

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

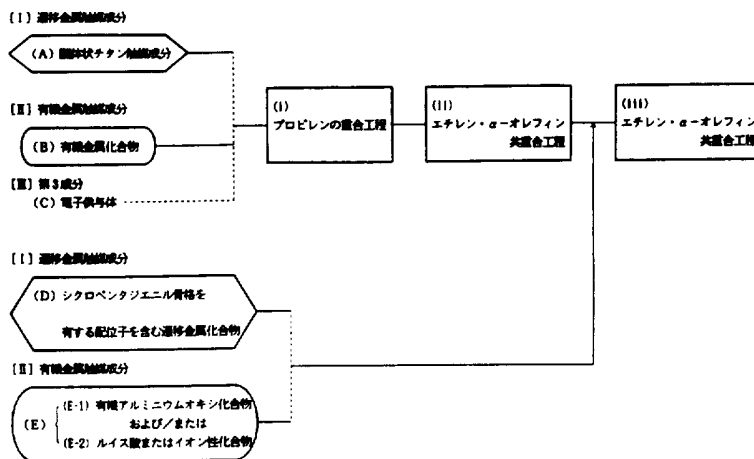


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |           |                                                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(51) 国際特許分類6</b><br><br><b>C08F 297/08, 4/642, 4/654</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <b>A1</b> | <b>(11) 国際公開番号</b><br><br><b>WO96/24627</b><br><br><b>(43) 国際公開日</b><br><br><b>1996年8月15日(15.08.96)</b> |
| <b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP96/00261<br><b>(22) 国際出願日</b> 1996年2月7日(07.02.96)<br><br><b>(30) 優先権データ</b><br>特願平7/19512 1995年2月7日(07.02.95) JP<br>特願平7/19514 1995年2月7日(07.02.95) JP<br>特願平7/19515 1995年2月7日(07.02.95) JP<br><br><b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b><br>三井石油化学工業株式会社<br>(MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP]<br>〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)<br><b>(72) 発明者; および</b><br><b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b><br>杉村健司(SUGIMURA, Kenji)[JP/JP]<br>木岡 護(KIOKA, Mamoru)[JP/JP]<br>〒740 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号<br>三井石油化学工業株式会社内 Yamaguchi, (JP)<br><b>(74) 代理人</b><br>弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro)<br>〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号<br>五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) |           | <b>(81) 指定国</b><br>CA, CN, KR, US, 欧州特許(DE, FR, GB, IT, NL).<br><br><b>添付公開書類</b> 国際調査報告書               |

**(54) Title : PROCESS FOR PREPARING OLEFIN POLYMER****(54) 発明の名称** オレフィン重合体の製造方法**(57) Abstract :**

A process for preparing an olefin polymer comprising the steps of: (i) preparing a crystalline polypropylene component and (ii) preparing a low-crystalline or noncrystalline ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymer component, the steps (i) and (ii) being conducted in any desired sequence in the presence of an olefin polymerization catalyst to prepare a propylene block copolymer component, and then (iii) adding other catalyst components to the polymerization system and forming a low-crystalline or noncrystalline ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymer. The olefin polymerization catalyst and other catalyst components are selected from among (A) a solid titanium catalyst component, (B) an organometallic compound, (C) an electron donor, (D) a transition metal compound having a cyclopentadienyl skeleton, (E-1) an organoaluminumoxy compound, and (E-2) a Lewis acid or an ionic compound.



- [I] ... Transition metal catalyst component  
 (A) ... Solid titanium catalyst component  
 [II] ... Organometallic catalyst component  
 (B) ... Organometallic compound  
 (i) ... Step of polymerization of propylene  
 (ii), (iii) ... Step of copolymerization of ethylene and  $\alpha$ -olefin  
 [III] ... Third component  
 (C) ... Electron donor  
 (D) ... Transition metal compound containing a ligand having cyclopentadienyl skeleton  
 (E-1) ... Organoaluminumoxy compound and/or  
 (E-2) ... Lewis acid or ionic compound

(57) 要約

オレフィン重合用触媒を用いて、(i) 結晶性ポリプロピレン成分を製造する工程と、(ii) 低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を製造する工程とを任意の順序で行ってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、次いで他の触媒成分を重合系に添加して、(iii) 低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することによるオレフィン重合体の製造方法。

該オレフィン重合用触媒および他の触媒成分は、それぞれ (A) 個体状チタン触媒成分、(B) 有機金属化合物、(C) 電子供与体、(D) シクロペンタジエニル骨格を有する遷移金属化合物、(E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物のうちから選ばれる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

|    |              |     |             |    |             |    |            |
|----|--------------|-----|-------------|----|-------------|----|------------|
| AL | アルバニア        | DE  | ドイツ         | LI | リヒテンシュタイン   | PL | ポーランド      |
| AM | アルメニア        | DK  | デンマーク       | LC | セントルシア      | PT | ポルトガル      |
| AT | オーストリア       | EES | エストニア       | LK | スリランカ       | RU | ロシア連邦      |
| AU | オーストラリア      | ES  | スペイン        | LR | リベリア        | SE | スウェーデン     |
| AZ | アゼルバイジャン     | FI  | フィンランド      | LS | レソト         | SG | シンガポール     |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | FR  | フランス        | LT | リトアニア       | SI | スロベニア      |
| BB | バルバドス        | GA  | ガボン         | LU | ルクセンブルグ     | SK | スロバキア      |
| BE | ベルギー         | GB  | イギリス        | LV | ラトヴィア       | SN | セネガル       |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GE  | グルジア        | MC | モナコ         | SZ | スワジランド     |
| BG | ブルガリア        | GN  | ギニア         | MD | モルドヴァ共和国    | TD | チャド        |
| BJ | ベナン          | GR  | ギリシャ        | MG | マダガスカル      | TG | トーゴ        |
| BR | ブラジル         | HU  | ハンガリー       | MK | マケドニア旧ユーゴスラ | TJ | タジキスタン     |
| BY | ベラルーシ        | IE  | アイルランド      |    | ヴァイ共和国      | TM | トルクメニスタン   |
| CA | カナダ          | IL  | イスラエル       | ML | マリ          | TR | トルコ        |
| CF | 中央アフリカ共和国    | IS  | アイスランド      | MN | モンゴル        | TT | トリニダード・トバゴ |
| CG | コンゴ          | IT  | イタリア        | MR | モリタニア       | UG | ウガンダ       |
| CH | スイス          | JP  | 日本          | MW | マラウイ        | US | アメリカ合衆国    |
| CI | コート・ジボアール    | KE  | ケニア         | MX | メキシコ        | UZ | ウズベキスタン    |
| CM | カメルーン        | KG  | キルギスタン      | NE | ニジェール       | VN | ヴェトナム      |
| CN | 中国           | KP  | 朝鮮民主主義人民共和国 | NL | オランダ        |    |            |
| CU | キューバ         | KR  | 大韓民国        | NO | ノルウェー       |    |            |
| CZ | チェッコ共和国      | KZ  | カザフスタン      | NZ | ニュージーランド    |    |            |

## 明 細 書

### オレフィン重合体の製造方法

#### 技術分野

本発明は、オレフィン重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、剛性などの機械的強度に優れしかも耐衝撃強度にも優れたオレフィン重合体の製造方法に関する。

#### 背景技術

従来より結晶性ポリプロピレンは、一般的に剛性、耐熱性、表面光沢性などに優れたポリマーとして知られている。また結晶性ポリプロピレンよりも耐衝撃性が向上されたプロピレン重合体として、ポリプロピレン成分とゴム成分とを併せ有するプロピレンブロック共重合体も知られている。

このようなプロピレン重合体は、比重が小さく、リサイクルしやすいなどの特徴を有するため、環境保護の面においても注目されており、より広範な用途への利用が望まれている。

このためプロピレン重合体特に結晶性ポリプロピレンは、耐衝撃性の向上がより一層望まれている。

従来、プロピレン重合体の耐衝撃性を向上させる方法としては、上記のようにプロピレンブロック共重合体を形成する方法、あるいは結晶性ポリプロピレンに、ポリエチレン、ゴム状物質などの改質剤を配合してポリプロピレン組成物を形成する方法が知られている。このようなゴム状物質としては、一般的に非晶性あるいは低結晶性のエチレン・プロピレンランダム共重合体（EPR）、ポリイソブチレン、ポリブタジエンなどが用いら

れている。

しかしながら上記のようなゴム状物質の添加により耐衝撃性を向上させるためには、ポリプロピレンに多量のゴム状物質を含有させる必要があるが、ゴム状物質を多量に含有するポリプロピレン組成物は、耐衝撃性が改善されるものの、剛性などの機械的強度、耐熱性および表面硬度が大きく低下してしまう。

このため上記のようなゴム状物質とともに、剛性を付与するためにタルクなどの無機充填剤を含有するポリプロピレン組成物が提案されている。

しかしながら多量のゴム状物質を含有するポリプロピレン組成物は、タルクなどの無機充填剤の配合による剛性の向上には限界があって、高剛性が要求される用途には利用できないという問題点があった。

また従来技術により得られるプロピレン重合体は、用途によっては剛性、耐熱性が必ずしも充分とはいえず、利用が制限されることがあった。

このため剛性などの機械的強度、成形性、耐熱性に優れしかも耐衝撃強度にも優れたプロピレン系オレフィン重合体を得ることができるオレフィン重合体の製造方法の出現が望まれている。

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、剛性などの機械的強度、成形性、耐熱性などに優れしかも耐衝撃強度にも優れたオレフィン重合体を製造することができるオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的としている。

#### 発明の開示

本発明に係る第1のオレフィン重合体の製造方法は、

- (A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有する固体状チタン触媒成分と、

- 3 -

(B) 有機金属化合物と、

必要に応じて (C) 電子供与体

とからなるオレフィン重合用触媒(1) の存在下に、

(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程と、

(ii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成する工程とを、任意の順序で行ってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、  
次いで、

(D) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または

(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物

とからなるオレフィン重合用触媒(2) を重合系に添加して、

(iii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することを特徴としている。

本発明に係る第 2 のオレフィン重合体の製造方法は、

[ I -1 ] (A) 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上に、

(D) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属  
化合物

が担持されてなる固体状遷移金属触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と、

必要に応じて (C) 電子供与体

とからなるオレフィン重合用触媒(3) の存在下に、

(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程と、

(ii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成する工程とを、任意の順序で行ってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、次いで、

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または  
(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物

を重合系に添加して、

(iii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することを特徴としている。

本発明では、上記第 2 のオレフィン重合体の製造方法において、上記のような固体状遷移金属触媒成分 [I-1] に代えて、

(D-1) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を含む固体触媒成分上に、

(A-1) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含むチタン触媒成分が担持されてなる固体状遷移金属触媒成分 [I-2] を用いてオレフィン重合用触媒(4)を形成し、これをオレフィン重合用触媒(3)に代えて用いることもできる。

本発明に係る第 3 のオレフィン重合体の製造方法は、

[I-3] (A) 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上に、

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または  
(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物

が担持されてなる固体状遷移金属触媒成分と、

- (B) 有機金属化合物と、  
必要に応じて (C) 電子供与体と、  
からなるオレフィン重合用触媒(5) の存在下に、  
(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程と、  
(ii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成する工程とを、任意の順序で行ってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、  
次いで、  
(D) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を重合系に添加して、  
(iii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することを特徴としている。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る第 1 のオレフィン重合体の製造方法のプロセスフローを示す。

図 2 は、本発明に係る第 2 のオレフィン重合体の製造方法のプロセスフローを示す。

図 3 は、本発明に係る第 2 のオレフィン重合体の製造方法の他のプロセスフローを示す。

図 4 は、本発明に係る第 3 のオレフィン重合体の製造方法のプロセスフローを示す。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るオレフィン重合体の製造方法について具体的に説明する。

なお本発明において、「重合」という語は単独重合だけでなく共重合をも包含している意味で用いられることがあり、また「重合体」という語は単独重合体だけでなく共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法では、プロピレンブロック共重合体成分とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分とからなるオレフィン重合体を、重合により製造している。

具体的には、まずオレフィン重合用触媒を用いて、(i) 結晶性ポリプロピレン成分を製造する工程と、(ii) 低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を製造する工程とを任意の順序で行なってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、次いで、他の触媒成分を重合系に添加して、(iii) 低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することによりオレフィン重合体を製造している。

このような本発明において、第1のオレフィン重合体の製造方法では、

(A) 固体状チタン触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と、

必要に応じて (C) 電子供与体

とからなるオレフィン重合用触媒(1)を用いて、上記のプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、次いで重合系に、

(D) 特定の遷移金属化合物と、

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または

(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物

とからなるオレフィン重合用触媒(2)を添加して、

- 7 -

(iii) 低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することによりオレフィン重合体を製造している。

また本発明に係る第2のオレフィン重合体の製造方法では、

(A) 固体状チタン触媒成分上に、

(D) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物が担持されてなる固体状遷移金属触媒成分 [I-1] と、

(B) 有機金属化合物と、

必要に応じて (C) 電子供与体

とからなるオレフィン重合用触媒(3) を用いてプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、次いで重合系に、

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および/または

(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物

を添加して、

(iii) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することによりオレフィン重合体を製造している。

本発明では、上記第2のオレフィン重合体の製造方法において、上記のオレフィン重合用触媒(3) を形成する固体状遷移金属触媒成分 [I-1] に代えて、

(D-1) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を含む固体触媒成分上に、

(A-1) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有するチタン触媒成分が担持されてなる固体状遷移金属触媒成分 [I-2] を用いてオレフィン重合用触媒(4) を形成し、これをオレフィン重合用触媒(3) に代えて用いることもできる。

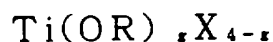
本発明に係る第3のオレフィン重合体の製造方法では、

(A) 固体状チタン触媒成分上に、  
 (E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または  
 (E-2) ルイス酸またはイオン性化合物  
 が担持されてなる固体状遷移金属触媒成分 [I-3] と、  
 (B) 有機金属化合物と、  
 必要に応じて (C) 電子供与体と、  
 からなるオレフィン重合用触媒(5) を用いてプロピレン系ブロック共重合  
 体成分を形成し、次いで重合系に、  
 (D) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を  
 添加して、  
 (iii) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することによりオ  
 レフィン重合体を製造している。  
 以下まず本発明に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられる各触媒  
 成分について説明する。

#### (A) 固体状チタン触媒成分

本発明で用いられる固体状チタン触媒成分 (A) は、下記のようなマグ  
 ネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体を接触させることにより  
 調製することができる。

固体状チタン触媒成分の調製に用いられるチタン化合物として具体的  
 に、たとえば次式で示される 4 価のチタン化合物を挙げることができる。



(式中、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)

このようなチタン化合物として、具体的には、

$\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{TiI}_4$  などのテトラハロゲン化チタン；

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

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

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

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-2-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。

これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく、さらにテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらチタン化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。さらにこれらのチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

固体状チタン触媒成分(A)の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

ここで還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえばマグネシウム-炭素結合あるいはマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化

マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどを挙げることができる。これらマグネシウム化合物は、単独で用いることもできるし、後述する有機金属化合物と錯化合物を形成していてもよい。また、これらマグネシウム化合物は、液体であってもよく、固体であってもよいし、金属マグネシウムと対応する化合物とを反応させることで誘導してもよい。さらに触媒調製中に上記の方法を用いて金属マグネシウムから誘導することもできる。

還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ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、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクト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；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロ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、*n*-オク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、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、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を例示することができる。

これら還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。

還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば還元性を有するマグネシウム化合物を、

ハロゲン、ハロゲン含有有機ケイ素化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物などのハロゲン化合物、アルコール、エステル、ケトン、アルデヒドなどの活性な炭素-酸素結合を有する化合物、ポリシロキサン化合物と接触させればよい。

なお本発明において、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物の外に、上記のマグネシウム化合物と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。さらに、上記の化合物を2種以上組み合わせる用いてもよい。

固体状チタン触媒成分(A)の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分(A)中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

上述したマグネシウム化合物の中では、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、ハロゲン含有マグネシウム化合物がさらに好ましく、塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが特に好ましい。

本発明で用いられる固体状チタン触媒成分(A)は、上記のようなマグネシウム化合物と、前述したようなチタン化合物および電子供与体(a)を接触させることにより形成される。

固体状チタン触媒成分(A)を調製する際に用いられる電子供与体(a)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸ハライド、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミ

ド、酸無水物、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート、含窒素環状化合物、含酸素環状化合物などが挙げられる。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、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1～18のアルコール類、

トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数1～18のハロゲン含有アルコール類、

フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6～20のフェノール類、

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類、

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類、

ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、

γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2～30の有機酸エステル類、

アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類、

メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類、

酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、

メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアミン類、

アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類、

無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、

ピロール、メチルピロール、ジメチルピロールなどのピロール類、

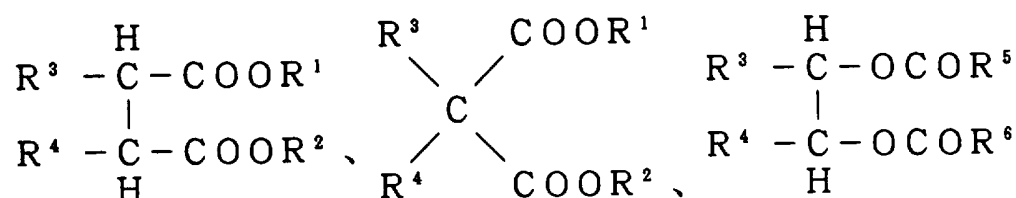
ピロリン；ピロリジン；インドール；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ジメチルピリジン、エチルメチルピリジン、トリメチルピリジン、フェニルピリジン、ベンジルピリジン、塩化ピリジンなどのピリジン類、

ピペリジン類、キノリン類、イソキノリン類などの含窒素環状化合物、

テトラヒドロフラン、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ピノールフラン、メチルフラン、ジメチルフラン、ジフェニルフラン、ベンゾフラン、クマラン、フタラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジテドロピランなどの環状含酸素化合物などが挙げられる。

また有機酸エステルとしては、下記一般式で示される骨格を有する多価

カルボン酸エステルを特に好ましい例として挙げる事ができる。



上記式中、 $\text{R}^1$  は置換または非置換の炭化水素基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  は、水素または置換または非置換の炭化水素基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{COOR}$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ 、 $\text{NH}_2$ などの基を有する。

このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、

コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、 $\alpha$ -メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 $\beta$ -メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジオクチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、

1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン

酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルなどの脂環族ポリカルボン酸エステル、

フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジ*n*-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ*n*-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ*n*-オクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、

3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

また多価カルボン酸エステルの他の例として、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ*n*-ブチル、セバシン酸ジ*n*-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステルなどを挙げることができる。

本発明では、さらに電子供与体(a)として、電子供与体(C)として後述するような有機ケイ素化合物あるいはポリエーテル化合物などを用いることもできる。

これらの他にも、水、アニオン系、カチオン系、非イオン系の界面活性剤を用いることもできる。

本発明では、電子供与体(a)として、これらのうち、カルボン酸エステルが好ましく、特に多価カルボン酸エステル、とりわけフタル酸エステル類が好ましい。

これらの化合物は2種以上併用することもできる。

また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体を接触させる際に、下記のような粒子状担体を用い、担体担持型の固体状チタン触媒成分（A）を調製することもできる。

このような担体としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}$ およびスチレンージビニルベンゼン共重合体などの樹脂などを挙げることができる。これら担体の中でも、好ましくは $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}_2\text{O}$ などを挙げることができる。

なお上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

固体状チタン触媒成分（A）は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体を接触させることにより製造することができる。公知の方法を含むあらゆる方法により製造することができる。

これら固体状チタン触媒成分（A）の具体的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体および炭化水素溶媒からなる溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

(2) マグネシウム化合物と電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物および好ましくは電子供与体を接触反応させる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

(4) マグネシウム化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶

媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。

(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11) マグネシウム化合物と、電子供与体と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体および／または有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。なお、この方法においては、上記電子供与体を少なくとも一回は用いることが好ましい。

(12) 還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11)あるいは(12)で得られる反応生成物に、電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(15)マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体と、チタン化合物とを粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉砕する工程を含んでもよい。また、粉砕後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機金属化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

(16)マグネシウム化合物を粉砕した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉砕時および／または接触・反応時に電子供与体や、反応助剤を用いることが好ましい。

(17)上記(11)～(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(18)金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。

(19)有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体と反応させる方法。

(20)マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物および／または電子供与体とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させる

ことが好ましい。

(21)還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属（アルミニウム）複合体を析出させ、次いで、電子供与体およびチタン化合物を反応させる方法。

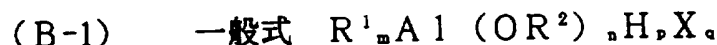
固体状チタン触媒成分（A）を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物 1 モル当り、電子供与体(a) は 0.01～5 モル、好ましくは 0.1～1 モルの量で用いられ、チタン化合物は 0.01～1000 モル、好ましくは 0.1～200 モルの量で用いられる。

このようにして得られる固体状チタン触媒成分（A）は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体含有している。

この固体状チタン触媒成分（A）において、ハロゲン／チタン（原子比）は約 2～200、好ましくは約 4～100 であり、前記電子供与体／チタン（モル比）は約 0.01～100、好ましくは約 0.2～10 であり、マグネシウム／チタン（原子比）は約 1～100、好ましくは約 2～50 であることが望ましい。

(B) 有機金属化合物

本発明では、オレフィン重合用触媒を形成する有機金属化合物 (B) とし、具体的には、下記のような周期律表第 I 族～第 III 族の有機金属化合物が用いられる。



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は炭素原子を通常 1～15 個、好ましくは 1～4 個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 $X$  はハロゲン原子を表し、 $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である) で表される有機アルミニウム化合物。



(式中、 $M^1$  は Li、Na、K であり、 $R^1$  は前記と同じである) で表される第 I 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は上記と同様であり、 $M^2$  は Mg、Zn または Cd である) で表される第 II 族または第 III 族のジアルキル化合物。

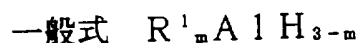
前記の (B-1) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は前記と同様であり、 $m$  は好ましくは  $1.5 \leq m \leq 3$  の数である) で表される化合物、



(式中、 $R^1$  は前記と同様であり、 $X$  はハロゲンであり、 $m$  は好ましくは  $0 < m < 3$  である) で表される化合物、



(式中、 $R^1$  は前記と同様であり、 $m$ は好ましくは  $2 \leq m < 3$  である) で表される化合物、



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は前記と同様であり、 $X$ はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$  であり、かつ  $m + n + q = 3$  である) で表される化合物などを挙げることができる。

(B-1) に属するアルミニウム化合物としては、より具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、

トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム、

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド、

$R^1_{2.5} \text{Al}(\text{OR}^2)_{0.5}$  など表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、

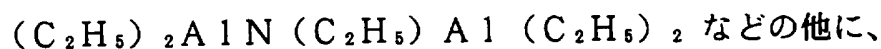
エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、

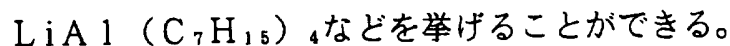
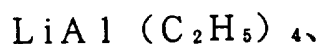
エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。

また(B-1)に類似する化合物としては、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物としては、たとえば、



メチルアルミノオキサンなどのアルミノオキサン類を挙げることでもできる。ただし後述するオレフィン重合用触媒(3) およびオレフィン重合用触媒(4)を形成する(B)有機金属化合物は、このアルミノオキサン類を含まない。

前記(B-2)に属する化合物としては、



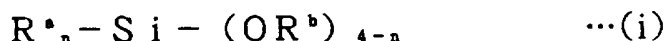
これらの中では有機アルミニウム化合物が好ましく用いられる。

(C) 電子供与体

本発明では、電子供与体 (C) として、有機ケイ素化合物(C-1) および複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (以下「ポリエーテル化合物」ともいう) (C-2) を用いることができる。

(C-1) 有機ケイ素化合物

本発明で用いられる有機ケイ素化合物は、下記式(i) で示される。



(式中、n は 1、2 または 3 であり、

n が 1 であるとき、R<sup>\*</sup> は 2 級または 3 級の炭化水素基であり、  
n が 2 または 3 であるとき、R<sup>\*</sup> の少なくとも 1 つは 2 級または 3 級の炭化水素基であり、R<sup>\*</sup> は同じであっても異なってもよく、

R<sup>b</sup> は炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基であって、4 - n が 2 または 3 であるとき、OR<sup>b</sup> は同じであっても異なってもよい。)

この式(i) で示される有機ケイ素化合物において、2 級または 3 級の炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこれらの基あるいは Si に隣接する炭素が 2 級または 3 級である炭化水素基が挙げられる。より具体的に、

置換シクロペンチル基としては、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2-n-ブチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基、2,4-ジメチルシクロペンチル基、2,5-ジメチルシクロペンチル基、2,3-ジエチルシクロペンチル基、2,3,4-トリメチルシクロペンチル基、2,3,5-トリメチルシクロペンチル基、2,3,4-トリエチルシクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、テトラエチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基を例

示することができる。

置換シクロペンテニル基としては、2-メチルシクロペンテニル基、3-メチルシクロペンテニル基、2-エチルシクロペンテニル基、2-n-ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンテニル基、2,4-ジメチルシクロペンテニル基、2,5-ジメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンテニル基、テトラメチルシクロペンテニル基、テトラエチルシクロペンテニル基などのアルキル基を有するシクロペンテニル基を例示することができる。

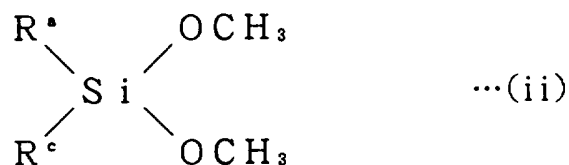
置換シクロペントジェニル基としては、2-メチルシクロペントジェニル基、3-メチルシクロペントジェニル基、2-エチルシクロペントジェニル基、2-n-ブチルシクロペントジェニル基、2,3-ジメチルシクロペントジェニル基、2,4-ジメチルシクロペントジェニル基、2,5-ジメチルシクロペントジェニル基、2,3-ジエチルシクロペントジェニル基、2,3,4-トリメチルシクロペントジェニル基、2,3,5-トリメチルシクロペントジェニル基、2,3,4-トリエチルシクロペントジェニル基、2,3,4,5-テトラメチルシクロペントジェニル基、2,3,4,5-テトラエチルシクロペントジェニル基、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペントジェニル基、1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペントジェニル基などのアルキル基を有するシクロペントジェニル基を例示することができる。

またS iに隣接する炭素が2級炭素である炭化水素基としては、i-プロピル基、s-ブチル基、s-アミル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基などを例示することができ、S iに隣接する炭素が3級炭素である炭化水素基としては、t-ブチル基、t-アミル基、 $\alpha, \alpha'$ -ジメチルベンジル基、アドマンチル基などを例示することができる。

このような式(i)で示される有機ケイ素化合物としては、具体的に、 $n$ が1である場合には、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、2,3-ジ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、iso-ブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチ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、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類が例示される。

$n$ が2である場合には、ジシクロペンチルジエトキシシラン、*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、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、*t*-ブチルメチ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、2-ノルボルナンメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類が例示される。

また $n$ が2である場合には、特に下記式(ii)で示されるジメトキシ化合物も挙げられる。



式中、 $R^a$  および  $R^c$  は、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、あるいはSiに隣接する炭素が2級炭素または3級炭素である炭化水素基を示す。

このような式(ii)で示される有機ケイ素化合物としては、たとえば、ジシクロペンチルジメトキシシラン、

ジシクロペンテニルジメトキシシラン、  
ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、  
ジ $t$ -ブチルジメトキシシラン、  
ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(2-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,4-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,5-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,3-ジエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(テトラメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(テトラエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、  
ジ(2-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、  
ジ(3-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、  
ジ(2-エチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、  
ジ(2- $n$ -ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,3-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,4-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,5-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、  
ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、

ジ (テトラメチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、  
ジ (テトラエチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2-メチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (3-メチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2-エチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2,3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2,4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2,3-ジエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジ (1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、  
ジt-アミル-ジメトキシシラン、  
ジ ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル) ジメトキシシラン、  
ジ (アドマンチル) ジメトキシシラン、  
アドマンチル-t-ブチルジメトキシシラン、  
シクロペンチル-t-ブチルジメトキシシラン、  
ジイソプロピルジメトキシシラン、  
ジs-ブチルジメトキシシラン、  
ジs-アミルジメトキシシラン、

イソプロピル-s-ブチルジメトキシシランなどが挙げられる。

nが3である場合には、

トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、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、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジ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のモノアルコキシシラン類などが挙げられる。

さらに有機ケイ素化合物(C-1)としては、下記のような式(iii)で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



(式中、RおよびR'は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である)

このような一般式(i)で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、

トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルフェノキシシラン、

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスo-トリルジメトキシシラン、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルト

リエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シランなど。

さらにこの式(iii)で示される有機ケイ素化合物に類似する化合物として、 $\gamma$ -クロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなども挙げられる。

なお式(iii)で示される有機ケイ素化合物と、前記式(i)で示される有機ケイ素化合物とは同一であってもよい。

これらは、2種以上組合わせて用いてもよい。

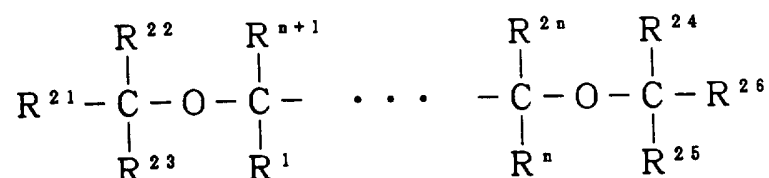
本発明では、これらのうちでも、ジメトキシシラン類特に式(ii)で示されるジメトキシシラン類が好ましく、具体的に、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ-*t*-アミルジメトキシシランなどが好ましい。

### (C-2) ポリエーテル化合物

本発明で用いられる複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物(ポリエーテル化合物)では、これらエーテル結合間に存在する原子は、炭素、ケイ素、酸素、硫黄、リン、ホウ素からなる群から選択される1種以上であり、原子数は2以上である。これらのうちエーテル結合間の原子に比較的嵩高い置換基、具体的には炭素数2以上であり、好ましくは3以上で直鎖状、分岐状、環状構造を有する置換基、より好ま

しくは分岐状または環状構造を有する置換基が結合しているものが望ましい。また2個以上のエーテル結合間に存在する原子に、複数の、好ましくは3～20より好ましくは3～10特に好ましくは3～7の炭素原子が含まれた化合物が好ましい。

このようなポリエーテル化合物(C-2)としては、たとえば下記式で示される化合物を挙げることができる。



式中、 $n$ は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、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り、任意の $R^1 \sim R^{26}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{2n}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。

上記のようなポリエーテル化合物(C-2)としては、具体的に、

2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、

2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-ブチル-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-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-フェニル-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、

2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、

2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、

- 2- (p-クロロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、
- 2- (ジフェニルメチル) -1,3-ジメトキシプロパン、
- 2- (1-ナフチル) -1,3-ジメトキシプロパン、
- 2- (2-フルオロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、
- 2- (1-デカヒドロナフチル) -1,3-ジメトキシプロパン、
- 2- (p-t-ブチルフェニル) -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-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-メチル-2-エチル-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-フェニル-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、
- 2,2-ビス (p-クロロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ビス (2-シクロヘキシルエチル) -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-メチル-2- (2-エチルヘキシル) -1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジベンジル-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-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-（1-メチルブチル）-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-（1-メチルブチル）-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2,2-ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2,2-ジ-t-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-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-フェニル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-フェニル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-ベンジル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-ベンジル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-シクロペンチル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-シクロヘキシル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2-イソプロピル-2-s-ブチル-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、  
2,3-ジフェニル-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、  
2,2-ジベンジル-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、

- 3 3 -

2,3-ジイソプロピル-1,4-ジエトキシブタン、  
2,2-ビス (p-メチルフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、  
2,3-ビス (p-クロロフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、  
2,3-ビス (p-フルオロフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、  
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、  
3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、  
3-メトキシメチルジオキサン、  
1,3-ジイソブトキシプロパン、  
1,2-ジイソブトキシプロパン、  
1,2-ジイソブトキシエタン、  
1,3-ジイソアミロキシプロパン、  
1,3-ジイソネオペンチロキシエタン、  
1,3-ジネオペンチロキシプロパン、  
2,2-テトラメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、  
2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、  
2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、  
1,2-ビス (メトキシメチル) シクロヘキサン、  
2,8-ジオキサスピロ [5,5] ウンデカン、  
3,7-ジオキサビシクロ [3,3,1] ノナン、  
3,7-ジオキサビシクロ [3,3,0] オクタン、  
3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、

6, 6-ジイソブチルジオキシヘプタン、  
1, 1-ジメトキシメチルシクロペンタン、  
1, 1-ビス（ジメトキシメチル）シクロヘキサン、  
1, 1-ビス（メトキシメチル）ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン、  
1, 1-ジメトキシメチルシクロペンタン、  
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、  
2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、  
2-イソプロピル-2-イソアミル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、  
2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、  
2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、  
2-イソブチル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、  
2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、  
2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、  
2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、  
2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、  
2-イソブチル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、  
2-イソブチル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、  
トリス（p-メトキシフェニル）ホスフィン、  
メチルフェニルビス（メトキシメチル）シラン、  
ジフェニルビス（メトキシメチル）シラン、  
メチルシクロヘキシルビス（メトキシメチル）シラン、  
ジ-t-ブチルビス（メトキシメチル）シラン、  
シクロヘキシル-t-ブチルビス（メトキシメチル）シラン、

i-プロピル-t-ブチルビス（メトキシメチル）シランなどが挙げられる。

これらは、2種以上組合わせて用いることもできる。

これらのうち、1,3-ジエーテル類が好ましく用いられ、特に、

2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-イソペンチル-2-イソプロピル-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、

2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンが好ましく用いられる。

本発明では、電子供与体（C）として、上記のような有機ケイ素化合物（C-1）とポリエーテル化合物（C-2）とを組合わせて用いることもできる。

また電子供与体（C）として、有機ケイ素化合物（C-1）および／またはポリエーテル化合物（C-2）とともに他の電子供与体（b）を併用することもできる。

このような他の電子供与体（b）としては、具体的に、固体状チタン触媒成分（A）を調製する際に示した電子供与体（a）、さらに下記のような窒素含有化合物、他の酸素含有化合物、燐含有化合物などが挙げられる。

電子供与体（b）として用いることができる窒素含有化合物としては、具体的には、2,6-置換ピペリジン類、2,5-置換ピペリジン類、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミン、1,3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換メチレンジアミン類などが挙げられる。

燐含有化合物としては、具体的には、トリエチルホスファイト、トリn-プロピルホスファイト、トリエチルプロピルホスファイト、トリn-ブチルホスファイト、トリエチルブチルホスファイト、ジエチルn-ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などが挙げられる。

酸素含有化合物としては、具体的には、2,6-置換テトラヒドロピラン類、2,5-置換テトラヒドロピラン類などが挙げられる。

### (D) 遷移金属化合物

本発明で用いられるシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物 (D) (以下メタロセン化合物 (D) とともいう) は、下記式 (1) で示される。



式中、Mは、周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属であり、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。Lは遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、xは遷移金属の原子価である。

シクロペンタジエニル骨格を有する基としては、たとえば

シクロペンタジエニル基、

メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基、

インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、置換インデニル基たとえば2-メチル-4-フェニルインデニル基、2-メチル-4-イソプロピルインデニル基などが挙げられる。

これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

これらのうちでは、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好まし

い。

式(1)で示される化合物が配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

またシクロペンタジエニル骨格を有する基以外の配位子Lは、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO<sub>2</sub>R基（Rはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1～8の炭化水素基）、ハロゲン原子または水素原子である。より具体的に、

炭素数1～12の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、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基などが挙げられ、

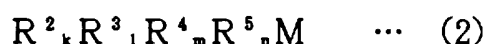
アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられ、

トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられ、

ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

SO<sub>3</sub>R基としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが挙げられる。

このようなメタロセン化合物(D)は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(2)で示される。



(式中、Mは上記式(1)と同様であり、

R<sup>2</sup>はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はシクロペンタジエニル骨格を有する基あるいは式(1)で他の配位子として示した基であり、kは1以上の整数であり、k + l + m + n = 4である。)

本発明では、上記式(2)で示される化合物のうちでも、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基であるメタロセン化合物すなわちシクロペンタジエニル骨格を有する基を少なくとも2個有するメタロセン化合物が好ましく用いられる。また上述したように2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

このようなメタロセン化合物(D)としては、具体的に、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(メチル-n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ

リド、

ビス（メチル-n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ド、

ビス（ジメチル-n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

リド、

ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジブロミド、

ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、

ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、

ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムブトキシクロリド、

ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシド、

ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルクロリド、

ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、

ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムベンジルクロリド、

ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジベンジル、

ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムフェニルクロリド、

ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムハイドライドクロリド、

リド、

ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、

ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、

ビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、

エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、

エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、  
エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、  
エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、  
エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、  
エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、  
エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、  
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、  
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、  
ジメチルシリレンビス（4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス (2-メチル-4- ( $\alpha$ -ナフチル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス (2-メチル-4- ( $\beta$ -ナフチル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス (2-メチル-4- (1-アントラセニル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス (2-メチル-ベンツインデニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス (4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

メチルフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、

ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジブロミド、

ビス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノクロリド、

ビス (シクロペンタジエニル) エチルジルコニウムモノクロリド、

ビス (シクロペンタジエニル) シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、

ビス (シクロペンタジエニル) フェニルジルコニウムモノクロリド、

ビス (シクロペンタジエニル) ベンジルジルコニウムモノクロリド、

ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドラ

イド、

ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノハイドライド、

ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、

ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルジルコニウム、

ビス（シクロペンタジエニル）ジベンジルジルコニウム、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、

ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、

ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、

ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（メチルエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、

ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
 ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
 ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
 ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
 ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。

また上記には、Mがジルコニウムであるメタロセン化合物を例示したが、上記化合物中のジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置き換えたメタロセン化合物を挙げることもできる。

これらのうちでは、

ビス（n-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
 ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
 ビス（1-メチル-3-n-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（1-n-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどが好ましく用いられる。

また本発明では、メタロセン化合物（D）として、下記式(3)で示される化合物を用いることもできる。



（Mは、周期率表第IV族またはランタニド系列の金属であり、

$L^*$  は、非局在化 $\pi$ 結合基の誘導体であり、金属M活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、

Xは、それぞれ独立に水素、または20以下の炭素、ケイ素またはゲル

マニウムを含有する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。)

このような式(3)で示される化合物のうちでも、具体的に、下記式(4)で示される化合物が好ましい。



Mはチタンまたはジルコニウムであり、Xは、上記と同様である。

CpはMに $\pi$ 結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基またはその誘導体である。

Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第IVA族の元素であり、

Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、

ZとYとで縮合環を形成してもよい。

このような式(4)で示される化合物としては、具体的に、

(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン)ジベンジルジルコニウム、

(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン)ジベンジルチタン、

(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン)ジメチルチタン、

((t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)ジメチルジルコニウム、

((t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)ジベンジルチタン、

((メチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)ジベンツヒドリルジルコニウム、

( (メチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイル) ジネオペンチルチタン、

( (フェニルホスフィド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) メチレン) ジフェニルチタン、

(ジベンジル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シラン) ジベンジルジルコニウム、

(ジメチル (ベンジルアミド) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シラン) ジ (トリメチルシリル) チタン、

(ジメチル (フェニルホスフィド) - (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シラン) ジベンジルジルコニウム、

(ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シラン) ジベンジルハフニウム、

( (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイル) ジベンジルチタン、

(2- $\eta^5$ - (テトラメチル-シクロペンタジエニル) -1-メチル-エタノレート (2-)) ジベンジルチタン、

(2- $\eta^5$ - (テトラメチル-シクロペンタジエニル) -1-メチル-エタノレート (2-)) ジベンジルジルコニウム、

(2- $\eta^5$ - (テトラメチル-シクロペンタジエニル) -1-メチル-エタノレート (2-)) ジメチルジルコニウム、

(2- ((4a, 4b, 8a, 9, 9a- $\eta$ )-9H-フルオレン-9-イル) シクロヘキサノレート (2-)) ジメチルチタン、

(2- ((4a, 4b, 8a, 9, 9a- $\eta$ )-9H-フルオレン-9-イル) シクロヘキサノレート (2-)) ジメチルジルコニウム、

(2- ((4a, 4b, 8a, 9, 9a- $\eta$ )-9H-フルオレン-9-イル) シクロヘキサノレ

ート(2-)) ジベンジルジルコニウムなどが挙げられる。

本発明では、上記のようなメタロセン化合物(D)は、2種以上組合わせて用いることもできる。

### (E) 触媒成分

本発明で用いられる触媒成分 (E) としては、(E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物および (E-2) ルイス酸またはイオン性化合物が挙げられる。

本発明では、触媒成分 (E) として (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物あるいは (E-2) ルイス酸またはイオン性化合物を用いることができ、また (E-1) と (E-2) とを組合わせて用いることもできる。

#### (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また

回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解あるいはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、

ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

またアルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物



7703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

具体的には、ルイス酸としては、BR<sub>3</sub>（Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、たとえば

トリフルオロボロン、

トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

またイオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。

具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえば

トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、

トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、

トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、

トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、

トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、

トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、

トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ホウ素、

トリブチルアンモニウムテトラ（m, m-ジメチルフェニル）ホウ素、

トリブチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ

素、

トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素などが挙げられる。 N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、たとえば

N,N-ジメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、

N,N-ジエチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、

N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえば

ジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、

ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

さらにイオン性化合物(b) として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボロネート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどを挙げることもできる。

さらにイオン性化合物として、下記のような化合物を挙げることもできる。

ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、

ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、

ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ウンデカボレート、

ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカボレート、

ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカボレート、

ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカクロロドデカボレート、

トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバデカボレート、

トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバウンデカボレート、  
トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバドデカボレート、  
トリ (n-ブチル) アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、

トリ (n-ブチル) アンモニウムブロモ-1-カルバドデカボレートなどの  
アニオンの塩 (なお上記には、対向イオンがトリ (n-ブチル) アンモニウム  
である化合物を例示したが、対向イオンはこれに限定されるものではない。  
)、

デカボラン (1 4)、  
7,8-ジカルバウンデカボラン (1 3)、  
2,7-ジカルバウンデカボラン (1 3)、  
ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、  
ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、  
トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (1 4)、  
トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (1 2)、  
トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート (1 3)、  
トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (1 2)、  
トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (1 2)、  
トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカル  
バウンデカボレート、  
トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジ  
カルバウンデカボレート、  
トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジ  
カルバウンデカボレート、  
トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジ

カルバウンデカボレート、

トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7, 8-ジカルバウンデカボレート、

トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4, 6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのボラン、カルボラン錯化合物またはカルボランアニオンの塩、

4-カルバノナボラン (1 4)、

1, 3-ジカルバノナボラン (1 3)、

6, 9-ジカルバデカボラン (1 4)、

ドデカハイドライド-1-フェニル-1, 3-ジカルバノナボラン、

ドデカハイドライド-1-メチル-1, 3-ジカルバノナボラン、

ウンデカハイドライド-1, 3-ジメチル-1, 3-ジカルバノナボランなどのカルボランまたはカルボランの塩、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1, 3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (Ⅲ)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (Ⅲ)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (Ⅲ)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (Ⅲ)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (Ⅲ)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (Ⅲ)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカヒドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、

ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカヒドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (Ⅲ)、

トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (Ⅲ)、

ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (Ⅳ)、

ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、

ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (Ⅳ) などの金属カルボランの塩または金属ボランアニオンが挙げられる。

上記のような化合物(E-2) は、2種以上組合わせて用いてもよい。

### オレフィン重合体の製造方法

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法では、プロピレンブロック共重合体成分とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分とからなるオレフィン重合体を、重合により製造するに際して、まずオレフィン重合用触媒を用いてプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、次いで、他の触媒成分を重合系に添加して、低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することによりオレフィン重合体を製造している。

上記のプロピレンブロック共重合体成分は、オレフィン重合用触媒（または後述する予備重合触媒）を用いて、(i) 結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程と、(ii) 低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成する工程とを任意の順序で行なうことにより形成することができるが、具体的には、まず(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を形成し、次いで(ii) エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することによりプロピレン系ブロック共重合体成分を製造することができる。

また(ii) エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成し、次いで(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を形成することによりプロピレン系ブロック共重合体成分を製造することもできる。

本発明において、プロピレン系ブロック共重合体成分は、(i) 結晶性ポリプロピレン成分を形成し、次いで(ii) 低結晶性または非結晶性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合成分を形成することにより製造されることが好ましく、以下これについて主として説明する。

### 第1のオレフィン重合体の製造方法

本発明に係る第1のオレフィン重合体の製造方法では、オレフィン重合用触媒(1)を用いて、

(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程と、

(ii) エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成する工程とを、任意の順序で行ってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、次いで、

オレフィン重合用触媒(2)を重合系に添加して、

(iii) エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することによりオレフィン重合体を製造している。

プロピレン系ブロック共重合体成分を形成する際に用いられるオレフィン重合用触媒(1)は、上記のような

(A) 固体状チタン触媒成分、

(B) 有機金属化合物、および

必要に応じて(C) 電子供与体から形成される。

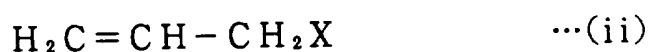
本発明では、このようなオレフィン重合用触媒(1)を形成する触媒成分に、炭素数2以上のオレフィンを予備重合させて予備重合触媒を形成してから用いることもできる。

予備重合される炭素数2以上のオレフィンとしては、具体的に、

エチレン、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 $\alpha$ -オレフィン、

シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどのシクロオレフィン、

さらに下記式(i)、(ii)で示されるオレフィンが挙げられる。



(式中、Xは、シクロアルキル基、アリール基または  $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ -\text{M}-\text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^3 \end{array}$  であり、

Mは、炭素またはケイ素であり、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は炭化水素基であり、 $\text{R}^3$  は、水素または炭化水素基である。)

Xで示されるシクロアルキル基としては、たとえばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。

また  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  で示される炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、あるいはノルボルニル基などが挙げられる。さらに  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  で示される炭化水素基には、ケイ素、ハロゲンが含まれていてもよい。

このような式(i) または(ii)で示される化合物としては、具体的に、

3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセンなどの分岐状 $\alpha$ -オレフィン、

アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン

類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキルシラン類などのビニル化合物が挙げられる。

これらのうち、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、アリルトリメチルシラン、ジメチルスチレンなどが好ましく、プロピレン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキサン、アリルトリメチルシランがより好ましい。

これらを2種以上組合せて予備重合させてもよい。

本発明では、上記のようなオレフィンを固体状チタン触媒成分(A) 1g当り0.01~2000g好ましくは0.1~200gの量で予備重合させて予備重合触媒を形成することが好ましい。

予備重合系における固体状チタン触媒成分(A)の濃度は、重合容積1リットル当り、チタン原子換算で、通常約0.01~200ミリモル好ましくは約0.05~100ミリモルであることが望ましい。

有機金属化合物触媒成分(B)は、固体状チタン触媒成分(A)中のチタン原子1モル当り、通常0.1~100モル好ましくは0.5~50モルの量で用いることができる。また電子供与体(C)は、チタン原子1モル当り、通常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モルの量で用いることができる。

予備重合は、たとえば重合不活性な炭化水素媒体の共存下に、上記のようなオレフィンおよび触媒成分を加え、温和な条件下で行うことができる。

予備重合は、たとえば重合不活性な炭化水素媒体の共存下に、上記のようなオレフィンおよび触媒成分を加え、温和な条件下で行うことができる。

この際用いられる炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタ

ン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロオク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；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分；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、あるいはこれらの組み合わせが挙げられる。これらのうち、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

予備重合の際の反応温度は、生成する予備重合体を実質的に不活性炭化水素媒体中に溶解しないような温度であることが好ましく、通常約 $-20 \sim +100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約 $-20 \sim +80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim +40^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。

予備重合においては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。また上記のような成分とともに必要に応じて予備重合触媒の形成に有用な他の化合物を用いることができる。

予備重合は、回分式、半連続式あるいは連続式いずれの方法で行ってもよい。

#### (i) 結晶性ポリプロピレン成分の形成

本発明の好ましい態様において、まず上記のようなオレフィン重合用触媒(1)（または予備重合触媒）の存在下に、(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を形成している。

結晶性ポリ $\alpha$ -オレフィン成分を形成する工程(i)においては、オレフィン重合用触媒(1)（または予備重合触媒）の存在下に、プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させている。

このような他の $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレンおよび炭素数4～1

0 の  $\alpha$ -オレフィンたとえば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセンなどが挙げられる。

さらに本発明の目的を損なわない範囲であれば、予備重合オレフィンとして示したような  $\alpha$ -オレフィン以外のオレフィン、さらには後述のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合工程(ii)において示されるようなジエン化合物を少量用いることもできる。これらは2種以上組合わせて用いることもできる。

このようなプロピレン以外のオレフィンから導かれる単位は、最終的にポリプロピレン成分中に5モル%好ましくは4モル%以下の量で存在するように用いることができる。

本発明では、この結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程(i)においては、プロピレンを単独重合させることが好ましい。

本発明では、この工程(i)を反応条件を変えて2段以上に分けて行うこともできる。

結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程(i)では、固体状チタン触媒成分(A)または予備重合触媒は、重合容積1リットル当たりチタン原子に換算して、約0.0001~50ミリモル好ましくは約0.001~10ミリモルの量で用いられることが望ましい。

有機金属化合物(B)は、固体状チタン触媒成分(A)中のチタン原子1モル当たり、1~2000モル好ましくは2~1000モルの量で用いることができる。電子供与体(C)は、チタン原子1モル当たり、0.001~5000モル好ましくは0.05~1000モルの量で必要に応じて用

いることができる。

この重合時に予備重合触媒が用いられる場合には、有機金属化合物（B）、電子供与体（C）の使用は任意であり、用いても用いなくてもよいが、これらを追加する時には、重合系中のチタン原子の濃度に対して上記のような量で用いることができる。

またこの重合時に必要に応じて追加される電子供与体（C）は、予備重合触媒を形成する際に用いた電子供与体（C）と同一であっても異なってもよい。

上記のような工程(i)は、溶媒懸濁重合法、液体状プロピレンを溶媒とする懸濁重合法、気相重合法などによって実施することができ、また回分式、半連続式、連続式いずれの方法においても行なうことができる。

溶媒懸濁重合法を実施する際には、重合溶媒として、重合不活性な炭化水素を用いることができる。このような不活性炭化水素としては、具体的には、予備重合の際に示したような炭化水素が挙げられ、脂肪族炭化水素が好ましい。

上記のようなプロピレンの重合工程は、通常、約 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 好ましくは約 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で、また通常、常圧 $\sim 100 \text{ Kg/cm}^2$ 好ましくは約 $2 \sim 50 \text{ Kg/cm}^2$ の圧力下で行なわれる。

この工程(i)では、水素（連鎖移動剤）を用いて、得られるポリプロピレンの分子量を調節することができる。

本発明では、上記のようにして結晶性ポリプロピレン成分を形成した後、ポリプロピレン成分の製造に用いた触媒失活処理を行なうことなく、次いでエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合成分を形成してプロピレン系ブロック共重合体する。

### (ii)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分の形成

低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合成分を形成する工程(ii)において、エチレンとの共重合に用いられる炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、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-エイコセンなどが挙げられ、これらは2種以上組合わせて用いることもできる。これらのうちでも、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどが好ましく用いられる。

エチレンと $\alpha$ -オレフィンとは、1 : 0.01～200好ましくは1 : 0.05～50のモル比で用いられることが望ましい。

このエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合工程(ii)においては、本発明の目的を損なわない範囲で、プロピレンの重合工程(i)で示したような $\alpha$ -オレフィン以外のオレフィン、さらに下記のようなジエン化合物を少量用いることもできる。

このようなジエン化合物としては、たとえば、

1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、イソブレン、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネンおよびジシク

ロペンタジエンなどが挙げられる。これらは2種以上組み合わせて用いることもできる。

エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合系内においては、前記ポリプロピレン成分は重合容積1リットル当り、10～1000g好ましくは10～800g特に好ましくは30～500gの量で用いられる。このポリプロピレンの量は、該ポリプロピレン中に含まれる固体状触媒成分(A)のチタン原子に換算すると、重合容積1リットル当り、通常0.0001～1ミリモル、好ましくは約0.001～0.5ミリモルであることが好ましい。

本発明では、オレフィン重合用触媒(1)を含むポリプロピレン成分の存在下に行なわれるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合系に、さらに触媒成分を追加することができる。触媒成分を追加する場合には、固体状チタン触媒成分(A)は、重合容積1リットル当り、0.0001～20ミリモル好ましくは0.001～20ミリモルの量で、電子供与体(C)は、重合系のチタン原子1モル当り、0.001～5000モル好ましくは0.01～1000モルの量で、有機金属化合物(B)は、重合系中のチタン原子1モル当り、1～2000モル好ましくは約2～1000モルの量で、それぞれ適宜用いることができる。

上記のようなエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合は、気相法で行なってもあるいは液相法で行なってもよく、また回分式、半連続式、連続式いずれの方法においても行なうことができる。さらにこの共重合を、反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。

共重合工程(ii)を溶媒懸濁重合法で実施する場合には、重合溶媒として、前述した不活性炭化水素を用いることができる。

エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合工程(ii)は、通常約-50～200℃好ましくは約20～100℃の重合温度で、また通常常圧～100Kg

/cm<sup>2</sup>、好ましくは約 2～5 0 Kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で行なわれる。

共重合時には、必要に応じて水素（連鎖移動剤）を添加して分子量を調節することもできる。

なおプロピレン系ブロック共重合体成分が、前述したような予備重合触媒を用いて製造される場合には、予備重合により形成されるオレフィンから導かれる単位（予備重合体）は、最終的に得られるプロピレン系ブロック共重合体成分中に、0.001～3重量%好ましくは0.005～2重量%の量で含有されることが好ましい。

上記のようなプロピレン系ブロック共重合体成分の製造工程では、高立体規則性のポリプロピレン成分を有するプロピレン系ブロック共重合体成分を得ることができる。

#### (iii) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分の形成

本発明に係る第1のオレフィン重合体の製造方法では、上記のようにオレフィン重合用触媒(1)を用いてプロピレンブロック共重合体成分を形成し、次いでエチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分(iii)を形成するが、このエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合系に、オレフィン重合用触媒(2)を添加している。

本発明で用いられるオレフィン重合用触媒(2)は、

(D) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物

(メタロセン化合物)と、

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および/または

(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物

(以下触媒成分(E)ともいう)とから形成される。

また本発明では、オレフィン重合用触媒(2)を形成する際には、上記メ

タロセン化合物(D)、触媒成分(E)とともに、必要に応じて有機アルミニウム化合物、担体などを用いることもできる。

この有機アルミニウム化合物としては、具体的には、前述のオレフィン重合用触媒(1)を形成する際に有機アルミニウム化合物(B)として示した化合物と同様のものが挙げられる。

また担体としては、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体が用いられる。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ などまたはこれらの混合物、たとえば $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを用いることができる。これらのうち $\text{SiO}_2$ および/または $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とするものが好ましい。

なお上記無機酸化物は、少量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していてもよい。

このような担体はその種類および製法により性状は異なるが、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが望ましい。またこの担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して用いられる。

また有機担体としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ である顆粒状ないしは微粒子状の固体有機化合物を挙げることができる。これら有機化合物とし

ては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2～14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体を挙げるができる。

本発明では、メタロセン化合物（D）、触媒成分（E）とともに、上記のような担体を用いて形成される担体担持型のオレフィン重合用触媒(2)が好ましく用いられる。

上記のような各成分からオレフィン重合用触媒(2)を形成する際には、各成分の接触順序は任意であるが、好ましくは担体と触媒成分（E）とを混合接触させ、次いでメタロセン化合物（D）を混合接触させ、さらに必要に応じて有機アルミニウム化合物を混合接触させる。

上記各成分は、これらと反応不活性な炭化水素溶媒中で接触させることができる。

担体を用いてオレフィン重合用触媒(2)を形成する場合には、担体1g当たりメタロセン化合物（D）が、 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ グラム原子（メタロセン化合物（D）に由来する遷移金属原子）好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ グラム原子の量で担持された触媒を形成することが望ましい。

また担体1g当りのアルミニウム量は、成分(E-1)中のアルミニウムと有機アルミニウム化合物中のアルミニウムとの合計で、 $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子、好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ グラム原子の量で用いられることが望ましい。

これら各成分を、通常 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度で、1分～50時間好ましくは10分～25時間接触させて、担体に担持された触媒を形成することができる。

また本発明で用いられるオレフィン重合用触媒(2)は、上記のような触

媒成分にオレフィンを予備重合させて予備重合触媒を形成してから用いることもできる。

この予備重合は、触媒成分を変える以外はオレフィン重合用触媒(1)の予備重合と同様に行なうことができる。

予備重合オレフィンとしては、前記オレフィン重合用触媒(1)の予備重合に用いたオレフィンと同様のものを用いることができるが、これらのうち、本重合時に用いられるエチレン、 $\alpha$ -オレフィンなどが好ましく用いられる。

予備重合では、上記のようなオレフィンをメタロセン化合物(D) 1 g 当り 1 ~ 1 0 0 0 0 0 g 好ましくは 2 ~ 5 0 0 0 0 g の量で予備重合させて予備重合触媒を形成することが望ましい。

予備重合系におけるメタロセン化合物(D)の濃度は、重合容積 1 リットル当り通常  $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$  モル/リットル好ましくは  $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$  モル/リットルの量で用いられることが望ましい。

成分(E)は、メタロセン化合物(D)中の遷移金属との原子比(A 1 または B / 遷移金属)で、通常 1 0 ~ 5 0 0 好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 の量で用いられることが望ましい。

また担体は、前述したような量で必要に応じて用いられ、有機アルミニウム化合物は、成分(E)中のアルミニウムまたはホウ素に対する原子比(A 1 / A 1 または B)が、通常 0 . 0 2 ~ 3 好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 . 5 となる量で必要に応じて用いることができる。

予備重合は、 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$  好ましくは  $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$  の温度で、0 . 5 ~ 1 0 0 時間好ましくは 1 ~ 5 0 時間程度行なうことができる。

予備重合は、上記のような各触媒成分の存在下、たとえば重合不活性な炭化水素溶媒中にオレフィンを導入することにより行うことができ、具体

的に担体に担持された触媒を用いる場合には下記のように行なうことができる。

炭化水素で懸濁された担体懸濁液に、成分(E)を加えて所定時間反応させる。その後上澄液を除去し、得られた固体成分を炭化水素で再懸濁化する。この系内へメタロセン化合物(D)を加え、所定時間反応させた後、上澄液を除去し固体触媒成分を得る。続いて有機アルミニウム化合物を含有する炭化水素に、上記で得られた固体触媒成分を加え、そこへオレフィンを導入して重合させることにより、予備重合触媒を得ることができる。

予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれでも行うことができ、また減圧、常圧あるいは加圧下のいずれでも行うことができる。予備重合においては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

本発明では、重合系に上記のようなオレフィン重合用触媒(2)を添加して、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分(iii)を形成している。

エチレンとの共重合に用いられる炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的に、前述のエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合工程(ii)で示した $\alpha$ -オレフィンと同様のものが挙げられ、これらは2種以上組合わせて用いることもできる。これらのうちでも、1-ブテン、1-オクテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどが好ましく用いられる。

またこの $\alpha$ -オレフィンは、共重合工程(ii)で用いられる $\alpha$ -オレフィンと同一であっても異なってもよい。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分(iii)を形成する際には、エチレンと $\alpha$ -オレフィンは、1:0.01～200好ましくは1:0.05～50のモル比で用いることが望ましい。

エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合工程は、気相重合法あるいは懸濁重合法、溶液重合法などの液相重合法いずれでも行なうことができ、また回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができる。

懸濁重合においては、重合溶媒として、重合不活性な炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。この炭化水素としては、オレフィン重合用触媒(1)の予備重合の際に示したような重合不活性な炭化水素を用いることができ、これらのうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましく用いられる。

本発明では、このエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合系に添加されるメタロセン化合物(D)として式(3)で示される化合物が用いられる場合には、気相重合法で行なうことが好ましく、式(4)で示される化合物が用いられる場合には、溶液重合法で行なうことが好ましい。

重合系において、メタロセン化合物(D)または予備重合触媒は、重合容積1リットル当り遷移金属原子の濃度として、約 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ グラム原子好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ グラム原子の量で用いられることが望ましい。触媒成分(E)は、メタロセン化合物(D)中の遷移金属との原子比(A1またはB/遷移金属)で、通常10～500好ましくは20～200の量で用いられることが望ましい。またこのオレフィン重合用触媒(2)は、前述のように担体に担持された触媒であることが好ましい。

エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合時に予備重合触媒が用いられる場合には、触媒成分(E)の使用は任意であり、用いても用いなくてもよいが、触媒成分(E)を追加するときには、重合系中の遷移金属に対して10～500好ましくは20～200の量で用いることができる。

また有機アルミニウム化合物は、触媒成分(E)中のアルミニウムまた

はホウ素に対する原子比 ( $A_1/A_1$  または  $B$ ) が、通常  $0.02 \sim 3$  好ましくは  $0.05 \sim 1.5$  となるような量で必要に応じて添加することができる。

エチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの共重合は、液相重合法では、通常  $-50 \sim 150^\circ\text{C}$  好ましくは  $0 \sim 120^\circ\text{C}$  で、気相重合法では、通常  $0 \sim 120^\circ\text{C}$  好ましくは  $20 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度で実施することが望ましい。

またこの共重合は、通常常圧ないし  $100\text{ kg/cm}^2$  好ましくは  $2 \sim 50\text{ kg/cm}^2$  の圧力条件下で行なわれる。

上記のようにオレフィン重合用触媒(2)の存在下にエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させると、組成分布の狭いエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分(iii)を形成することができる。

## 第2のオレフィン重合体の製造方法

本発明に係る第2のオレフィン重合体の製造方法では、オレフィン重合用触媒(3)またはオレフィン重合用触媒(4)を用いて、

(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を製造する工程と、

(ii) エチレンと炭素数  $3 \sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を製造する工程とを、任意の順序で行ってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、次いで

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および/または

(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物

を重合系に添加して、

(iii) エチレンと  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結

晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することによりオレフィン重合体を製造している。

本発明で用いられるオレフィン重合用触媒(3)は、

(A) 固体状チタン触媒成分上に、

(D) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物が担持されてなる固体状遷移金属触媒成分 [I-1] と、

(B) 有機金属化合物と、

必要に応じて (C) 電子供与体とから形成される。

また本発明で用いられるオレフィン重合用触媒(4)は、

(D-1) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を含む固体触媒成分上に、

(A-1) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有するチタン触媒成分が担持されてなる固体状遷移金属触媒成分 [I-2] と、

(B) 有機金属化合物と、

必要に応じて (C) 電子供与体とから形成される。

この第2のオレフィン重合体の製造方法において、上記オレフィン重合用触媒(3)およびオレフィン重合用触媒(4)を形成する (B) 有機金属化合物は、アルミノオキサン類を含まない。

本発明に係る第2のオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒(3)またはオレフィン重合用触媒(4)を形成する固体状遷移金属触媒成分 [I-1] または固体状遷移金属触媒成分 [I-2] は、前述したような各成分 (A)、(B)、(D) および必要に応じて (C) から下記のように調製される。

#### [I-1] 固体状遷移金属触媒成分

上記のような固体状チタン触媒成分 (A) 上に、メタロセン化合物 (D)

を担持させて固体状遷移金属触媒成分〔I-1〕を形成するには、具体的には下記のようにすることができる。

- (1) 炭化水素溶媒中で、固体状チタン触媒成分(A)と、メタロセン化合物(D)とを混合接触させる方法。
- (2) (1)で得られた懸濁液から炭化水素溶媒を蒸発させる方法。
- (3) 固体状チタン触媒成分(A)と、メタロセン化合物(D)とを共粉砕させる方法。
- (4) (3)を実施する際に、炭化水素溶媒またはハロゲン化炭化水素溶媒を共存させる方法。

上記方法のうち、(1)、(2)の方法が好ましい。

具体的に、炭化水素溶媒中で固体状チタン触媒成分(A)と、メタロセン化合物(D)とを接触させる際には、固体状チタン触媒成分(A)はチタン原子換算で0.1～200ミリグラム原子/リットル(炭化水素溶媒)好ましくは1～50ミリグラム原子/リットルの量で、メタロセン化合物(D)は0.1～50ミリモル/リットル好ましくは1～30ミリモル/リットルの量で用いられることが望ましい。またこのとき固体状チタン触媒成分(A)中のチタン原子に対するメタロセン化合物(D)中の遷移金属原子の比は、0.1～50好ましくは0.5～10であることが望ましい。

固体状チタン触媒成分(A)と、メタロセン化合物(D)とは、通常0～150℃好ましくは20～100℃の温度で、この温度によっても異なるが0.2～50時間好ましくは0.5～10時間接触させることが望ましい。

このように形成される固体状遷移金属触媒成分〔I-1〕において、固体状チタン触媒成分(A)上には、メタロセン化合物(D)は、遷移金属/チタン(原子比)で0.02～10好ましくは0.05～5の量で担持され

ていることが望ましい。

#### [ I -2] 固体状遷移金属触媒成分

本発明で用いられる固体状遷移金属触媒成分 [ I -2] は、

(D-1) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を含む固体触媒成分上に、

(A-1) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体含有するチタン触媒成分を担持させることにより形成される。

このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物（メタロセン化合物）を含む固体触媒成分(D-1)は、具体的に、前述の固体状チタン触媒成分(A)を調製する際に示したメタロセン化合物(D)を固体上に担持させることにより形成される。

この固体としては、具体的にオレフィン重合用触媒(2)において示したような10～300 $\mu$ m好ましくは20～200 $\mu$ mの粒径を有する顆粒状ないしは微粒子状の無機担体あるいは有機担体を用いることができる。

このような固体上に、メタロセン化合物を含有させて固体触媒成分(D-1)を形成するには、下記のように行なうことができる。

- (1) 炭化水素溶媒中で、固体とメタロセン化合物とを混合接触させる方法。この際、メタロセン化合物は炭化水素溶媒に溶解して用いることが好ましい。
- (2) (1) で得られた懸濁液から炭化水素溶媒を蒸発させる方法。
- (3) (1) において、予め固体を有機アルミニウム化合物、ハロゲン化ケイ素化合物で処理して用いる方法。
- (4) (1) において、予めメタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理して用いる方法。

固体触媒成分(D-1)を調製する際に用いられる各成分の使用量は、調製

方法によっても異なるが、たとえば固体 1 g 当りメタロセン化合物は、 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$  モル好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$  モルの量で用いられることが望ましい。

またこのようにして得られた固体触媒成分(D-1)において、固体 1 g 当りメタロセン化合物は、 $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-3}$  モル好ましくは  $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-3}$  モルより好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$  モルの量で担持された触媒を形成することが望ましい。

本発明で用いられる固体状遷移金属触媒成分 [I-2] は、上記のような固体触媒成分(D-1)に、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有するチタン触媒成分(A-1)を担持させることにより形成される。

このチタン触媒成分(A-1)は、マグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体(a)を接触させることにより得られ、これら各成分は、前述の固体状チタン触媒成分(A)を調製する際に示したものと同様である。

上記のような固体触媒成分(D-1)上に、チタン触媒成分(A-1)を担持させて固体状遷移金属触媒成分 [I-2] を形成するには、具体的には下記のようにすることができる。

- (1) 固体触媒成分(D-1)の存在下に、液状のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物とを反応させて固体触媒成分(D-1)上にマグネシウム・アルミニウム複合体を析出させ、次いでチタン化合物を反応させる方法。
- (2) 固体触媒成分(D-1)の存在下に、液状のマグネシウム化合物と液状のチタン化合物と有機アルミニウム化合物とを反応させて、固体触媒成分(D-1)上にマグネシウム・アルミニウム・チタン複合体を析出させる方法。
- (3) 固体触媒成分(D-1)の存在下に、液状のマグネシウム化合物と液状のチタン化合物とを反応させて、固体触媒成分(D-1)上にマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

(4) (3) で得られた固体成分をさらにチタン化合物と反応させる方法。

(5) 固体触媒成分(D-1) と液状のチタン化合物とを反応させた後、液状のマグネシウム化合物と反応させる方法。

上記の各方法において、電子供与体(a) はどの時点で添加してもよい。

このように固体触媒成分(D-1) 上にチタン触媒成分(A-1) が担持された固体状遷移金属触媒成分 [ I-2 ] を調製する際には、固体触媒成分(D-1) 中の遷移金属 1 グラム原子当り、通常、マグネシウム化合物は約 0.05 ~ 500 モル好ましくは 0.1 ~ 200 モルの量で、チタン化合物は約 0.02 ~ 100 モル好ましくは 0.05 ~ 50 モルの量で、電子供与体(a) は 0.01 ~ 500 モル好ましくは 0.05 ~ 200 モルの量で用いられる。

固体触媒成分(D-1) とチタン触媒成分(A-1) とは、通常 - 50 ~ 150 °C 好ましくは 20 ~ 100 °C の温度で、この温度によっても異なるが 0.2 ~ 100 時間好ましくは 0.5 ~ 50 時間接触させることが望ましい。

このようにして得られた固体状遷移金属触媒成分 [ I-2 ] において、固体触媒成分(D-1) 中の遷移金属とチタンとの原子比 (遷移金属 / チタン) は 0.02 ~ 10 好ましくは 0.05 ~ 5 であり、マグネシウムとチタンとの原子比 (Mg / Ti) は 1 ~ 100 好ましくは 2 ~ 50 であり、ハロゲンとチタンとの原子比 (ハロゲン / Ti) は 4 ~ 200 好ましくは 5 ~ 100 であることが望ましい。

本発明では、上記のようにオレフィン重合用触媒(3) または(4) を形成する触媒成分に、炭素数 2 以上のオレフィンを予備重合させて予備重合触媒を形成してから用いることもできる。この予備重合オレフィンとしては、オレフィン重合用触媒(1) の予備重合時に示したオレフィンと同様のものを用いることができる。

本発明では、上記のようなオレフィンを固体状遷移金属触媒成分 [ I-1 ]

- 7 7 -

または [I-2] 1 g 当り 0.01 ~ 2000 g 好ましくは 0.1 ~ 200 g の量で予備重合させて予備重合触媒を形成することが好ましい。

予備重合系における固体状遷移金属触媒成分の濃度は、重合容積 1 リットル当り、遷移金属原子換算で、通常約 0.01 ~ 200 ミリモル好ましくは約 0.05 ~ 100 ミリモルであることが望ましい。

有機金属化合物触媒成分 (B) は、固体状遷移金属触媒成分中の遷移金属原子 1 モル当り、通常 0.1 ~ 100 モル好ましくは 0.5 ~ 50 モルの量で用いることができる。また電子供与体 (C) は、遷移金属原子 1 モル当り、通常 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 モルの量で必要に応じて用いることができる。

予備重合は、たとえば重合不活性な炭化水素媒体の共存下に、上記のようなオレフィンおよび触媒成分を加え、温和な条件下で行うことができる。

予備重合は、上記のような触媒成分を用いる以外はオレフィン重合用触媒(1) の予備重合と同様にして行うことができる。

#### プロピレン系ブロック共重合体成分の形成

本発明に係る第 2 のオレフィン重合体の製造方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒(3) またはオレフィン重合用触媒(4) を用いて、

(i) 結晶性ポリプロピレン成分を製造する工程と、

(ii) 低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を製造する工程とを任意の順序で行なって、プロピレン系ブロック共重合体成分を形成するが、この(i) 結晶性ポリプロピレン成分を製造する工程と(ii) 低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を製造する工程とは、第 1 のオレフィン重合体の製造方法において、オレフィン重合用触媒(1) をオレフィン重合用触媒(3) またはオレフィン重合用触媒(4) に代える以外は第 1 のオレフィン重合体の製造方法と同様に行うこ

とができる。

結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程(i)では、固体状遷移金属触媒成分または予備重合触媒は、重合容積1リットル当り遷移金属原子に換算して、約0.0001～50ミリモル好ましくは約0.001～10ミリモルの量で用いられることが望ましい。

有機金属化合物(B)は、固体状遷移金属触媒成分中の遷移金属原子1モル当り、1～2000モル好ましくは2～1000モルの量で用いられ、電子供与体(C)は、遷移金属原子1モル当り、0.001～5000モル好ましくは0.05～1000モルの量で用いられることが望ましい。

この重合時に予備重合触媒が用いられる場合には、有機金属化合物(B)、電子供与体(C)の使用は任意であり、用いても用いなくてもよいが、これらを追加する時には、重合系中の遷移金属原子の濃度に対して上記のような量で用いることができる。

また(本)重合時に必要に応じて追加される電子供与体(C)は、予備重合触媒を形成する際に用いた電子供与体(C)と同一であっても異なってもよい。

エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合(ii)系内においては、前記ポリプロピレン成分(i)は重合容積1リットル当り、10～1000g好ましくは10～800g特に好ましくは30～500gの量で用いられる。このポリプロピレンの量は、該ポリプロピレン(i)中に含まれる固体状遷移金属触媒成分の遷移金属原子に換算すると、重合容積1リットル当り、通常0.0001～1ミリモル、好ましくは約0.001～0.5ミリモルであることが好ましい。

本発明では、ポリプロピレン成分(i)の存在下に行なわれるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合系に、さらに触媒成分を追加することができる。

触媒成分を追加する場合には、固体状遷移金属触媒成分は、重合容積 1 リットル当り、0.0001～20ミリモル好ましくは0.001～20ミリモルの量で、電子供与体(C)は、重合系の遷移金属原子1モル当り、0.001～5000モル好ましくは0.01～1000モルの量で、有機金属化合物(B)は、重合系中の遷移金属原子1モル当り、1～2000モル好ましくは約2～1000モルの量で、それぞれ適宜用いることができる。

なおプロピレン系ブロック共重合体成分が、前述したような予備重合触媒を用いて製造される場合には、予備重合により形成されるオレフィンから導かれる単位(予備重合体)は、最終的に得られるプロピレン系ブロック共重合体成分中に、0.001～3重量%好ましくは0.005～2重量%の量で含有されることが好ましい。

上記のようなプロピレン系ブロック共重合体成分の製造工程では、高立体規則性のポリプロピレン成分を有するプロピレン系ブロック共重合体成分を得ることができる。

### (iii) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分の形成

第2のオレフィン重合体の製造方法では、上記のようにオレフィン重合用触媒(3)またはオレフィン重合用触媒(4)を用いてプロピレン系ブロック共重合体成分を形成した後、次いで触媒失活処理されていないプロピレン系ブロック共重合体成分の共存下、重合系に、触媒成分(E)〔(E-1)有機アルミニウムオキシ化合物、および/または(E-2)ルイス酸またはイオン性化合物〕を添加して、

(iii) エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することによりオレフィン重合体を製造している。

本発明では、この触媒成分（E）に加えて、必要に応じて有機アルミニウム化合物などを用いることもでき、具体的には、前述のオレフィン重合用触媒を形成する際に有機金属化合物（B）として示した有機アルミニウム化合物と同様のものを用いることができる。

共重合系に添加される触媒成分（E）は、重合系中に存在する遷移金属との原子比（A 1 または B / 遷移金属）で、通常 10 ～ 500 好ましくは 20 ～ 200 の量で用いられることが望ましい。

また有機アルミニウム化合物は、触媒成分（E）中のアルミニウムまたはホウ素に対する原子比（A 1 / A 1 または B）が、通常 0.02 ～ 3 好ましくは 0.05 ～ 1.5 となるような量で必要に応じて添加することができる。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合成分(iii)を形成する工程は、上記のような触媒成分を用いる以外は、第1のオレフィン重合体の製造方法で示したエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合成分(iii)を形成する工程と同様にして行うことができる。

### 第3のオレフィン重合体の製造方法

本発明に係る第3のオレフィン重合体の製造方法では、  
[ I -3] 固体状遷移金属触媒成分と、  
（B）有機金属化合物と、  
必要に応じて（C）電子供与体と、  
からなるオレフィン重合用触媒(5)の存在下に、  
（i）プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を製造する工程と、  
（ii）エチレンと炭素数 3 ～ 20 の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結

晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を製造する工程とを、任意の順序で行ってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、次いで

(D) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を、重合系に添加して、

(iii) エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することを特徴としている。

本発明で用いられる固体状遷移金属触媒成分 [I-3] は、

(A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有する固体状チタン触媒成分上に、

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または

(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物を担持させることにより形成される。

#### [I-3] 固体状遷移金属触媒成分

上記のような固体状チタン触媒成分 (A) 上に、触媒成分 (E) を担持させて固体状遷移金属触媒成分 [I-3] を形成するには、具体的には下記のようにすることができる。

(1) 炭化水素溶媒中で、固体状チタン触媒成分 (A) と、成分 (E-1) および／または (E-2) とを混合接触させる方法。

(2) (1) で得られた懸濁液から炭化水素溶媒を蒸発させる方法。

(3) 固体状チタン触媒成分 (A) と、成分 (E-1) および／または (E-2) とを共粉砕する方法。

(4) (3) を実施する際に、炭化水素溶媒またはハロゲン化炭化水素溶媒を共存させる方法。

上記方法のうち、(1)、(2) の方法が好ましい。

具体的に、炭化水素溶媒中で固体状チタン触媒成分（A）と、成分（E-1）および／または（E-2）とを接触させる際には、固体状チタン触媒成分（A）は、チタン原子換算で0.1～200ミリグラム原子／リットル（炭化水素溶媒）好ましくは1～50ミリグラム原子／リットルの量で、成分（E-1）および／または（E-2）は0.1～5000ミリモル／リットル好ましくは1～1000ミリモル／リットルの量で用いられることが望ましい。またこのとき固体状チタン触媒成分（A）中のチタン原子に対する成分（E-1）中のA1および／または（E-2）中のホウ素の原子比は、0.1～1000好ましくは0.5～5000であることが望ましい。

固体状チタン触媒成分（A）と、成分（E-1）および／または（E-2）とは、通常0～150℃好ましくは20～100℃の温度で、この温度によっても異なるが0.2～50時間好ましくは0.5～10時間接触させることが望ましい。

このように形成される固体状遷移金属触媒成分〔I-3〕において、固体状チタン触媒成分（A）上には、触媒成分（E）〔成分（E-1）中のA1および／または（E-2）中のホウ素〕／チタン（原子比）で0.02～1000好ましくは0.05～500の量で担持されていることが望ましい。

オレフィン重合用触媒(5)は、

上記のような固体状遷移金属触媒成分〔I-3〕と、

有機金属化合物（B）と、

必要に応じて電子供与体（C）とから形成される。

本発明では、このようなオレフィン重合用触媒を形成する触媒成分に、炭素数2以上のオレフィンを予備重合させて予備重合触媒を形成してから用いることもでき、前述のオレフィン重合用触媒(1)、(3)または(4)と同様にして予備重合触媒を調製することができる。

本発明では、オレフィンを固体状遷移金属触媒成分〔I-3〕1g当り0.01～2000g好ましくは0.1～200gの量で予備重合させて予備重合触媒を形成することが好ましい。

予備重合系における固体状遷移金属触媒成分〔I-3〕の濃度は、重合容積1リットル当り、遷移金属原子換算で、通常約0.01～200ミリモル好ましくは約0.05～100ミリモルであることが望ましい。

有機金属化合物触媒成分(B)は、固体状遷移金属触媒成分中の遷移金属原子1モル当り、通常0.1～100モル好ましくは0.5～50モルの量で用いることが望ましい。

またこの予備重合時には電子供与体(C)の使用は任意であり、用いても用いなくてもよいが、遷移金属原子1モル当り、通常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、それぞれ必要に応じて用いることができる。

#### プロピレン系ブロック共重合体成分の形成

本発明では、オレフィン重合体を製造するに際して、まず上記のようなオレフィン重合用触媒(5) (または予備重合触媒)の存在下に、

(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を製造する工程と、

(ii) エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を製造する工程とを、任意の順序で行って、プロピレン系ブロック共重合体成分を形成するが、この(i) 結晶性ポリプロピレン成分を製造する工程と(ii) 低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を製造する工程とは、第1のオレフィン重合体の製造方法において、オレフィン重合用触媒(1)をオレフィン重合用触媒(5)に代える以外は第1のオレフィン重合

体の製造方法と同様に行うことができる。

結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程(i)では、固体状遷移金属触媒成分 [I-3] または予備重合触媒は、重合容積 1 リットル当り遷移金属原子に換算して、約 0.0001~50 ミリモル好ましくは約 0.001~10 ミリモルの量で用いられることが望ましい。

有機金属化合物 (B) は、固体状遷移金属触媒成分中の遷移金属原子 1 モル当り、1~2000 モル好ましくは 2~1000 モルの量で用いることができる。なお予備重合触媒が用いられるときには、有機金属化合物 (B) の使用は任意であり、用いても用いなくてもよい。

この重合工程(i)において、電子供与体 (C) の使用は任意であり、用いても用いなくてもよいが、また電子供与体 (C) は、遷移金属原子 1 モル当り、0.001~5000 モル好ましくは 0.05~1000 モルの量で、それぞれ必要に応じて用いることができる。

また (本) 重合時に用いられる有機金属化合物 (B)、電子供与体 (C) は、予備重合触媒を形成する際に用いた有機金属化合物 (B)、電子供与体 (C) と同一であっても異なってもよい。

本発明では、上記のようにして結晶性ポリプロピレン成分(i)を形成した後、ポリプロピレン成分の製造に用いたオレフィン重合用触媒の触媒失活処理を行なうことなく、次いでエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分(ii)を形成してプロピレン系ブロック共重合体を製造する。

エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合系内においては、前記ポリプロピレン成分は重合容積 1 リットル当り、10~1000 g 好ましくは 10~800 g 特に好ましくは 30~500 g の量で用いられる。このポリプロピレンの量は、該ポリプロピレン中に含まれる固体状遷移金属触媒成分の

遷移金属原子に換算すると、重合容積1リットル当り、通常0.0001～1ミリモル、好ましくは約0.001～0.5ミリモルであることが好ましい。

本発明では、ポリプロピレン成分の存在下に行なわれるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合系に、さらに触媒成分を追加することができる。触媒成分を追加する場合には、固体状遷移金属触媒成分〔I-3〕は、重合容積1リットル当り、0.0001～20ミリモル好ましくは0.001～20ミリモルの量で、電子供与体（C）は、重合系の遷移金属原子1モル当り、0.001～5000モル好ましくは0.01～1000モルの量で、有機金属化合物（B）は、重合系中の遷移金属原子1モル当り、1～2000モル好ましくは約2～1000モルの量で、それぞれ適宜用いることができる。

なおプロピレン系ブロック共重合体成分が、前述したような予備重合触媒を用いて製造される場合には、予備重合により形成されるオレフィンから導かれる単位（予備重合体）は、最終的に得られるプロピレン系ブロック共重合体成分中に、0.001～3重量%好ましくは0.005～2重量%の量で含有されることが好ましい。

上記のようなプロピレン系ブロック共重合体成分の製造工程では、高立体規則性のポリプロピレン成分を有するプロピレン系ブロック共重合体成分を得ることができる。

#### (iii) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分の形成

第3のオレフィン重合体の製造方法では、上記のようにオレフィン重合用触媒(5)を用いてプロピレン系ブロック共重合体成分を形成した後、次いで触媒失活処理されていないプロピレン系ブロック共重合体成分の共存下、重合系に、(D)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷

移金属化合物（メタロセン化合物）を添加して、

(iii) エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することによりオレフィン重合体を製造している。

本発明では、上記のようなメタロセン化合物（D）は、2種以上組合わせて用いることもできる。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合工程(iii)において、上記のようなメタロセン化合物（D）は、重合系中に存在するA1またはBとの原子比（A1またはB／遷移金属）で、通常0.0001～1.0好ましくは0.0005～5の量で添加されることが望ましい。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合成分(iii)を形成する工程は、上記のような触媒成分を用いる以外は、第1のオレフィン重合体の製造方法で示したエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合成分(iii)を形成する工程と同様にして行うことができる。

上記のような本発明に係るオレフィン重合体の製造方法によれば、剛性などの機械的強度に優れしかも耐衝撃強度にも優れたオレフィン重合体を得ることができる。

また本発明では、固体状チタン触媒成分単位量に対するオレフィン重合体の収率が高いので、生成ポリマー中の触媒残渣、特にハロゲン含量を相対的に低減させることができる。したがって生成したオレフィン重合体中の触媒を除去する操作を省略できるとともに、得られたオレフィン重合体を成形する際には、金型の発錆を抑制することができる。

上記のような本発明で得られるオレフィン重合体は、成形性、透明性、耐熱性などにも優れており、各種成形品に成形して広範な用途に用いるこ

とができる。

このようなオレフィン重合体のメルトフローレートMFR (ASTM D 1238 : 230℃、2.16kg荷重下)は、0.01～500g/10分好ましくは0.05～300g/10分であることが望ましい。

またオレフィン重合体の嵩比重は、0.20～0.70g/ml好ましくは0.25～0.65g/mlであることが望ましい。

上記のような本発明で得られるオレフィン重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を添加して用いることができる。

このような他の成分としては、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を挙げることができ、具体的には、ポリエチレン、上記以外のポリプロピレン、ポリ1-ブテンなどの $\alpha$ -オレフィン単独重合体または $\alpha$ -オレフィンの共重合体、 $\alpha$ -オレフィンとビニルモノマーとの共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレンなどの変性オレフィン重合体、ナイロン、ポリカーボネート、ABS、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンオキサイド、石油樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。

さらに本発明に係るオレフィン重合体は、各種添加剤を添加して用いてもよい。このような添加剤としては、たとえば核剤、耐熱安定剤、フェノール系、イオウ系、リン系などの酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、難燃剤、架橋剤、過酸化剤などの流れ性改良剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、耐候安定剤、ウェルド強度改良剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、充填剤、ゴム成分などを挙げることができる。

### 実施例

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下の実施例および比較例で得られたオレフィン重合体は、下記のようにして曲げ弾性率（FM）、アイゾット衝撃強度（IZ）を測定した。

オレフィン重合体 100 重量部に対して、テトラキス（メチレン（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ）ヒドロシンナメート）メタン 0.05 重量部、トリス（ミクストモノ&ジノニルフェニルフォスファイト）0.05 重量部およびステアリン酸カルシウム 0.1 重量部を添加して混合し、スクリー口径 20 mm の押出造粒機（サーモプラスチック社製）を用いて 250 °C で混練し造粒することによりオレフィン重合体の造粒物を得た。

得られた造粒物から、射出成形機（東芝機械製）を用いて成形温度 200 °C で下記のような各 ASTM 規格試験片に作成し、ASTM 規格の測定法に準拠して曲げ弾性率（FM）、アイゾット衝撃強度（IZ）を測定した。

曲げ弾性率（FM）：ASTM-D790 に準拠して測定した。

試験片 12.7 cm × 12.7 mm × 3.0 mm

アイゾット衝撃強度（IZ）：ASTM-D256 に準拠して測定した。

試験片 12.7 cm × 12.7 mm × 6.0 mm

（後ノッチ）

### 実施例 1

オレフィン重合用触媒(1) としての予備重合触媒(a) の調製

[固体状チタン触媒成分（A）の調製]

無水塩化マグネシウム 95.2 g、デカン 442 ml および 2-エチルヘキ

シリアルコール 390.6 g を 130℃ で 2 時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸 21.3 g を添加し、さらに 130℃ にて 1 時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。

このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃ に保持した四塩化チタン 200 ml 中に、この均一溶液の 75 ml を 1 時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を 4 時間かけて 110℃ に昇温し、110℃ に達したところでフタル酸ジイソブチル (DIBP) 5.22 g を添加し、これより 2 時間同温度にて攪拌保持した。

2 時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を 275 ml の四塩化チタンに再懸濁させた後、再び 110℃ で 2 時間、加熱した。

反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃ のデカンおよびヘキサンにて溶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。

上記のように調製された固体状チタン触媒成分 (A) 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 (A) の組成は、チタン 2.3 重量%、塩素 61 重量%、マグネシウム 19 重量%、DIBP 12.5 重量%であった。

#### [予備重合]

400 ml の攪拌機付き四ツ口ガラス製反応器に、窒素雰囲気下、精製ヘキサン 100 ml、トリエチルアルミニウム 10 ミリモル、2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン (IPAMP) 2 ミリモルおよび上記のようにして得られた固体状チタン触媒成分 (A) をチタン原子換算で 1 ミリモル添加した後、3.2 N リットル/時間の速度でプロピレンを 1 時間この反応器に供給した。重合温度は 20℃ に保った。

プロピレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を2回行った後、精製ヘキサンで再懸濁して触媒瓶に全量移液して予備重合触媒(a)を得た。

#### オレフィン重合用触媒(2)としての予備重合触媒(b)の調製

##### [固体メタロセン触媒の調製]

250℃で10時間乾燥したシリカ10.0kgを154リットルのトルエンで懸濁状にした後、0℃まで冷却した。その後、メチルアルミノオキシサンのトルエン溶液(A1=1.33モル/リットル)57.5リットルを1時間で滴下した。この際、系内の温度を0℃に保った。引続き0℃で30分間反応させ、次いで1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で20時間反応させた。その後60℃まで降温し上澄液をデカンテーション法により除去した。

このようにして得られた固体成分を、トルエンで2回洗浄した後、トルエン100リットルで再懸濁した。この系内へ、ビス(1-n-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr=27.0ミリモル/リットル)16.8リットルを80℃で30分間かけて滴下し、さらに80℃で2時間反応させた。その後、上澄液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより、1g当り3.5mgのジルコニウムを含有する固体触媒を得た。

##### [予備重合]

2.5モルのトリイソブチルアルミニウムを含有する87リットルのヘキサンに、上記で得られた固体触媒870gおよび1-ヘキセン260gを加え、35℃で5時間エチレンの予備重合を行うことにより、固体触媒1g当り10gのポリエチレンが予備重合されたメタロセン予備重合触媒(b)を得た。

### オレフィン重合体の製造

#### [重 合]

内容積 17 リットルのオートクレーブにプロピレン 3 kg、水素 45 リットルを装入し、60℃に昇温した後、トリエチルアルミニウム 15 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPMS) 15 ミリモルおよび上記で得られた予備重合触媒(a) をチタン原子換算で 0.05 ミリモル装入した。70℃に昇温した後これを 40 分保持してプロピレンのホモ重合を行った。

プロピレンのホモ重合終了後、ベントバルブを開け、重合器内圧力が常圧になるまで脱圧した。

脱圧終了後、引き続いてエチレンとプロピレンの共重合を行った。すなわち、エチレンを 240 Nリットル/時間、プロピレンを 960 Nリットル/時間、水素を 10 Nリットル/時間の量で重合器に供給した。重合器内の圧力が 10 kg/cm<sup>2</sup> G となるように重合器のベント開度を調節した。温度は 70℃に保持し、50 分間重合を行った。

エチレンとプロピレンとの共重合終了後、ベントバルブを開け、未反応のエチレンとプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧し、さらに減圧にした。

減圧終了後、引き続いてエチレンと1-ブテンとの共重合を行った。すなわち、エチレンと1-ブテンとの混合ガス (1-ブテン含量 12.3 モル%) の導入により常圧に戻し系内を 55℃とした。

次いで、上記で得られたメタロセン予備重合触媒(b) をジルコニウム原子換算で 0.04 ミリモルと、トリイソブチルアルミニウムを 4 ミリモル、オートクレーブ中に添加した。

その後、水素 400 ml および上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを

導入し、全圧  $8 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  に保ち、 $60^\circ\text{C}$  で 40 分間重合を行った。

重合器内の未反応ガスをパージし、生成した白色粉末を減圧下、 $80^\circ\text{C}$  で乾燥してポリマー（オレフィン重合体）を得た。収量は  $2426 \text{ g}$  であった。

得られたオレフィン重合体の MFR は  $32 \text{ g/10分}$  であり、嵩比重は  $0.43 \text{ g/ml}$  であった。結果を表 1 に示す。

### 実施例 2

実施例 1 において、「重合」を下記のように行なった以外は、実施例 1 と同様にしてオレフィン重合体を得た。

#### [重 合]

内容積  $17 \text{ リットル}$  のオートクレーブにプロピレン  $3 \text{ kg}$ 、水素  $45 \text{ リットル}$  を装入し、 $60^\circ\text{C}$  に昇温した後、トリエチルアルミニウム  $15 \text{ ミリモル}$ 、ジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPMS） $15 \text{ ミリモル}$  および実施例 1 で得られた予備重合触媒(a) をチタン原子換算で  $0.05 \text{ ミリモル}$  装入した。 $70^\circ\text{C}$  に昇温した後これを 40 分保持してプロピレンのホモ重合を行った。

プロピレンのホモ重合終了後、ベントバルブを開け、重合器内圧力が常圧になるまで脱圧した。

脱圧終了後、引き続いてエチレンとプロピレンの共重合を行った。すなわち、エチレンを  $240 \text{ Nリットル/時間}$ 、プロピレンを  $960 \text{ Nリットル/時間}$  の量で重合器に供給した。重合器内の圧力が  $10 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  となるように重合器のベント開度を調節した。温度は  $70^\circ\text{C}$  に保持し、80 分間重合を行った。

エチレンとプロピレンとの共重合終了後、ベントバルブを開け、未反応

- 9 3 -

のエチレンとプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧し、さらに減圧にした。

減圧終了後、引き続いてエチレンと1-ブテンとの共重合を行った。すなわち、エチレンと1-ブテンとの混合ガス（1-ブテン含量12.3モル%）の導入により常圧に戻し系内を55℃とした。

次いで、メタロセン予備重合触媒(b)をジルコニウム原子換算で0.04ミリモルと、トリイソブチルアルミニウムを4ミリモル、オートクレーブ中に添加した。

その後、水素400mlおよび上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入し、全圧8kg/cm<sup>2</sup>Gに保ち、60℃で40分間重合を行った。

重合器内の未反応ガスをパージし、生成した白色粉末を減圧下、80℃で乾燥してオレフィン重合体を得た。

結果を表1に示す。

#### 比較例 1

実施例1の「重合」において、エチレンと1-ブテンとを共重合させる際に、メタロセン予備重合触媒(b)およびトリイソブチルアルミニウムを添加せず、水素導入量を800mlとし、60℃で90分間重合を行なった以外は、実施例1と同様にしてオレフィン重合体を得た。

結果を表1に示す。

#### 比較例 2

実施例2の「重合」において、エチレンと1-ブテンとを共重合させる際に、メタロセン予備重合触媒(b)およびトリイソブチルアルミニウムを添加せず、水素導入量を800mlとし、60℃で90分間重合を行なった

以外は、実施例 2 と同様にしてオレフィン重合体を得た。

結果を表 1 に示す。

表 1

|       | ポリマー収量<br>g | MFR<br>(g/10分) | FM<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | I Z<br>(kg・cm/cm) |      |
|-------|-------------|----------------|-----------------------------|-------------------|------|
|       |             |                |                             | 23℃               | -30℃ |
| 実施例 1 | 2426        | 32             | 9400                        | 22                | 3.4  |
| 実施例 2 | 2353        | 31             | 9000                        | 24                | 4.1  |
| 比較例 1 | 2380        | 32             | 8600                        | 17                | 3.0  |
| 比較例 2 | 2296        | 30             | 7900                        | 19                | 3.0  |

### 実施例 3

#### [固体状遷移金属触媒成分 [I-1] の調製]

充分に窒素置換した 200 ml のガラス製フラスコに、実施例 1 で調製した固体状チタン触媒成分 (A) をチタン原子換算で 0.5 ミリモル、ビス (1-n-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 ( $Zr = 27.0$  ミリモル/リットル) 37.0 ml およびトルエン 13 ml を装入し、80℃で2時間攪拌した。その後、エバポレーターを用いて減圧下でトルエンを除去した。このようにして得られた固体部をトルエンで数回洗浄することにより固体状遷移金属触媒成分 [I-1] を得た。この固体状遷移金属触媒成分 [I-1] におけるジルコニウムとチタン原子の比 ( $Zr/Ti$ ) は 0.38 であった。

#### [予備重合]

400 ml の攪拌機付き四ツ口ガラス製反応器に、窒素雰囲気下、精製ヘキサン 100 ml、トリエチルアルミニウム 10 ミリモル、2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン (IPAMP) 2 ミリモルおよび上記のようにして得られた固体状遷移金属触媒成分 [I-1] をチタン原子換算で 1 ミリモル添加した後、3.2 N リットル/時間の速度でプロピレンを 1 時間この反応器に供給した。重合温度は 20℃に保った。

プロピレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を 2 回行った後、精製ヘキサンで再懸濁して触媒瓶に全量移液して予備重合触媒(c)を得た。

#### [重 合]

内容積 17 リットルのオートクレーブにプロピレン 3 kg、水素 45 リットルを装入し、60℃に昇温した後、トリエチルアルミニウム 15 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPMS) 15 ミリモルおよ

び上記で得られた予備重合触媒(c) をチタン原子換算で0.05ミリモル装入した。70℃に昇温した後これを40分保持してプロピレンのホモ重合を行った。

プロピレンのホモ重合終了後、ベントバルブを開け、重合器内圧力が常圧になるまで脱圧した。

脱圧終了後、引き続いてエチレンとプロピレンの共重合を行った。すなわち、エチレンを240Nリットル/時間、プロピレンを960Nリットル/時間、水素を10Nリットル/時間の量で重合器に供給した。重合器内の圧力が10kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように重合器のベント開度を調節した。温度は70℃に保持し、50分間重合を行った。

エチレンとプロピレンとの共重合終了後、ベントバルブを開け、未反応のエチレンとプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧し、さらに減圧にした。

減圧終了後、引き続いてエチレンと1-ブテンとの共重合を行った。すなわち、エチレンと1-ブテンとの混合ガス(1-ブテン含量12.3モル%)の導入により常圧に戻し系内を55℃とした。

次いで、メチルアルミノオキサンをA1原子換算で4ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを2ミリモル、オートクレーブ中に添加した。

その後、水素400mlおよび上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入し、全圧8kg/cm<sup>2</sup>Gに保ち、60℃で1時間重合を行った。

重合器内の未反応ガスをパージし、生成した白色粉末を減圧下、80℃で乾燥してポリマー(オレフィン重合体)を得た。収量は2385gであった。

得られたオレフィン重合体のMFRは33g/10分であり、嵩比重は0.44g/mlであった。結果を表2に示す。

#### 実施例 4

実施例 3 において、「重合」を下記のように行なった以外は、実施例 3 と同様にしてオレフィン重合体を得た。

#### [重 合]

内容積 17 リットルのオートクレーブにプロピレン 3 kg、水素 45 リットルを装入し、60℃に昇温した後、トリエチルアルミニウム 15 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPMS) 15 ミリモルおよび実施例 3 で得られた予備重合触媒(c) をチタン原子換算で 0.05 ミリモル装入した。70℃に昇温した後これを 40 分保持してプロピレンのホモ重合を行った。

プロピレンのホモ重合終了後、ベントバルブを開け、重合器内圧力が常圧になるまで脱圧した。

脱圧終了後、引き続いてエチレンとプロピレンの共重合を行った。すなわち、エチレンを 240 N リットル/時間、プロピレンを 960 N リットル/時間の量で重合器に供給した。重合器内の圧力が 10 kg/cm<sup>2</sup>G となるように重合器のベント開度を調節した。温度は 70℃に保持し、80 分間重合を行った。

エチレンとプロピレンとの共重合終了後、ベントバルブを開け、未反応のエチレンとプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧し、さらに減圧にした。

減圧終了後、引き続いてエチレンと1-ブテンとの共重合を行った。すなわち、エチレンと1-ブテンとの混合ガス (1-ブテン含量 12.3 モル%) の導入により常圧に戻し系内を 55℃とした。

次いで、メチルアルミノオキサンを A 1 原子換算で 4 ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを 2 ミリモル、オートクレーブ中に添加した。

その後、水素 4 0 0 m l および上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入し、全圧 8 kg/cm<sup>2</sup> G に保ち、6 0 °C で1 時間重合を行った。

重合器内の未反応ガスをパージし、生成した白色粉末を減圧下、8 0 °C で乾燥してポリマー（オレフィン重合体）を得た。

結果を表 2 に示す。

### 比較例 3

実施例 3 の「重合」において、エチレンと1-ブテンとを共重合させる際に、メチルアルミノオキサンおよびトリイソブチルアルミニウムを添加せず、水素導入量を 8 0 0 m l とし、6 0 °C で 9 0 分間重合を行なった以外は、実施例 3 と同様にしてポリマーを得た。

結果を表 2 に示す。

### 比較例 4

実施例 4 の「重合」において、エチレンと1-ブテンとを共重合させる際に、メチルアルミノオキサンおよびトリイソブチルアルミニウムを添加せず、水素導入量を 8 0 0 m l とし、6 0 °C で 9 0 分間重合を行なった以外は、実施例 4 と同様にしてポリマーを得た。結果を表 2 に示す。

表 2

|       | ポリマー収量<br>(g) | MFR<br>(g/10分) | FM<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | I Z<br>(kg・cm/cm) |        |
|-------|---------------|----------------|-----------------------------|-------------------|--------|
|       |               |                |                             | 2 3 °C            | -30 °C |
| 実施例 3 | 2385          | 3 3            | 9300                        | 21                | 3.3    |
| 実施例 4 | 2327          | 3 2            | 8800                        | 23                | 4.1    |
| 比較例 3 | 2340          | 3 2            | 8500                        | 17                | 3.1    |
| 比較例 4 | 2295          | 3 1            | 7800                        | 18                | 3.0    |

### 実施例 5

#### 「固体状ジルコニウム触媒成分①-1) の調製」

十分に窒素置換した 400 ml のガラス製フラスコに、700 °C で 5 時間焼成したシリカ（平均粒径 70  $\mu$ m、比表面積 260 m<sup>2</sup>/g、細孔容積 1.65 cm<sup>3</sup>/g）5 g、ジメチルアルミニウムモノクロリドのトルエン溶液（Al = 1 モル/リットル）52 ml およびトルエン 100 ml を加え 80 °C で 2 時間熱した。その後、上澄液をデカンテーションにより除き更にトルエンで洗浄した。その後、トルエン 100 ml およびビス（1-n-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr = 27.0 ミリモル/リットル）38.5 ml を添加し再び 80 °C で 1 時間熱した。その後、エバポレーターにより減圧下でトルエンを留去し、得られた固体をトルエンで洗浄することによりシリカ 1 g に対しジルコニウムが 9.0 mg 担持された固体状ジルコニウム触媒成分①-1) を得た。

#### 「固体状遷移金属触媒成分 [I-2] の調製」

十分に窒素置換した 200 ml のガラス製フラスコに、上記で調製された固体状ジルコニウム触媒成分①-1) を 5 g、ジエチルアルミニウムモノクロリドのヘキサン溶液（Al = 1.0 モル/リットル）3.2 ml およびヘキサン 35 ml を導入した。

次に、25 °C で MgCl<sub>2</sub> · 3 (2-エチルヘキシルアルコール) · 0.4 TiCl<sub>4</sub> の組成を持つヘキサン溶液（Mg = 1.0 mol/l）1.5 ml を添加し、その後、系内の温度を上げヘキサンを蒸発させることにより固体を得た。

得られた固体を 50 ml の四塩化チタンに懸濁させ、110 °C に昇温し、110 °C に達したところでフタル酸ジイソブチル（DIBP）0.5 g を

- 1 0 0 -

添加し、これより2時間同温度にて攪拌保持した。

反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を50mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、得られた懸濁液を再び110℃で2時間、加熱した。

反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンにて溶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することにより固体状遷移金属触媒成分〔I-2〕を得た。このようにして得られた固体状遷移金属触媒成分〔I-2〕中のジルコニウムとチタンの原子比(Zr/Ti)は0.95であった。

#### 「予備重合触媒(d)の調製」

400mlの攪拌機付き四ツ口ガラス製反応器に、窒素雰囲気下、精製ヘキサン100ml、トリエチルアルミニウム10ミリモル、2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン2ミリモルおよび上記で得られた固体状遷移金属触媒成分〔I-2〕をチタン原子換算で1ミリモル添加した後、20℃の温度で3.2Nl/時の速度でプロピレンを1時間、この反応器に供給した。プロピレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を2回行なった後、精製ヘキサンで再懸濁して触媒瓶に全量移液して予備重合触媒(d)を得た。

#### 「重合」

内容積17リットルのオートクレーブにプロピレン3kg、水素45リットルを装入し、60℃に昇温した後、トリエチルアルミニウム15ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン15ミリモルおよび上記で得られた予備重合触媒(d)をチタン原子換算で0.05ミリモル装入した。70℃に昇温した後これを40分間保持してプロピレンのホモ重合を行った。

- 1 0 1 -

プロピレンのホモ重合終了後、ベントバルブを開け、未反応のプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧した。

脱圧終了後、引き続いてエチレンとプロピレンとの共重合を行った。すなわち、エチレンを240 Nl/時間、プロピレンを960 Nl/時間、水素を10 Nl/時間の速度で重合器に供給した。重合器内の圧力が、10 kg/cm<sup>2</sup> Gとなるように重合器のベント開度を調節した。温度は70℃に保持し、50分間重合を行った。

エチレンとプロピレンとの共重合終了後、ベントバルブを開け、未反応のエチレンとプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧し、さらに減圧にした。

減圧終了後、引き続いてエチレンと1-ブテンとの共重合を行った。すなわち、エチレンと1-ブテンとの混合ガス（1-ブテン含量12.3モル%）の導入により常圧に戻し系内を55℃とした。

次いで、トリイソブチルアルミニウムを5ミリモルおよびメチルアルミノオキサンをアルミニウム原子換算で10ミリモル、オートクレーブ中に添加した。

その後、水素400 mlおよび上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入し、全圧8 kg/cm<sup>2</sup> Gに保ち、60℃で50分間重合を行った。

重合器内の未反応ガスをパージし、生成した白色粉末を減圧下、80℃で乾燥してポリマー（オレフィン重合体）を得た。

収量は2158 gであった。

得られたオレフィン重合体のMFRは32 g/10分であり、嵩比重は0.42 g/mlであった。結果を表3に示す。

### 実施例 6

実施例 5 の「重合」を以下のように行った以外は、実施例 5 と同様の方法でポリマーを行った。

#### 「重合」

内容積 17 リットルのオートクレーブにプロピレン 3 kg、水素 45 リットルを装入し、60℃に昇温した後、トリエチルアルミニウム 15 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン 15 ミリモルおよび実施例 5 で得られた予備重合触媒(d) をチタン原子換算で 0.05 ミリモル装入した。70℃に昇温した後これを 40 分間保持してプロピレンのホモ重合を行った。

プロピレンのホモ重合終了後、ベントバルブを開け、未反応のプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧した。

脱圧終了後、引き続いてエチレンとプロピレンとの共重合を行った。すなわち、エチレンを 240 Nl/時間、プロピレンを 960 Nl/時間の速度で重合器に供給した。重合器内の圧力が、10 kg/cm<sup>2</sup> G となるように重合器のベント開度を調節した。温度は 70℃に保持し、80 分間重合を行った。

エチレンとプロピレンとの共重合終了後、ベントバルブを開け、未反応のエチレンとプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧し、さらに減圧にした。減圧終了後、引き続いてエチレンと1-ブテンとの共重合を行った。すなわち、エチレンと1-ブテンとの混合ガス(1-ブテン含量 12.3 モル%) の導入により常圧に戻し系内を 55℃とした。

次いで、トリイソブチルアルミニウムを 5 ミリモルおよびメチルアルミノオキサンを、アルミニウム原子換算で 10 ミリモルオートクレーブへ添加した。

- 1 0 3 -

その後、水素 4 0 0 m l および上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入し、全圧 8 kg/cm<sup>2</sup> G に保ち、6 0 °C で 5 0 分間重合を行った。

重合器内の未反応ガスをパージし、生成した白色粉末を減圧下、8 0 °C で乾燥してポリマー（オレフィン重合体）を得た。

結果を表 3 に示す。

#### 比較例 5

実施例 5 の「重合」において、エチレンと1-ブテンとの共重合を行う際、トリイソブチルアルミニウムおよびメチルアルミノオキサンを添加せず、水素導入量を 9 0 0 m l とし、6 0 °C で 1 0 0 分間重合を行った以外は実施例 5 と同様にしてポリマーを得た。

結果を表 3 に示す。

#### 比較例 6

実施例 6 の「重合」において、エチレンと1-ブテンとの共重合を行う際、トリイソブチルアルミニウムおよびメチルアルミノオキサンを添加せず、水素導入量を 9 0 0 m l とし、6 0 °C で 1 0 0 分間重合を行った以外は実施例 6 と同様にしてポリマーを得た。

結果を表 3 に示す。

表 3

|       | ポリマー収量<br>(g) | MFR<br>(g/10分) | FM<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | IZ<br>(kg・cm/cm) |      |
|-------|---------------|----------------|-----------------------------|------------------|------|
|       |               |                |                             | 23℃              | -30℃ |
| 実施例 5 | 2158          | 32             | 9300                        | 20               | 3.3  |
| 実施例 6 | 2096          | 30             | 8700                        | 22               | 3.9  |
| 比較例 5 | 2173          | 31             | 8300                        | 16               | 2.9  |
| 比較例 6 | 2041          | 30             | 7700                        | 16               | 2.7  |

## 実施例 7

## 〔固体状遷移金属触媒成分〔I-3〕の調製〕

十分に窒素置換した200mlのガラス製フラスコに、トルエン50ml、上記で調製した固体状チタン触媒成分(A)をチタン原子換算で0.5ミリモル、メチルアルミノオキサンのトルエン溶液(A1=1.33モル/リットル)37.6mlを装入し、20℃で30分間攪拌した。

その後、エバポレーターを用いて減圧下でトルエンを除去した。このようにして得られた固体部をトルエンで数回洗浄することにより固体状遷移金属触媒成分〔I-3〕を得た。

この固体状遷移金属触媒成分〔I-3〕におけるA1/Ti原子比は85であった。

## 〔予備重合〕

400mlの攪拌機付き四ツ口ガラス製反応器に、窒素雰囲気下、精製ヘキサン100ml、トリエチルアルミニウム10ミリモル、2-イソペンチル

- 1 0 5 -

-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン (IPAMP) 2ミリモルおよび上記のようにして得られた固体状遷移金属触媒成分 [I-3] をチタン原子換算で1ミリモル添加した後、3.2Nリットル/時間の速度でプロピレンを1時間この反応器に供給した。重合温度は20℃に保った。

プロピレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を2回行った後、精製ヘキサンで再懸濁して触媒瓶に全量移液して予備重合触媒(e)を得た。

#### [重 合]

内容積17リットルのオートクレーブにプロピレン3kg、水素45リットルを装入し、60℃に昇温した後、トリエチルアルミニウム15ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPMS) 15ミリモルおよび上記で得られた予備重合触媒(e) をチタン原子換算で0.05ミリモル装入した。70℃に昇温した後これを40分保持してプロピレンのホモ重合を行った。

プロピレンのホモ重合終了後、ベントバルブを開け、重合器内圧力が常圧になるまで脱圧した。

脱圧終了後、引き続いてエチレンとプロピレンの共重合を行った。すなわち、エチレンを240Nリットル/時間、プロピレンを960Nリットル/時間、水素を10Nリットル/時間の量で重合器に供給した。重合器内の圧力が10kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように重合器のベント開度を調節した。温度は70℃に保持し、50分間重合を行った。

エチレンとプロピレンとの共重合終了後、ベントバルブを開け、未反応のエチレンとプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧し、さらに減圧にした。

減圧終了後、引き続いてエチレンと1-ブテンとの共重合を行った。すな

- 1 0 6 -

わち、エチレンと1-ブテンとの混合ガス（1-ブテン含量12.3モル%）の導入により常圧に戻し系内を55℃とした。

次いで、ビス（1-n-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドをZr原子換算で0.005ミリモル、オートクレーブ中に添加した。

その後、水素400mlおよび上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入し、全圧8kg/cm<sup>2</sup>Gに保ち、60℃で1時間重合を行った。

重合器内の未反応ガスをパージし、生成した白色粉末を減圧下、80℃で乾燥してポリマー（オレフィン重合体）を得た。収量は2270gであった。

得られたオレフィン重合体のMFRは34g/10分であり、嵩比重は0.41g/mlであった。結果を表4に示す。

#### 実施例 8

実施例7において、「重合」を下記のように行なった以外は、実施例7と同様にしてオレフィン重合体を得た。

結果を表4に示す。

#### 〔重 合〕

内容積17リットルのオートクレーブにプロピレン3kg、水素45リットルを装入し、60℃に昇温した後、トリエチルアルミニウム15ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPMS）15ミリモルおよび実施例7で得られた予備重合触媒(e)をチタン原子換算で0.05ミリモル装入した。70℃に昇温した後これを40分保持してプロピレンのホモ重合を行った。

プロピレンのホモ重合終了後、ベントバルブを開け、重合器内圧力が常

- 1 0 7 -

圧になるまで脱圧した。

脱圧終了後、引き続いてエチレンとプロピレンの共重合を行った。すなわち、エチレンを240Nリットル/時間、プロピレンを960Nリットル/時間の量で重合器に供給した。重合器内の圧力が10kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように重合器のベント開度を調節した。温度は70℃に保持し、80分間重合を行った。

エチレンとプロピレンとの共重合終了後、ベントバルブを開け、未反応のエチレンとプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧し、さらに減圧にした。減圧終了後、引き続いてエチレンと1-ブテンとの共重合を行った。すなわち、エチレンと1-ブテンとの混合ガス（1-ブテン含量12.3モル%）の導入により常圧に戻し系内を55℃とした。

次いで、ビス（1-n-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドをZr原子換算で0.005ミリモル、オートクレーブ中に添加した。

その後、水素400mlおよび上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入し、全圧8kg/cm<sup>2</sup>Gに保ち、60℃で1時間重合を行った。

重合器内の未反応ガスをパージし、生成した白色粉末を減圧下、80℃で乾燥してポリマー（オレフィン重合体）を得た。

#### 比較例 7

実施例7の「重合」において、エチレンと1-ブテンとを共重合させる際に、ビス（1-n-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを添加せず、水素導入量を800mlとし、60℃で90分間重合を行なった以外は、実施例7と同様にしてポリマーを得た。

結果を表4に示す。

#### 比較例 8

- 1 0 8 -

実施例 8 の「重合」において、エチレンと1-ブテンとを共重合させる際に、ビス(1-n-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを添加せず、水素導入量を800mlとし、60℃で90分間重合を行なった以外は、実施例 8 と同様にしてポリマーを得た。

結果を表 4 に示す。

表 4

|       | ポリマー収量<br>(g) | MFR<br>(g/10分) | FM<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | I Z<br>(kg・cm/cm) |      |
|-------|---------------|----------------|-----------------------------|-------------------|------|
|       |               |                |                             | 23℃               | -30℃ |
| 実施例 7 | 2270          | 34             | 9200                        | 20                | 3.3  |
| 実施例 8 | 2185          | 33             | 8600                        | 23                | 4.0  |
| 比較例 7 | 2114          | 32             | 8400                        | 16                | 2.9  |
| 比較例 8 | 2090          | 31             | 7500                        | 16                | 2.8  |

請求の範囲

1.

(A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有する固体状チタン触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と、

必要に応じて (C) 電子供与体

とからなるオレフィン重合用触媒(1) の存在下に、

(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程と、

(ii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成する工程とを、任意の順序で行ってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、次いで、

(D) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または

(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物

とからなるオレフィン重合用触媒(2) を重合系に添加して、

(iii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

- 1 1 0 -

2.

[ I-1] (A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含む  
する固体状チタン触媒成分上に、

(D) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属  
化合物

が担持されてなる固体状遷移金属触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と、

必要に応じて (C) 電子供与体

とからなるオレフィン重合用触媒(3) の存在下に、

(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の  $\alpha$ -オレフィン  
とを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程と、

(ii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結  
晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成する工  
程とを、任意の順序で行ってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、  
次いで、

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または

(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物

を重合系に添加して、

(iii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させてエ  
チレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することを特徴とするオレフ  
ィン重合体の製造方法。

- 1 1 1 -

3.

[ I -2] (D-1) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を含む固体触媒成分上に、

(A-1) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含むチタン触媒成分

が担持されてなる固体状遷移金属触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と、

必要に応じて (C) 電子供与体と、

からなるオレフィン重合用触媒(4) の存在下に、

(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程と、

(ii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成する工程とを、任意の順序で行ってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、次いで、

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または

(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物

を重合系に添加して、

(iii) エチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

- 1 1 2 -

4.

[ I-3] (A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含む  
する固体状チタン触媒成分上に、

(E) (E-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または

(E-2) ルイス酸またはイオン性化合物

が担持されてなる固体状遷移金属触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と、

必要に応じて (C) 電子供与体と、

からなるオレフィン重合用触媒(5) の存在下に、

(i) プロピレンを単独重合させるか、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィン  
とを共重合させて結晶性ポリプロピレン成分を形成する工程と、

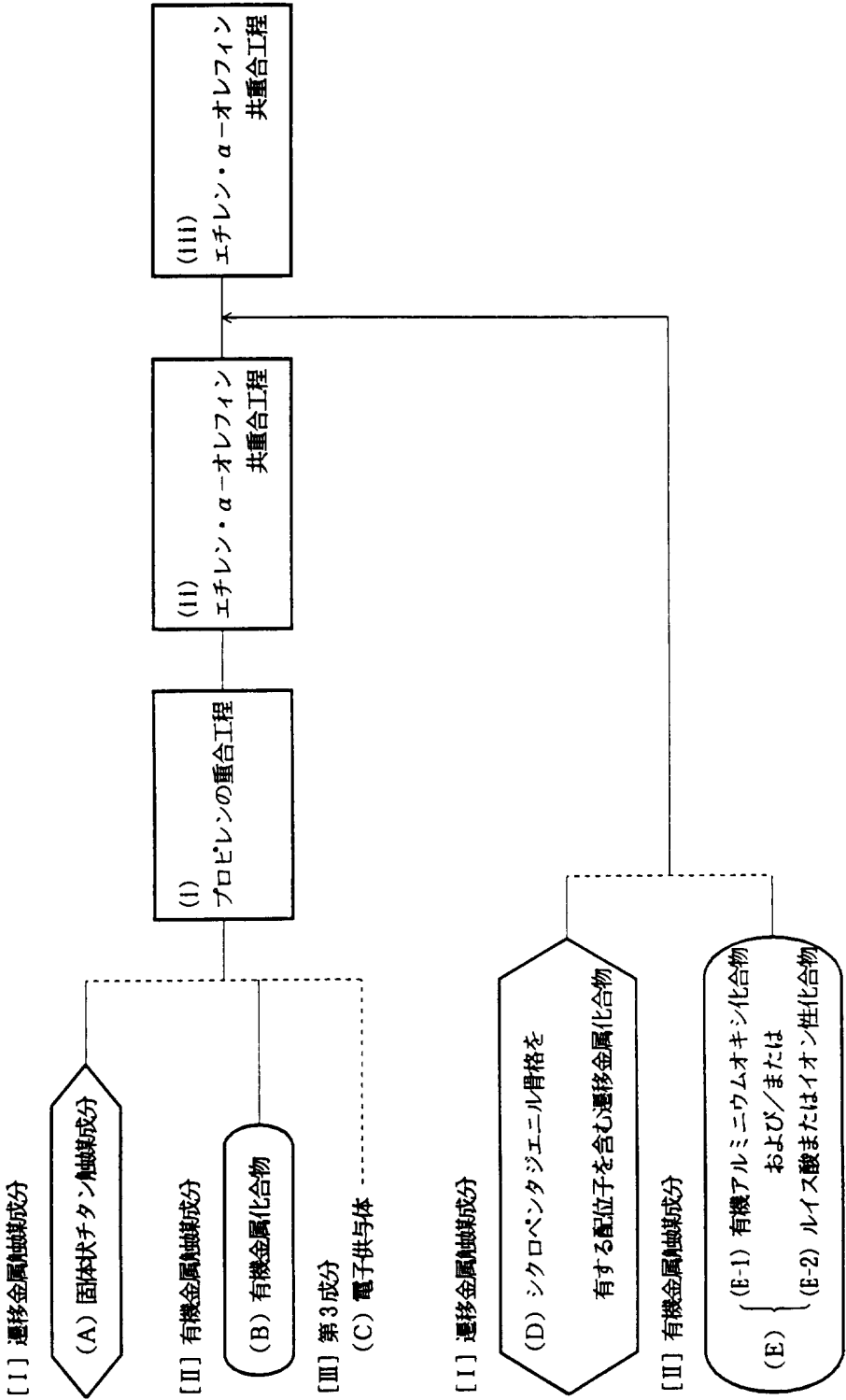
(ii) エチレンと炭素数 3 ～ 20 の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて低結  
晶性または非結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成する工  
程とを、任意の順序で行ってプロピレン系ブロック共重合体成分を形成し、

次いで、

(D) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を  
重合系に添加して、

(iii) エチレンと炭素数 3 ～ 20 の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させてエ  
チレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体成分を形成することを特徴とするオレフ  
ィン重合体の製造方法。

1/4  
FIG. 1



2/4

FIG. 2

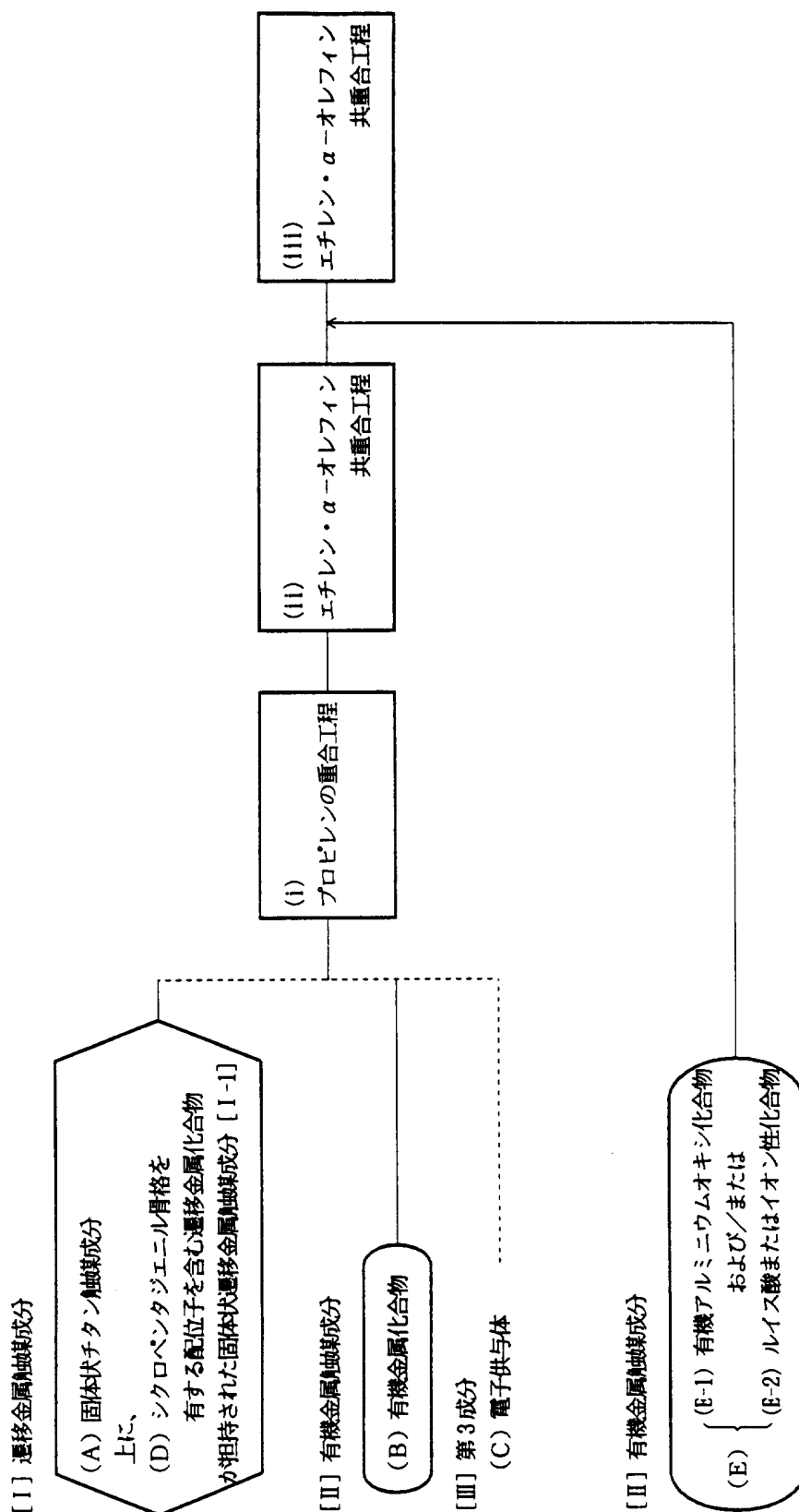
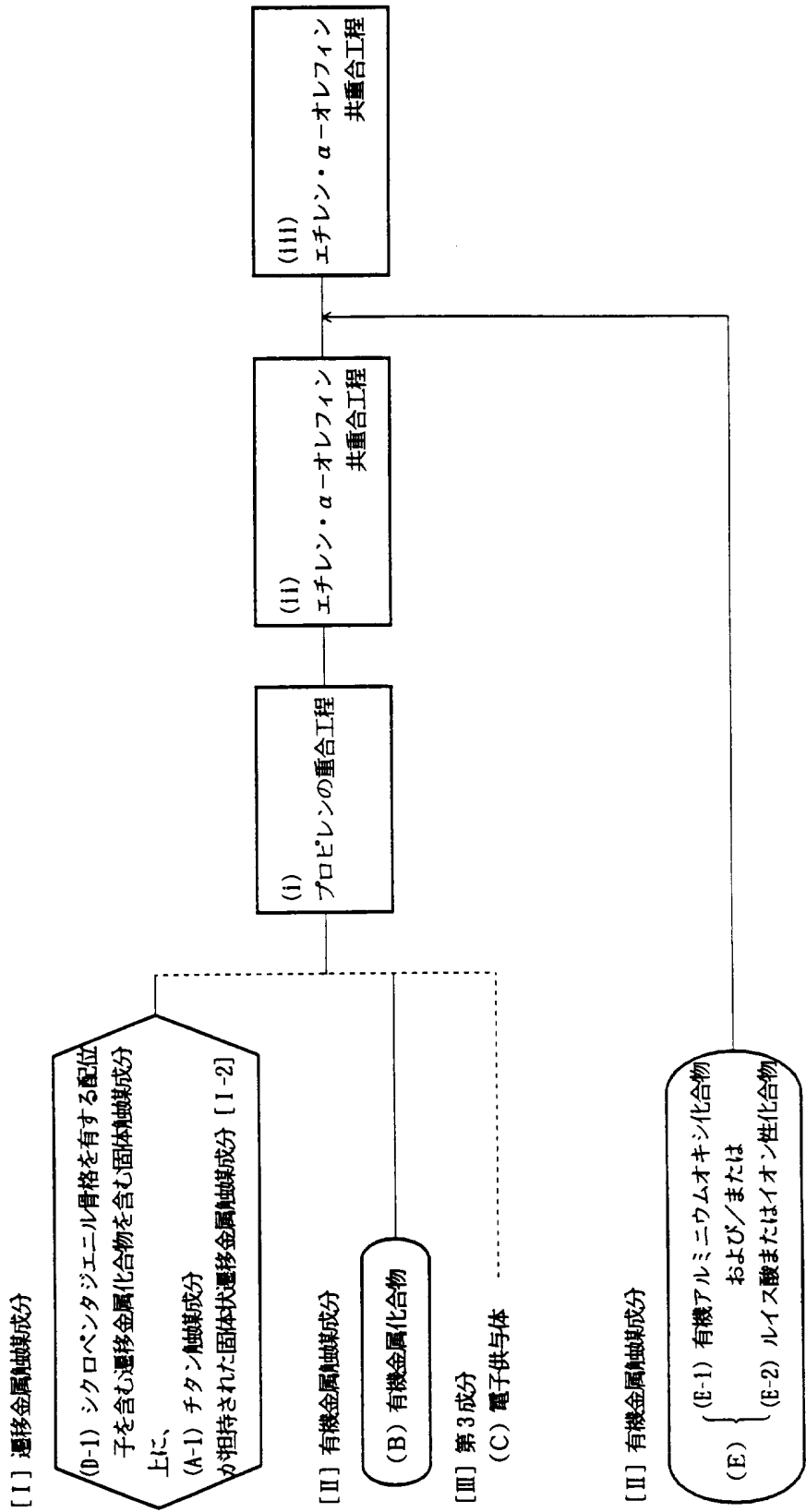
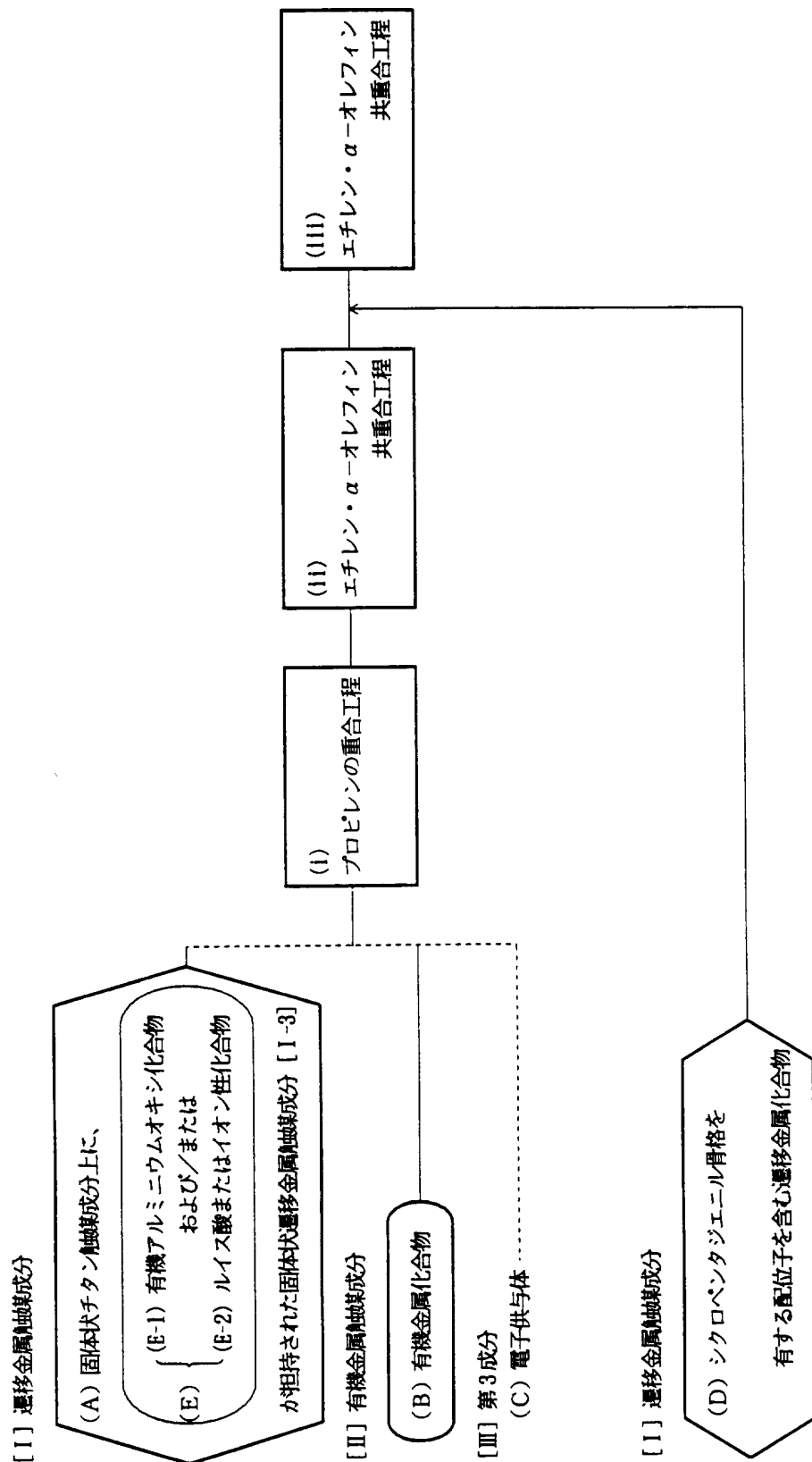


FIG. 3



4/4

FIG. 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00261

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08F297/08, C08F4/642, C08F4/654

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08F293/00-297/08, C08F4/00-4/82

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

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP, 63-27517, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.),<br>February 5, 1988 (05. 02. 88) (Family: none)    | 1 - 4                 |
| A         | JP, 58-32616, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.),<br>February 25, 1983 (25. 02. 83)<br>& US, 4454306, A | 1 - 4                 |

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

## \* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier document 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 17, 1996 (17. 04. 96)

Date of mailing of the international search report

May 14, 1996 (14. 05. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C08F297/08, C08F4/642, C08F4/654

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C08F293/00-297/08, C08F4/00-4/82

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

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<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------|
| A               | J P, 63-27517, A (三井石油化学工業株式会社) 5. 2月. 1988<br>(05. 02. 88), (ファミリーなし)     | 1-4              |
| A               | J P, 58-32616, A (三菱油化株式会社) 25. 2月. 1983 (25.<br>02. 83), & US, 4454306, A | 1-4              |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 04. 96

国際調査報告の発送日

14.05.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子

印

4 J

7537

電話番号 03-3581-1101 内線 3458