	
JP 2022-549144 A	24.11.2022	US 2022/0220060 A1	
		特許請求の範囲	
		EP 4031590 A1	
		KR 10-2022-0084293 A	
		CN 114729074 A	