

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月4日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/121549 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/654 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051266
- (22) 国際出願日: 2016年1月18日(18.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-017404 2015年1月30日(30.01.2015) JP
- (71) 出願人: 東邦チタニウム株式会社(TOHO TITANIUM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 河野 浩之(KONO Hiroyuki); 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP). 魚住 俊也(UOZUMI Toshiya); 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP). 山田 新吾(YAMADA Shingo); 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP). 菅野 利彦(SUGANO Toshihiko); 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 赤塚 賢次, 外(AKATSUKA Kenji et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田2-3-6 楓ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR OLEFIN-POLYMERIZATION CATALYST AND PRODUCTION METHOD FOR OLEFIN POLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン類重合触媒の製造方法およびオレフィン類重合体の製造方法

(57) Abstract: Provided is a production method for an olefin-polymerization catalyst that, even when an electron-donating compound other than a phthalate ester is used, demonstrates excellent catalytic activity during polymerization and can produce an olefin polymer that has excellent stereoregularity and bulk density and has an excellent particle size distribution wherein fine/coarse particle content has been reduced. A production method for an olefin-polymerization catalyst, the method being characterized by having a step for bringing an olefin-polymerization solid catalytic component, a vinyl silane compound, an organic silicon compound, and an organic aluminum compound into contact in an inert organic solvent under an inert gas atmosphere in the absence of a specific vinyl compound, the olefin-polymerization solid catalytic component including a magnesium compound, a titanium halide compound, and an electron-donating compound that has a diol skeleton but does not have a phthalate ester structure, and the organic silicon compound having at least one group selected from among an alkoxy group and an amino group but not having a vinyl group. The production method is also characterized in that a cleaning treatment is not performed after the vinyl silane compound has been added to the reaction system.

(57) 要約: フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を用いた場合であっても、重合処理時に優れた触媒活性を示すとともに、立体規則性および高密度に優れ、微細粉の含有量が低減された粒度分布に優れたオレフィン類重合体を製造し得るオレフィン類重合触媒の製造方法を提供する。不活性ガス雰囲気下、マグネシウム化合物及びチタンハロゲン化合物を含むとともに、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一つの基を有する有機ケイ素化合物、および有機アルミニウム化合物を、特定のビニル化合物の不存在下、不活性有機溶媒中で接触させる工程を有し、前記ビニルシラン化合物を反応系内に加えた後、洗浄処理を施さないことを特徴とするオレフィン類重合触媒の製造方法である。

WO 2016/121549 A1

明 細 書

発明の名称：

オレフィン類重合触媒の製造方法およびオレフィン類重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン類重合触媒の製造方法およびオレフィン類重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、オレフィン類重合触媒として、チタン化合物などの遷移金属触媒成分とアルミニウム化合物などの典型金属触媒成分とを含む固体触媒が広く知られている。

[0003] オレフィン類重合触媒は、マグネシウム化合物を担体として用いた担持型触媒の登場により、重合活性が飛躍的に増大し、さらにエステル化合物などの電子供与性化合物を添加することで、炭素原子数3以上の α -オレフィンから立体規則性の高い重合体を製造することも可能となっている。

[0004] たとえば、活性の改良を目的として、フタル酸エステル等の電子供与性化合物が担持された固体状チタン触媒成分を、ビニル基含有ケイ素化合物で処理する技術（特許文献1（特開平03-234707号公報））等が知られている。

[0005] しかしながら、フタル酸エステル的一种であるフタル酸ジ-n-ブチルやフタル酸ベンジルブチルは、欧州のRegistration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH) 規制におけるSVHC (Substance of Very High Concern) として特定されており、環境負荷低減の観点から、SVHC物質を使用しない触媒系への転換要求が高まっている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平03-234707号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 一方、SVHC規制の対象とされていない電子供与性化合物として、コハク酸エステル、マレイン酸エステル、マロン酸エステル、エーテル化合物等を用いた固体触媒成分が知られている。

[0008] しかしながら、SVHC規制対象とされていない電子供与性化合物を用いた固体触媒成分は、いずれもフタル酸エステルを用いた固体触媒成分と同等の性能を発揮し難いことから、さらなる改良が求められていた。特に、窒素雰囲気等の不活性ガス雰囲気下で固体触媒成分と有機アルミニウム化合物および外部電子供与性化合物を接触させるプロセスが存在する重合設備においては、SVHC規制対象物質とされていない電子供与性化合物を用いた固体触媒成分は著しく活性を低下させる傾向があった。

[0009] また、オレフィン類重合触媒には、電子供与性化合物として、広く有機ケイ素化合物等が使用されているが、本発明者等が検討したところ、電子供与性化合物としてビニルシラン化合物のみを使用した場合、立体規則性並びに活性が不十分であり、活性と立体規則性をともに満足する触媒を提供し得ないばかりか、電子供与性化合物としてビニルシラン化合物を使用した場合、固体触媒成分または重合触媒の製造工程で減圧乾燥処理する際に揮散、消失し易く、このために所望の効果を発揮し難いことが判明した。

[0010] さらに、オレフィン類重合触媒としては、微粉および粗粉の含有量が低減されたオレフィン類重合体を製造することができ、重合時に重合体粉末の重合反応器への付着を抑制し得るものが求められるようになっている。

[0011] このような状況下、本発明は、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を用いた場合であっても、重合処理時に優れた触媒活性を示すとともに、立体規則性および嵩密度に優れ、微粗粉の含有量が低減された粒度分布に優れたオレフィン類重合体を製造し得るオレフィン類重合触媒を製造する方法および係る方法で得られたオレフィン類重合触媒を用いて簡便かつ低コストに

オレフィン類を重合するオレフィン類重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 上記技術課題を解決すべく、本発明者が鋭意検討を重ねた結果、不活性ガス雰囲気下、マグネシウム化合物およびチタンハロゲン化合物を含むとともに、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有機ケイ素化合物、および有機アルミニウム化合物を、一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^1$ (1) (ただし、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素残基である) で表される化合物の不存在下、不活性有機溶媒中で接触させる工程を有し、前記ビニルシラン化合物を反応系内に加えた後、洗浄処理を施さないことにより、上記技術課題を解決し得ることを見出し、本知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明は、

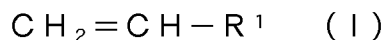
(1) オレフィン類重合触媒の製造方法であって、

不活性ガス雰囲気下、

マグネシウム化合物およびチタンハロゲン化合物を含むとともに、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分、

ビニルシラン化合物、

ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有機ケイ素化合物、および有機アルミニウム化合物を、下記一般式 (1)



(ただし、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素残基である) で表される化合物の不存在下、不活性有機溶媒中で接触させる工程を有し、

前記ビニルシラン化合物を反応系内に加えた後、洗浄処理を施さない

ことを特徴とするオレフィン類重合触媒の製造方法、

(2) 前記フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物が、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する第一の電子供与性化合物であり、さらに前記オレフィン類重合用固体触媒成分が、電子供与性化合物として、フタル酸エステル構造およびジエーテル構造を有さず、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミノ基から選ばれる電子供与性基を二個以上有する、第二の電子供与性化合物を含む上記(1)に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

(3) 前記フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物が、フタル酸エステル構造を有さず1,3-ジエーテル構造を有する第一の電子供与性化合物であり、さらに前記オレフィン類重合用固体触媒成分が、電子供与性化合物として、フタル酸エステル構造およびジエーテル構造を有さず、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミノ基から選ばれる電子供与性基を二個以上有する、第二の電子供与性化合物を含む上記(1)に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

(4) 前記第一の電子供与性化合物が、2,2-ジアルキル-1,3-ジアルコキシプロパンおよび9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレンから選ばれる1種以上である上記(2)または上記(3)に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

(5) 前記オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物を、不活性有機溶媒中で、1g/L以上の触媒濃度条件下、50℃以下の温度雰囲気中で1分間以上接触させる上記(1)～(4)のいずれか1項に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

(6) 前記ビニルシラン化合物が、下記一般式(II)



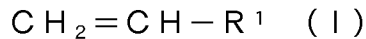
(ただし、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数1～10の飽和炭化水素化合物、炭素数1～10のハロゲン含有飽和炭化水素化

合物、炭素数6～20の芳香族炭化水素化合物、炭素数6～20のハロゲン芳香族炭化水素化合物から選ばれる基であって、 R^2 、 R^3 および R^4 は互いに同一であっても異なってもよい)

で表わされる化合物である上記(1)～(5)のいずれか1項に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

(7) 前記ビニルシラン化合物の使用量が、前記固体触媒成分中に含まれるチタンハロゲン化合物のチタン原子換算したモル量に対し、0.1～15倍のモル量である上記(1)～(6)のいずれか1項に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

(8) 上記(1)～(7)のいずれかに記載の製造方法で得られたオレフィン類重合触媒を、下記一般式(1)



(ただし、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素残基である)で表される化合物から選ばれる一種以上と接触させることを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法、

を提供するものである。

また、本発明は、好ましくは、

(1)' オレフィン類重合触媒の製造方法であって、

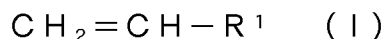
不活性ガス雰囲気下、

マグネシウム化合物およびチタンハロゲン化合物を含むとともに、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分、

ビニルシラン化合物、

ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有機ケイ素化合物、および

有機アルミニウム化合物を、下記一般式(1)



(ただし、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素残基である)で

表される化合物の不存在下、不活性有機溶媒中で接触させる工程を有し、

前記ビニルシラン化合物を反応系内に加えた後、洗浄処理を施さないことを特徴とするオレフィン類重合触媒の製造方法、

(2)' 前記フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物が、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する第一の電子供与性化合物であり、さらに前記オレフィン類重合用固体触媒成分が、電子供与性化合物として、フタル酸エステル構造およびジエーテル構造を有さず、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミノ基から選ばれる電子供与性基を二個以上有する、第二の電子供与性化合物を含む上記(1)'に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

(3)' 前記フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物が、フタル酸エステル構造を有さず1,3-ジエーテル構造を有する第一の電子供与性化合物であり、さらに前記オレフィン類重合用固体触媒成分が、電子供与性化合物として、フタル酸エステル構造およびジエーテル構造を有さず、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミノ基から選ばれる電子供与性基を二個以上有する、第二の電子供与性化合物を含む上記

(1)'に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

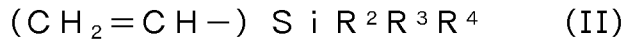
(4)' 前記第一の電子供与性化合物が、2,2-ジアルキル-1,3-ジアルコキシプロパンおよび9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレンから選ばれる1種以上である上記(2)'に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

(5)' 前記第一の電子供与性化合物が、2,2-ジアルキル-1,3-ジアルコキシプロパンおよび9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレンから選ばれる1種以上である上記(3)'に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

(6)' 前記オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物を、不活性有機溶媒中で、0.1 g/L以上の触媒濃度条件下、50℃以下の温度雰囲気中で1分間以上接触

させる上記（１）’に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

（７）’前記ビニルシラン化合物が、下記一般式（II）

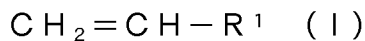


（ただし、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数１～１０の飽和炭化水素化合物、炭素数１～１０のハロゲン含有飽和炭化水素化合物、炭素数６～２０の芳香族炭化水素化合物、炭素数６～２０のハロゲン芳香族炭化水素化合物から選ばれる基であって、 R^2 、 R^3 および R^4 は互いに同一であっても異なってもよい）

で表わされる化合物である上記（１）’に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

（８）’前記ビニルシラン化合物の使用量が、前記固体触媒成分中に含まれるチタンハロゲン化合物のチタン原子換算したモル量に対し、０．１～１５倍のモル量である上記（１）’に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法、

（９）’上記（１）’～（８）’のいずれかに記載の製造方法で得られたオレフィン類重合触媒を、下記一般式（I）



（ただし、 R^1 は水素原子あるいは炭素数１～２０の炭化水素残基である）で表される化合物から選ばれる一種以上と接触させることを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法

を提供するものである。

発明の効果

[0014] 本発明の製造方法で得られるオレフィン類重合触媒は、オレフィン類重合用固体触媒成分がフタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含むであっても、有機ケイ素化合物とビニルシラン化合物とを併用することによって、このビニルシラン化合物のビニル基とTi活性点とが電子的な作用によって効果的に重合活性を向上させることができるとともに、上記ビニルシラン化合物のビニル基が上記固体触媒成分のTi活性点を保護し、有機アルミニウムによる過剰な反応を抑制することにより重合体粒子の凝集を抑制し、得られ

る重合体の立体規則性や嵩密度を高度に維持しながら上記重合体粒子の凝集物がほぐれる際に派生する微粉化物の発生や、重合体粉末の重合反応器への付着を効果的に低減することができる。

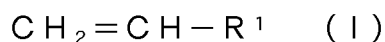
そして、本発明のオレフィン類重合触媒の製造方法においては、オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物を不活性有機溶媒中で接触させて重合触媒を製造するにあたり、反応系内にビニルシラン化合物を加えた後、洗浄処理を施さないものであることにより、可溶成分であるビニルシラン化合物の離脱（溶出）を抑制し、さらには洗浄処理後の減圧乾燥を不要とすることによりビニルシラン化合物の揮散や消失を抑制して、上記諸効果をより効果的に発揮することができる。

このため、本発明によれば、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を用いた場合であっても、重合処理時に優れた触媒活性を示すとともに、立体規則性および嵩密度に優れ、微粗粉の含有量が低減された粒度分布に優れたオレフィン類重合体を製造し得るオレフィン類重合触媒を製造する方法を提供することができるとともに、上記方法で得られたオレフィン類重合触媒を用いて簡便かつ低コストにオレフィン類を重合するオレフィン類重合体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 先ず、本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法について説明する。

本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法は、不活性ガス雰囲気下、マグネシウム化合物およびチタンハロゲン化合物を含むとともに、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物を含むオレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有機ケイ素化合物、および有機アルミニウム化合物を、下記一般式（1）



（ただし、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素残基である）で

表される化合物の不存在下、不活性有機溶媒中で接触させる工程を有し、前記ビニルシラン化合物を反応系内に加えた後、洗浄処理を施さないことを特徴とするものである。

[0016] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、オレフィン類重合用固体触媒成分を構成するマグネシウム化合物としては、特に制限されず、公知の物を用いることができる。

例えば、マグネシウム化合物としては、ジハロゲン化マグネシウム、ジアルキルマグネシウム、ハロゲン化アルキルマグネシウム、ジアルコキシマグネシウム、ジアリールオキシマグネシウム、ハロゲン化アルコキシマグネシウムあるいは脂肪酸マグネシウム等から選ばれる一種以上が挙げられる。

[0017] これらマグネシウム化合物の中、ジハロゲン化マグネシウム、ジハロゲン化マグネシウムとジアルコキシマグネシウムの混合物、ジアルコキシマグネシウムが好ましく、特にジアルコキシマグネシウムが好ましく、具体的にはジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、エトキシメトキシマグネシウム、エトキシプロポキシマグネシウム、ブトキシエトキシマグネシウム等が挙げられ、ジエトキシマグネシウムが特に好ましい。

また、上記ジアルコキシマグネシウムは、金属マグネシウムを、ハロゲン含有有機金属等の存在下にアルコールと反応させて得たものであってもよい。

[0018] さらに、上記ジアルコキシマグネシウムとしては、顆粒状または粉末状であり、その形状は不定形あるいは球状のものであってもよい。例えば球状のジアルコキシマグネシウムを使用した場合、より良好な粒子形状と狭い粒度分布を有する重合体粉末が得られ易く、重合操作時の生成重合体粉末の取り扱い操作性が向上し、生成重合体粉末に含まれる微粉に起因する重合体の分離装置におけるフィルターの閉塞等の問題を容易に解決することができる。

[0019] また、球状ジアルコキシマグネシウムは、必ずしも真球状である必要はなく、楕円形状あるいは馬鈴薯形状のものであってもよい。具体的には、粒子形状が、長軸径Lと短軸径Wとの比(L/W)が3以下であるものが好ましく

、1～2であるものがより好ましく、1～1.5であるものがさらに好ましい。

[0020] さらに、上記ジアルコキシマグネシウムは、平均粒径が1～200 μm のものが好ましく、5～150 μm のものがより好ましい。

上記ジアルコキシマグネシウムが球状のものである場合、その平均粒径は1～100 μm が好ましく、5～80 μm がより好ましく、10～60 μm がさらに好ましい。

また、上記ジアルコキシマグネシウムの粒度は、微粉及び粗粉が少なく、かつ粒度分布の狭いものが好ましい。具体的には、5 μm 以下の粒子が20%以下であるものが好ましく、5 μm 以下の粒子が10%以下であるものがより好ましい。一方、100 μm 以上の粒子が10%以下であるものが好ましく、100 μm 以上の粒子が5%以下であるものがより好ましい。

更にその粒度分布をD90/D10（ここで、D90は体積積算粒度で90%における粒径、D10は体積積算粒度で10%における粒度である。）で表すと3以下であるものが好ましく、2以下であるものがより好ましい。

[0021] なお、上記の如き球状のジアルコキシマグネシウムを製造する方法は、例えば、特開昭58-4132号公報、特開昭62-51633号公報、特開平3-74341号公報、特開平4-368391号公報、特開平8-73388号公報等に例示されている。

なお、上記ジアルコキシマグネシウムは、単独で、あるいは2種以上併用して用いることができる。

[0022] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、オレフィン類重合用固体触媒成分を構成するチタンハロゲン化合物としては、特に制限されず、公知の物を用いることができる。

例えば、チタンハロゲン化合物としては、特に制限されないが、一般式 $\text{T}_i(\text{OR}^2)_{4-i}\text{X}_{4-i}$ （式中、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 i は0以上4以下の整数である。）で表されるチタンテトラハライドおよびアルコキシチタンハライド等から選ばれる一種以上を挙

げることができる。

チタンハライドとしては、チタンテトラクロライド、チタンテトラブロマイド、チタンテトラアイオダイド等のチタンテトラハライドが例示され、アルコキシチタンハライドとしては、メトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、プロポキシチタントリクロライド、*n*-ブトキシチタントリクロライド、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジプロポキシチタンジクロライド、ジ-*n*-ブトキシチタンジクロライド、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリプロポキシチタンクロライド、トリ-*n*-ブトキシチタンクロライド等が例示される。

上記のうち、チタンテトラハライドが好ましく、チタンテトラクロライドがより好ましい。

[0023] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物としては、特に制限されない。

本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物としては、以下に示すフタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する第一の電子供与性化合物（以下、適宜、成分（D1）と称する）を挙げることができる。

[0024] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する第一の電子供与性化合物（成分（D1））としては、ジエーテル、ジオールジエステル、ジオールジカーボネート、ジオールエーテル化合物が挙げられ、1,3-ジエーテル（1,3-ジエーテル構造を有する化合物）、酸素間の炭素数が2~4のジオールジエステル、酸素間の炭素数が2~4のジオールジカーボネート、酸素間の炭素数が2~4のジオールエステルエーテル、酸素間の炭素数が2~4のジオールエーテルカーボネートが、より好ましい。

[0025] 上記1,3-ジエーテルとしては、フルオレン構造を有するか、あるいは

炭素数3～7のアルキル基もしくはシクロアルキル基を二個有する構造が好ましく、具体的には、2, 2-ジアルキル-1, 3-ジアルコキシプロパン、2, 2-ジシクロアルキル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロアルキルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパンおよび9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレンから選ばれるいずれか一種以上を挙げることができ、上記の中でも、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレンから選ばれる一種以上が好ましく、2, 2-ジアルキル-1, 3-ジアルコキシプロパンおよび9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレンから選ばれる1種以上であることがより好ましい。

上記酸素間の炭素数が2～4のジオールジエステル、酸素間の炭素数が2～4のジオールジカーボネート、酸素間の炭素数が2～4のジオールエステルエーテル、酸素間の炭素数が2～4のジオールエーテルカーボネートとして、具体的には、2, 4-ペンタンジオールジベンゾエート、3-メチル-2, 4-ペンタンジオールジベンゾエート、3-メチル-5-t-ブチル-1, 2-フェニレンジベンゾエート、3, 5-ジイソプロピル-1, 2-フェニレンジベンゾエート、1, 8-ナフチルジアリロエート、5-t-ブチル-1, 2-フェニレンジフェニルジカーボネート、3-メチル-5-t-ブチル-1, 2-フェニレンジエチルカーボネート、2-エトキシエチルメチルカーボネート、2-エトキシエチルエチルカーボネート、2-ベンジルオキシエチルフェニルカーボネートから選ばれる一種以上が好ましく用いられる。

[0026] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法においては、オレフィン類重合用固体触媒成分が、上記第一の電子供与性化合物(成分(D1))とともに、電子供与性化合物として、フタル酸エステル構造およびジエーテル構造を有さず、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミノ基から選ばれる電子供与性基を二個以上有する、第二の電子供与性化合物(以下、適宜

、成分（D 2）と称する）を含むものであることが好ましい。

成分（D 2）は、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有するものであってもよく、この場合は、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物として、成分（D 1）と併用してもよいし、成分（D 1）に代えてオレフィン類重合用固体触媒成分を構成する電子供与性化合物として使用することができる。

[0027] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、フタル酸エステル構造およびジエーテル構造を有さず、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミノ基から選ばれる電子供与性基を二個以上有する第二の電子供与性化合物（成分（D 2））としては、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミノ基から選ばれる電子供与性基を二個以上有し、第一の電子供与性化合物とは異なる構造を有するものが挙げられる。

[0028] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、成分（D 2）がエステル基を有するものである場合、成分（D 2）としては、1～3個のエステル基を有する電子供与性化合物が好ましく、エステル基を2つ有するジカルボン酸ジエステル、エステル基を3つ以上有するポリカルボン酸ポリエステル、エステル基とアルコキシ基を其々一個ずつ有するエーテルカルボン酸エステル、ポリオールエステルおよび、置換フェニレン芳香族ジエステル等から選ばれる一種以上であることがより好ましい。

[0029] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、成分（D 2）がエステル基を有するものである場合、より具体的には、フタル酸エステル構造を有さない化合物のうち、ジカルボン酸ジエステル、エーテルカルボン酸エステルおよびジオールエステルから選ばれる一種以上が好ましく、マレイン酸ジエチル、ベンジリデンマロン酸ジエチル、2，3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル、シクロヘキサン-1，2-ジカルボン酸ジエチル、シクロヘキサン-1，2-ジカルボン酸ジ-n-プロピル、シクロヘキサン-1，2-ジカルボン酸ジ-n-ブチル、3-エトキシ-2-イソプロピルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-t-ブチルプロピオン酸エチル、3-

エトキシ-2-tert-ペンチルプロピオン酸エチル、2,4-ペンタンジオールジベンゾエート、3-メチル-2,4-ペンタンジオールジベンゾエート、3-メチル-5-tert-ブチル-1,2-フェニレンジベンゾエート、3,5-ジイソプロピル-1,2-フェニレンジベンゾエートから選ばれる一種以上がより好ましい。

[0030] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、成分(D2)がエーテル基を有するものである場合、ジエーテル構造を有さないものから適宜選定することができる。

[0031] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、成分(D2)がカーボネート基を有するものである場合、成分(D2)としては、1~3個のカーボネート基を有する化合物が好ましく、カーボネート基とアルコキシ基を其々一個ずつ有するカーボネート-エーテル、カーボネート基とエステル基を其々一個ずつ有するカーボネート-エステル、またはカーボネート基とカルボキシル基を其々一個ずつ有する化合物、カーボネート基を二個有するジカーボネート、カーボネート基を3個以上有するポリカーボネート等から選ばれる一種以上が挙げられる。

上記カーボネート基を有する化合物の中でも、カーボネート-エーテル、カーボネート-エステルおよびジカーボネートが好ましく、2-エトキシエチルメチルカーボネート、2-エトキシエチルエチルカーボネート、2-プロポキシエチルメチルカーボネート、2-ベンジルオキシエチルフェニルカーボネート、5-tert-ブチル-1,2-フェニレンジフェニルジカーボネートから選ばれる一種以上が挙げられる。

[0032] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物が、上記第一の電子供与性化合物(成分(D1))や、第二の電子供与性化合物(成分(D2))と共に、さらに、チタンハロゲン化合物と、後述するビニルシラン化合物、有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物とを接触させることにより、オレフィン類重合触媒として、重合時の触媒活性に優れるとともに、立

体規則性、嵩密度に優れ、微粗粉の少ない重合体を製造し得るものを容易に製造することができる。

[0033] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、オレフィン類重合用固体触媒成分は、上記各成分の他、さらにポリシロキサンを含むものであってもよい。

ポリシロキサンを接触させることにより、得られるポリマーの立体規則性あるいは結晶性を容易に向上させることができ、さらには得られるポリマーの微粉を容易に低減することができる。

ポリシロキサンは、主鎖にシロキサン結合（ $-Si-O$ 結合）を有する重合体であるが、シリコンオイルとも総称され、 $25^{\circ}C$ における粘度が $0.02\sim 100\text{ cm}^2/\text{s}$ （ $2\sim 1000$ センチストークス）を有する、常温で液状あるいは粘ちょう状の鎖状ポリシロキサン、部分水素化ポリシロキサン、環状ポリシロキサンあるいは変性ポリシロキサンを意味する。

[0034] 鎖状ポリシロキサンとしては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンが、部分水素化ポリシロキサンとしては、水素化率 $10\sim 80\%$ のメチルヒドロジェンポリシロキサンが、環状ポリシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサン、 $2, 4, 6$ -トリメチルシクロトリシロキサン、 $2, 4, 6, 8$ -テトラメチルシクロテトラシロキサンが、また変性ポリシロキサンとしては、高級脂肪酸基置換ジメチルシロキサン、エポキシ基置換ジメチルシロキサン、ポリオキシアルキレン基置換ジメチルシロキサンが例示される。これらの中で、デカメチルシクロペンタシロキサン、及びジメチルポリシロキサンが好ましく、デカメチルシクロペンタシロキサンが特に好ましい。

[0035] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、オレフィン類重合用固体触媒成分は、マグネシウム化合物、チタンハロゲン化合物、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する第一の電子供与性化合物や、第二の電子供与性化合物および必要に応じて添加されるポリシロキサン等の

成分を、不活性有機溶媒の存在下に接触させることによって調製してなるものであることが好ましい。

[0036] 上記不活性有機溶媒としては、チタンハロゲン化合物を溶解しかつマグネシウム化合物は溶解しないものが好ましく、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、1, 2 - ジエチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、デカリン、ミネラルオイル等の飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物、オルトジクロロベンゼン、塩化メチレン、1, 2 - ジクロロベンゼン、四塩化炭素、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素化合物等から選ばれる一種以上であることが好ましい。

また、上記不活性有機溶媒としては、沸点が50～200℃程度の、常温で液状の飽和炭化水素化合物あるいは芳香族炭化水素化合物、具体的にはヘキサン、ヘプタン、オクタン、エチルシクロヘキサン、ミネラルオイル、トルエン、キシレン、エチルベンゼンから選ばれる一種以上であることがより好ましい。

[0037] オレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法としては、例えば、マグネシウム化合物、第一の電子供与性化合物（成分（D1））および第二の電子供与性化合物（成分（D2））を、沸点50～200℃の芳香族炭化水素化合物等からなる不活性有機溶媒に懸濁させて懸濁液を形成し、チタンハロゲン化合物および芳香族炭化水素化合物等からなる不活性有機溶媒から形成した混合溶液を上記懸濁液に接触させ、反応させる方法を挙げることができる。

[0038] また、オレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法としては、例えば、マグネシウム化合物を、チタンハロゲン化合物または芳香族炭化水素化合物等からなる不活性有機溶媒に懸濁させ、次いで第一の電子供与性化合物（成分（D1））および第二の電子供与性化合物（成分（D2））と、更に必要に応じてチタンハロゲン化合物を接触させ、反応させる調製方法を挙げる

ことができる。

本調製方法においては、マグネシウム化合物として、球状のマグネシウム化合物を用いることにより、球状でかつ粒度分布のシャープなオレフィン類重合用固体触媒成分を容易に得ることができる。また、球状のマグネシウム化合物を用いなくとも、例えば噴霧装置を用いて溶液あるいは懸濁液を噴霧・乾燥させる、いわゆるスプレードライ法により粒子を形成させることにより、同様に球状でかつ粒度分布のシャープなオレフィン類重合用固体触媒成分を得ることができる。

[0039] マグネシウム化合物、チタンハロゲン化合物、第一の電子供与性化合物（成分（D1））および第二の電子供与性化合物（成分（D2））を接触させて固体触媒成分を調製する場合、各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下で行うことができる。

具体的には、不活性ガス雰囲気下、水分等を除去した状況下で、攪拌機を具備した容器中で、各成分を攪拌しながら接触させることができる。

各成分を接触する温度は、単に接触させて攪拌混合する場合や、分散あるいは懸濁させて変性処理する場合には、室温付近の比較的低温域であっても差し支えないが、接触後に反応させて生成物を得る場合には、40～130℃の温度域が好ましく、この場合、接触後に同温度で保持して反応させることが好ましい。

上記温度が40℃未満の場合は十分に反応が進行せず、結果として得られる固体触媒成分が十分な性能を発揮し難くなり、130℃を超えると使用した溶媒の蒸発が顕著になるなどして、反応の制御が困難になる。

反応時間は1分間以上が好ましく、10分間以上がより好ましく、30分間以上がさらに好ましい。

[0040] オレフィン類重合用固体触媒成分を調製する際の各成分の使用量比は、調製法により異なるため、適宜決定すればよい。

例えば、オレフィン類重合用固体触媒成分を調製する際、マグネシウム化合物1モルあたり、チタンハロゲン化合物を、0.5～100モル接触させ

ることが好ましく、0.5～10モル接触させることがより好ましく、1～5モル接触させることがさらに好ましい。

また、オレフィン類重合用固体触媒成分を調製する際、マグネシウム化合物1モルあたり、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物を0.01～10モル接触させることが好ましく、0.01～1モル接触させることがより好ましく、0.02～0.6モル接触させることがさらに好ましい。

[0041] また、オレフィン類重合用固体触媒成分を調製する際、芳香族炭化水素化合物等の不活性有機溶媒の使用量は、マグネシウム化合物1モルあたり、0.001～500モルであることが好ましく、0.001～70モルであることがより好ましく、0.005～50モルであることがさらに好ましい。

[0042] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法においては、オレフィン類重合用固体触媒成分と、ビニルシラン化合物と、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有機ケイ素化合物と、有機アルミニウム化合物とを接触させる。

[0043] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、ビニルシラン化合物としては、下記一般式 (II)



(ただし、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数1～10の飽和炭化水素化合物、炭素数1～10のハロゲン含有飽和炭化水素化合物、炭素数6～20の芳香族炭化水素化合物、炭素数6～20のハロゲン芳香族炭化水素化合物から選ばれる基であって、 R^2 、 R^3 および R^4 は互いに同一であっても異なってもよい) で表わされる化合物等を挙げるができる。

[0044] 上記一般式 (II) で表される化合物において、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立して、水素原子、炭素数1～10の飽和炭化水素化合物、炭素数1～10のハロゲン含有飽和炭化水素化合物、炭素数6～20の芳香族炭化水素化合物、炭素数6～20のハロゲン芳香族炭化水素化合物から選ばれる基であ

る。

[0045] 上記一般式 (II) で表される化合物において、 R^2 、 R^3 および R^4 が、炭素数1～10の飽和炭化水素化合物である場合、炭素数1～5の飽和炭化水素化合物であることが好ましく、炭素数1～2の飽和炭化水素化合物であることがより好ましい。

[0046] 上記一般式 (II) で表される化合物において、 R^2 、 R^3 および R^4 が、炭素数1～10のハロゲン含有飽和炭化水素化合物である場合、炭素数1～5のハロゲン含有飽和炭化水素化合物であることが好ましく、炭素数1～2のハロゲン含有飽和炭化水素化合物であることがより好ましい。

[0047] 上記一般式 (II) で表される化合物において、 R^2 、 R^3 および R^4 が、炭素数6～20の芳香族炭化水素化合物である場合、炭素数6～10の芳香族炭化水素化合物であることが好ましく、炭素数6～7の芳香族炭化水素化合物であることがより好ましい。

[0048] 上記一般式 (II) で表される化合物において、 R^2 、 R^3 および R^4 が、炭素数6～20のハロゲン芳香族炭化水素化合物である場合、炭素数6～10のハロゲン芳香族炭化水素化合物であることが好ましく、炭素数6～7のハロゲン芳香族炭化水素化合物であることがより好ましい。

[0049] 上記一般式 (II) で表される化合物において、 R^2 、 R^3 および R^4 は互いに同一であっても異なってもよい。

[0050] このようなビニルシラン化合物として、具体的には、ビニルシラン、ビニルメチルシラン、ビニルジメチルシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルクロロシラン、ビニルジエチルクロロシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルジエチルメチルシラン、ビニルジメチルフェニルシラン、ビニルベンジルジメチルシラン、ビニルジメチルクロロシラン等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

上記の中でも好ましいものは、ビニルシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエチルシラン、ジビニルジメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジエチルシラン、トリビニルメチルシラン、ビニルトリクロロシ

ランであり、

ビニルシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエチルシランおよびビニルトリクロロシランが特に好ましい。

[0051] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、ビニルシラン化合物の使用量（接触量）は、上記オレフィン類重合用固体触媒成分中に含まれるチタンハロゲン化合物のチタン原子換算したモル量に対し、0.1～40倍のモル量であることが好ましく、0.5～20倍のモル量であることがより好ましく、1～15倍のモル量であることがさらに好ましい。

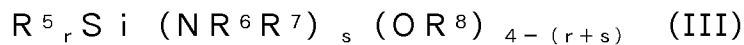
[0052] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法においては、ビニルシラン化合物の添加量が上記範囲内であることにより、オレフィン類重合用固体触媒成分がフタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含むものであるにも拘わらず、得られる重合触媒が、上記電子供与性化合物としてフタル酸エステルを使用した場合と同様に、立体規則性を高度に維持した重合物を高活性下に容易に作製することができる。

[0053] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法においては、ビニルシラン化合物の存在下、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物をオレフィン類重合用固体触媒成分と接触させることにより、オレフィン類重合用固体触媒成分の表面又は内部への活性点形成を促し、ビニルシラン化合物のビニル基とTi活性点とが電子的な作用によって効果的に重合活性を向上させることができるとともに、上記ビニルシラン化合物のビニル基が上記固体触媒成分のTi活性点を保護し、有機アルミニウムによる過剰な反応を抑制することにより重合体粒子の凝集を抑制し、得られる重合体の立体規則性や嵩密度を高度に維持しながら上記重合体粒子の凝集物がほぐれる際に派生する重合体微粉化物の発生や重合体粉末の重合反応器への付着を効果的に低減することができる。

[0054] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有

機ケイ素化合物としても、特に制限されない。

ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有機ケイ素化合物としては、例えば、下記一般式 (III)



(式中、 r は0または1～2の整数、 s は0または1～2の整数、 $r+s$ は0または1～4の整数、 R^5 、 R^6 又は R^7 は水素原子または炭素数1～12の直鎖状または分岐状アルキル基、置換又は未置換のシクロアルキル基、フェニル基、アリル基およびアラルキル基から選ばれるいずれかの基であって、ヘテロ原子を含有していてもよく、互いに同一であっても異なってもよい。 R^6 と R^7 は結合して環形状を形成していてもよく、 R^5 、 R^6 および R^7 は、同一であっても異なってもよい。また、 R^8 は炭素数1～4のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基およびアラルキル基から選ばれるいずれかの基であって、ヘテロ原子を含有してもよい。)で表される化合物が挙げられる。

[0055] 一般式 (III) で表される化合物において、 R^5 は、水素原子または炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状アルキル基、置換又は未置換のシクロアルキル基、フェニル基、アリル基およびアラルキル基から選ばれるいずれかの基であって、ヘテロ原子を含有していてもよい。

R^5 としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基または炭素数5～8のシクロアルキル基が好ましく、特に炭素数1～8の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基が好ましい。

[0056] 一般式 (III) で表される化合物において、 R^6 または R^7 は、水素原子または炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状アルキル基、置換又は未置換のシクロアルキル基、フェニル基、アリル基およびアラルキル基から選ばれるいずれかの基であって、ヘテロ原子を含有していてもよい。

R^6 または R^7 としては、炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基が好ましく、特に炭素数1～8の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基が好ましい

。

また、 R^6 と R^7 が結合して環形状を形成していてもよく、この場合、環形状を形成する(NR^6R^7)は、パーヒドロキノリノ基、パーヒドロイソキノリノ基が好ましい。

[0057] 一般式 (III) で表される化合物において、 R^5 、 R^6 および R^7 は、同一であっても異なってもよい。

[0058] 一般式 (III) で表される化合物において、 R^8 は、炭素数 1~4 のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アリル基およびアラルキル基から選ばれるいずれかの基であって、ヘテロ原子を含有してもよい。

R^8 としては、炭素数 1~4 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい

。

[0059] このような有機ケイ素化合物として、具体的には、フェニルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン、フェニルアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルキルアルコキシシラン、(アルキルアミノ)アルコキシシラン、アルキル(アルキルアミノ)アルコキシシラン、アルキル(アルキルアミノ)シラン、アルキルアミノシラン等から選ばれる一種以上を挙げるができる。

[0060] 一般式 (III) における s が 0 の有機ケイ素化合物として、特に好ましくは、ジ- n -プロピ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- n -ブチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ- t -ブチルジメトキシシラン、 t -ブチルメチルジメトキシシラン、 t -ブチルエチルジメトキシシラン、ジ- n -ブチルジエトキシシラン、 t -ブチルトリメトキシシラン、 t -ブチルトリエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルメチルジエトキシシ

ラン、シクロペンチルエチルジエトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジエトキシシラン、3-メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、4-メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、3,5-ジメチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシランから選ばれる一種以上である。

[0061] 一般式 (III) における s が 1 または 2 の有機ケイ素化合物としては、ジ(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、(アルキルアミノ)(シクロアルキルアミノ)ジアルコキシシラン、(アルキルアミノ)(アルキル)ジアルコキシシラン、ジ(シクロアルキルアミノ)ジアルコキシシラン、ビニル(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、アリル(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、(アルコキシアミノ)トリアルコキシシラン、(アルキルアミノ)トリアルコキシシラン、(シクロアルキルアミノ)トリアルコキシシラン等から選ばれる一種以上を挙げることができ、特に好ましくは、エチル(t-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、シクロヘキシル(シクロヘキシルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(t-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(シクロヘキシルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(パーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、エチル(イソキノリノ)ジメトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン等が挙げられ、中でも、ビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシラン、またはジエチルアミノトリエトキシシランである。

[0062] なお、上記有機ケイ素化合物は、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0063] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる基を少なくとも一個有する有機ケイ素化合物の使用量(添加量)は、後述する有機アルミニウム化合物1モル当たり、0.002~10モルであることが好ましく、0.01~2モルであることがより好ましく、0.1~0.5モルであることがさらに好ましい。

[0064] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、有機アルミニウム化合物としては、特に制限されず、例えば、下記一般式 (IV) ;



(式中、 R° は、炭素数1~6のヒドロカルビル基を示し、 R° が複数存在する場合、各 R° は同一であっても異なってもよく、 Q は水素原子、炭素数1~6のヒドロカルビルオキシ基、あるいはハロゲン原子を示し、 Q が複数存在する場合、各 Q は同一であっても異なってもよく、 t は $0 < p \leq 3$ の実数である。)で表される化合物を挙げることができる。

[0065] 上記一般式 (IV) で表される化合物において、 R° としては、エチル基、イソブチル基が好ましく、 Q としては、水素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、 t は、2または3が好ましく、特に3が好ましい。

このような有機アルミニウム化合物 (B) の具体例としては、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムハイドライドが挙げられ、1種あるいは2種以上が使用できる。好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

[0066] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、有機アルミニウム化合物の接触量は、オレフィン類重合用固体触媒成分中のチタン原子1モル当たり、1~2000モルであることが好ましく、50~1000モルであることがより好ましい。

[0067] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法においては、不活性ガス雰囲気下、オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有機ケイ素化合物、および有機アルミニウム化合物を、一般式 $C H_2 = C H - R^1$ (I) (ただし、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1~20の炭化水素残基である) で表される化合物の不存在下、不活性有機溶媒中で接触させる。

[0068] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、雰囲気ガスであ

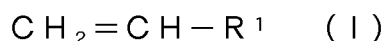
る上記不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、メタン、エタンおよびプロパン等から選ばれる一種以上を挙げることができ、窒素またはアルゴンであることが好ましい。

[0069] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、不活性有機溶媒は、各成分を反応させる媒体として使用されるものであって、鎖式飽和炭化水素および脂環式炭化水素から選ばれる一種以上を挙げることができる。

上記不活性有機溶媒として、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、1, 2-ジエチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、デカリン、ミネラルオイル等の飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物、オルトジクロロベンゼン、塩化メチレン、1, 2-ジクロロベンゼン、四塩化炭素、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素化合物等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

上記不活性有機溶媒としては、沸点が50～200℃程度の、常温で液状の芳香族炭化水素化合物、具体的にはヘキサン、ヘプタン、オクタン、エチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンから選ばれる一種以上であることが好ましい。

[0070] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、下記一般式(1)



(ただし、R¹は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素残基である)で表される化合物として、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、スチレン等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0071] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法においては、不活性ガス雰囲気下、オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有

する有機ケイ素化合物、および有機アルミニウム化合物を、一般式 $\text{C H}_2 = \text{C H} - \text{R}^1$ (1) (ただし、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1~20の炭化水素残基である) で表される化合物の不存在下、不活性有機溶媒中で接触させる。

本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法において、各成分の接触順序は任意であるが、反応系内に有機アルミニウム化合物、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有機ケイ素化合物、ビニルシラン化合物の順で装入し、その後オレフィン類重合用固体触媒成分を接触させることが好ましい。

各成分を接触させる際の濃度や、接触時の温度や時間等も特に制限はなく、適宜選択すればよい。

[0072] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法においては、上記オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物を、不活性有機溶媒中で、固体触媒成分換算で0.01 g/L以上の触媒濃度条件下で接触させることが適当であり、0.1~500 g/Lの触媒濃度で接触させることがより適当であり、1~300 g/Lの触媒濃度で接触させることがさらに適当である。

なお、本出願書類において、触媒濃度とは、不活性有機溶媒1リットル中に含まれるオレフィン重合用固体触媒成分の重量(g)を意味する。

[0073] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法においては、上記オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物を、不活性有機溶媒中、50℃以下の温度雰囲気で接触させることが好ましく、-10~40℃の温度雰囲気下で接触させることがより好ましく、0~35℃の温度雰囲気下で接触させることがさらに好ましい。

[0074] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法においては、上記オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物を、不活性有機溶媒中、1分間以上接触させることが

好ましく、1～120分間接触させることがより好ましく、1～60分間接触させることがさらに好ましい。

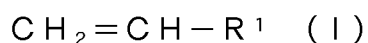
[0075] 本発明に係るオレフィン類重合触媒の製造方法においては、不活性ガス雰囲気下、オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有機ケイ素化合物、および有機アルミニウム化合物を、不活性有機溶媒中で接触させるにあたり、反応系内にビニルシラン化合物を加えた後、洗浄処理を施さない。

[0076] 本発明のオレフィン類重合触媒の製造方法においては、オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物を不活性有機溶媒中で接触させ、反応させるにあたり、反応系内にビニルシラン化合物を加えた後に洗浄処理を施さないものであることにより、可溶成分であるビニルシラン化合物の離脱（溶出）を抑制し、さらには洗浄処理後の減圧乾燥を不要とすることにより洗浄処理後のビニルシラン化合物の揮散や消失を抑制して、効果的に重合活性を向上させることができるとともに、重合体粒子の凝集を抑制し、得られる重合体の立体規則性や嵩密度を高度に維持しながら上記重合体粒子の凝集物がほぐれる際に派生する重合体の微粉化物の発生や、重合体粉末の重合反応器への付着を効果的に低減することができる。

[0077] このように、本発明によれば、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を用いた場合であっても、重合処理時に優れた触媒活性を示すとともに、立体規則性および嵩密度に優れ、微粗粉の含有量が低減された粒度分布に優れたオレフィン類重合体を製造し得るオレフィン類重合触媒を製造する方法を提供することができる。

[0078] 次に、本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法について説明する。

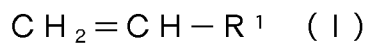
本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法は、本発明の製造方法で得られたオレフィン類重合触媒を、下記一般式（1）



(ただし、R¹は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素残基である)で表される化合物から選ばれる一種以上と接触させることを特徴とするものである。

[0079] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類の重合は、オレフィン類の単独重合であってもよいし共重合であってもよく、ランダム共重合であってもよいしブロック共重合であってもよい。

[0080] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法は、オレフィン類として、下記一般式(1)



(ただし、R¹は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素残基である)で表される化合物から選ばれる一種以上を重合対象とする。

[0081] 上記一般式(1)で表わされるオレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、スチレン等から選ばれる一種以上を挙げることができ、特にプロピレンが好適である。

[0082] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類の重合は共重合であってもよく、例えば、プロピレンと他のオレフィン類を共重合する場合、共重合されるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、スチレン等から選ばれる一種以上であることが好ましく、とりわけ、エチレン、1-ブテンが好適である。

[0083] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、プロピレンと他のオレフィン類とを共重合させる場合、プロピレンと少量のエチレンをモノマーとして1段で重合するランダム共重合と、第一段階(第一重合槽)でプロピレンの単独重合を行い、第二段階(第二重合槽)あるいはそれ以上の多段階(多段重合槽)でプロピレンとエチレンの共重合を行う、所謂プロピレン-エチレンブロック共重合を挙げることができる。

[0084] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、特にプロピレンの

単独重合からブロック共重合に移行する際に、最終製品中のジェル生成を防止するために、アルコール類を重合系に添加してもよい。

アルコール類の具体例としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等から選ばれる一種以上を挙げることができ、その使用量は、オレフィン類重合用固体触媒成分中のチタン原子 1 モルに対し 0.01～10 モルであることが好ましく、0.1～2 モルであることがより好ましい。

[0085] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法においては、オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一個の基を有する有機ケイ素化合物、および有機アルミニウム化合物を、上記一般式(1)で表される化合物の不存在的下、不活性有機溶媒中で接触させてオレフィン類重合触媒を製造するにあたり、反応系内にビニルシラン化合物を加えた後、洗浄処理を施さずにオレフィン類重合触媒を調製し、得られたオレフィン類重合触媒を上記一般式(1)で表される化合物から選ばれる一種以上と接触させることによりオレフィン類重合体を製造する。

[0086] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法においては、不活性有機溶媒の存在下でも不存在的下でもオレフィン類の重合反応を行うことができるが、不活性有機溶媒の存在下にオレフィン類の重合反応を行う場合には、本発明に係るオレフィン類重合触媒を調製した後、オレフィン類重合触媒を単離することなくそのままオレフィン類重合体を調製することができることから、不活性有機溶媒の存在下にオレフィン類の重合反応を行うことが好ましい。

不活性有機溶媒としては、本発明に係るオレフィン類重合触媒の調製に用いたものと同様のものを挙げることができる。

[0087] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、プロピレン等のオレフィン類は、気体および液体のいずれの状態でも重合に供することができる。

[0088] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類の重

合温度は、室温以上200℃以下であることが好ましく、室温以上100℃以下であることがより好ましい。

本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類の重合圧力は、10MPa以下であることが好ましく、6MPa以下であることがより好ましい。

本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類は、連続重合法で重合してもよいし、バッチ式重合法で重合してもよい。さらに、重合反応を1段で行ってもよいし、2段以上の多段で行ってもよい。

[0089] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法においては、本発明の製造方法で得られたオレフィン類重合触媒を使用するものであり、オレフィン類重合触媒を構成するオレフィン類重合用固体触媒成分がフタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含むであっても、有機ケイ素化合物とビニルシラン化合物とを併用することによって、このビニルシラン化合物のビニル基とTi活性点とが電子的な作用によって効果的に重合活性を向上させることができるとともに、上記ビニルシラン化合物のビニル基が上記固体触媒成分のTi活性点を保護し、有機アルミニウムによる過剰な反応を抑制することにより重合体粒子の凝集を抑制し、得られる重合体の立体規則性や嵩密度を高度に維持しながら上記重合体粒子の凝集物がほぐれる際に派生する重合体の微粉化物の発生や、重合体粉末の重合反応器への付着を効果的に低減することができる。

このため、本発明によれば、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を用いた場合であっても、重合処理時に優れた触媒活性を示すとともに、立体規則性および嵩密度に優れ、微粗粉の含有量が低減された粒度分布に優れたオレフィン類重合体を簡便かつ低コストに製造する方法を提供することができる。

実施例

[0090] 以下、本発明の実施例および比較例と対比しつつ具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例および比較例により制限されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例において、触媒中または固体触媒成分中のチタン含有量は、JIS 8311-1997「チタン鉱石中のチタン定量方法」に記載の方法（酸化還元滴定）に準じて測定した値を意味する。

[0091]（実施例1）

<固体触媒成分の調製>

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量500mlの丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム20g及びトルエン60mlを装入し、懸濁状態とした。次いで、該懸濁液を、攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量500mlの丸底フラスコに予め装填されたトルエン50ml及び四塩化チタン40mlの溶液中に添加し懸濁液とした。次いで、該懸濁液を-6℃で1時間反応させた後、1-シクロヘキセン-1，2-ジカルボン酸ジ-n-プロピル3.6mlと2-イソプロピル-2-イソペンチル-1，3-ジメトキシプロパン0.9mlを添加し、さらに100℃まで昇温した後、攪拌しながら2時間反応処理を行った。反応終了後、上澄みを抜き出し四塩化チタンを40ml追加し、さらに100℃で2時間反応させ、得られた反応生成物を100℃のトルエン150mlで4回洗浄し、さらに40℃のn-ヘプタン150mlで6回洗浄して固体触媒成分（A1）を得た。

固液分離後、得られた固体触媒成分（A1）中のチタン含有量を測定したところ2.4質量%であった。

[0092] <重合触媒の形成および重合>

窒素ガスで完全に置換された内容積2.0リットルの攪拌機付オートクレーブに、n-ヘプタン7ml、トリエチルアルミニウム1.32mmol、ジイソプロピルジメトキシシラン（DIPDMS）0.13mmol、ビニルトリメチルシラン0.013mmolおよび上記固体触媒成分（A1）をチタン原子として0.0026mmol装入し、窒素雰囲気下、20℃で10分間接触させた後、洗浄処理を施すことなく重合触媒を形成した。この時、固体触媒成分中に含まれるチタン原子に対するビニルトリメチルシランの

使用モル比（ビニルトリメチルシランの量／固体触媒成分中に含まれるチタン原子の量）は5であった。

その後、上記のとおり生成した重合触媒を含む含有液に対し、水素ガス1.5リットル、液化プロピレン1.4リットルを装入し、20℃で5分間予備重合を行なった後に昇温し、75℃で1時間重合反応を行った。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、生成した重合体の嵩密度（BD）、生成した重合体のメルトフローレイトの値（MFR）、生成した重合体中のp-キシレン可溶分（XS）の割合、生成した重合体の粒径分布、平均粒径（D50）、微粉量（75μm以下）、粗粉量（1180μm以上）を以下の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0093] <固体触媒成分1g当たりの重合活性>

固体触媒成分1g当たりの重合活性については、下記式により求めた。
重合活性（g-p p / g-触媒）＝得られた重合体の質量（g）／固体触媒成分の質量（g）

[0094] <重合体の嵩密度（BD）>

重合体の嵩密度（BD）は、JIS K 6721に従って測定した。

[0095] <重合体の溶融流れ性（MFR）>

重合体の溶融流れ性を示すメルトフローレート（MFR）は、ASTM D 238、JIS K 7210に準じて測定した。

[0096] <重合体のキシレン可溶分（XS）>

攪拌装置を具備したフラスコ内に、4.0gの重合体（ポリプロピレン）と、200mlのp-キシレンを装入し、外部温度をキシレンの沸点以上（約150℃）とすることにより、フラスコ内部のp-キシレンの温度を沸点下（137～138℃）に維持しつつ、2時間かけて重合体を溶解した。その後1時間かけて液温を23℃まで冷却し、不溶解成分と溶解成分とを濾過分別した。上記溶解成分の溶液を採取し、加熱減圧乾燥によりp-キシレンを留去し、得られた残留物をキシレン可溶分（XS）とし、その質量を重合体（ポリプロピレン）に対する相対値（質量%）で求めた。

[0097] <生成した重合体の粒径分布、平均粒径（D50）、微粉量（75 μm 以下）および粗粉量（1180 μm 以上）>

デジタル画像解析式粒子径分布測定装置（カムサイザー、（株）堀場製作所製）を用い、下記の測定条件において重合体の体積基準積算粒度分布の自動測定を行なうことで、粒径75 μm 以下の微粉量（質量（wt）%）、粒径1180 μm 以上の粗粉量（質量（wt）%）および体積基準積算粒度で50%の平均粒径（D50）を求めた。

（測定条件）

ファネル位置 : 6 mm

カメラのカバーエリア : ベーシックカメラ3%未満、ズームカメラ10%未満

目標カバーエリア : 0.5%

フィーダ幅 : 40 mm

フィーダコントロールレベル : 57、40秒

測定開始レベル : 47

最大コントロールレベル : 80

コントロールの基準 : 20

画像レート : 50%（1:2）

粒子径定義 : 粒子1粒ごとにn回測定したマーチン径の最小値

SPHT（球形性）フィッティング : 1

クラス上限値 : 対数目盛とし、32 μm ~4000 μm の範囲で50点を選択

[0098]（比較例1）

<固体触媒成分の調製>

2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン0.9 mlを用いず、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ-n-プロピルのみを合計7 ml用いた以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分（A2）を調製した。得られた固体触媒成分（A2）中のチタン含有量を測定

したところ2.9質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分(A2)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成及び重合を行った。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、生成した重合体の嵩密度(BD)、生成した重合体のメルトフローレイトの値(MFR)、生成した重合体中のp-キシレン可溶分(XS)の割合、生成した重合体の粒径分布、平均粒径(D50)、微粉量(75 μ m以下)、粗粉量(1180 μ m以上)を、実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0099] (実施例2)

<固体触媒成分の調製>

1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ-n-プロピル7mlに代えて同モル量の2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパンを用いた以外は、比較例1と同様に固体触媒成分(A3)を調製した。得られた固体触媒成分(A3)中のチタン含有量を測定したところ2.5質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分(A3)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0100] (比較例2)

ビニルトリメチルシランを用いなかった以外は、実施例2と同様の条件で、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0101] (比較例3)

ビニルトリメチルシランを用いなかった以外は、実施例1と同様の条件で、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0102] (比較例4)

＜固体触媒成分の調製＞

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量500mlの丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム20g及びトルエン60mlを装入し、懸濁状態とした。次いで、該懸濁液を、攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量500mlの丸底フラスコに予め装填されたトルエン50ml及び四塩化チタン40mlの溶液中に添加して懸濁液とし、該懸濁液を5℃で1時間反応させた。その後、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ-n-プロピル3, 6mlと2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン0, 9mlを添加し、100℃まで昇温した後、攪拌しながら2時間反応処理した。反応終了後に上澄みを抜き出し、生成物を80℃のトルエン150mlで4回中間洗浄した後、新たにトルエン80ml及び四塩化チタン5mlを加え、攪拌しながら110℃で2時間の反応処理を行った。更に上澄みを抜き出し、新たにトルエン80ml及び四塩化チタン5mlを加え、攪拌しながら110℃で2時間の反応処理を行った後に上澄みを抜き出し、生成物を40℃のヘプタン150mlで6回洗浄し、濾過、乾燥して、粉末状の固体触媒成分を得た。この固体触媒成分中のチタン含有量を測定したところ、2, 2重量%であった。

＜重合触媒の形成及び重合＞

上記で得られた固体触媒成分10gをヘプタン100mlに懸濁させ、この懸濁液中にビニルトリメチルシラン23mmolを添加し、30℃で2時間攪拌しながら接触させた。

このとき、ビニルトリメチルシランの添加量は、固体触媒成分中に含まれるチタン原子量に対するビニルトリメチルシランモル量の比（ビニルトリメチルシラン量／固体触媒成分中に含まれるチタン原子量）で5であった。

次いで、生成物を40℃のヘプタン100mlで2回洗浄し、濾過、乾燥して、粉末状の触媒成分(A4)を得た。この触媒成分を分析したところ、チタンが2, 1重量%、マグネシウム原子が18, 6重量%、塩素原子が6

0.9重量%であった。

得られた触媒成分(A4)を用い、またビニルトリメチルシランを用いなかった以外は、実施例1と同様にして、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0103] (実施例3)

<固体触媒成分の調製>

1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ-n-プロピル3.6mlに代えて同モル量の5-tert-ブチル-1, 2-フェニレンジエチルカーボネートを用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分(A5)を調製した。得られた固体触媒成分(A5)中のチタン含有量を測定したところ2.6質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分(A5)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0104] (実施例4)

<固体触媒成分の調製>

1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ-n-プロピル7mlに代えて同モル量の5-tert-ブチル-1, 2-フェニレンジエチルカーボネートを用いた以外は、比較例1と同様に固体触媒成分(A6)を調製した。得られた固体触媒成分(A6)中のチタン含有量を測定したところ2.8質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分(A6)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0105] (実施例5)

<固体触媒成分の調製>

1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ-n-プロピルに代えて同モル量の3-エトキシ-2-t-ブチルプロピオン酸エチルを用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分(A7)を調製した。得られた固体触媒成分(A7)中のチタン含有量を測定したところ1.9質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分(A7)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0106] (比較例5)

<固体触媒成分の調製>

1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ-n-プロピルに代えて同モル量の3-エトキシ-2-t-ブチルプロピオン酸エチルを用いた以外は、比較例1と同様に固体触媒成分(A8)を調製した。得られた固体触媒成分(A8)中のチタン含有量を測定したところ2.7質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分(A8)を用い、ビニルトリメチルシランを用いなかった以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0107] (実施例6)

<固体触媒成分の調製>

1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ-n-プロピル3.6mlに代えて同モル量の2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルを用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分(A9)を調製した。得られた固体触媒成分(A9)中のチタン含有量を測定したところ3.1質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分(A9)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0108] (比較例6)

＜固体触媒成分の調製＞

1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ-n-プロピル7 mlに代えて同モル量の2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルを用いた以外は、比較例1と同様に固体触媒成分(A10)を調製した。得られた固体触媒成分(A10)中のチタン含有量を測定したところ3.2質量%であった。

＜重合触媒の形成および重合＞

得られた固体触媒成分(A10)を用い、ビニルトリメチルシランを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0109] (実施例7)

＜固体触媒成分の調製＞

1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ-n-プロピル3.6 mlに代えて同モル量の2-ベンジルオキシエチルフェニルカーボネートを用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分(A11)を調製した。得られた固体触媒成分(A11)中のチタン含有量を測定したところ3.0質量%であった。

＜重合触媒の形成および重合＞

得られた固体触媒成分(A11)を用いた以外は実施例1と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0110] (実施例8)

ビニルトリメチルシランの添加量を、固体触媒成分中に含まれるチタン原子量に対するビニルトリメチルシラン量のモル比(ビニルトリメチルシラン量/固体触媒成分中に含まれるチタン原子量)が1になるように変更した以外は、実施例7と同様にして、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0111] (実施例9)

ビニルトリメチルシランの添加量を、固体触媒成分中に含まれるチタン原子量に対するビニルトリメチルシラン量のモル比（ビニルトリメチルシラン量／固体触媒成分中に含まれるチタン原子量）が2になるように変更した以外は、実施例7と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0112]（実施例10）

ビニルトリメチルシランの添加量を、固体触媒成分中に含まれるチタン原子量に対するビニルトリメチルシラン量のモル比（ビニルトリメチルシラン量／固体触媒成分中に含まれるチタン原子量）が1.5になるように変更した以外は、実施例7と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0113]（実施例11）

<固体触媒成分の調製>

実施例1<固体触媒成分の調製>と同様の操作を行い、固体触媒成分（A12）を得た。

<重合触媒の形成および重合>

固体触媒成分（A1）に代えて固体触媒成分（A12）を用い、かつ、n-ヘプタン7mlに代えてミネラルオイル（島貿易（株）製、ハイドロブライト380）7mlを使用したこと以外は実施例1と同様にして、重合触媒の形成、重合および、得られた重合体の評価を行った。結果を表1に示す。

[0114]（比較例7）

<固体触媒成分の調製>

1-シクロヘキセン-1，2-ジカルボン酸ジ-n-プロピル7mlに代えて同モル量の2-ベンジルオキシエチルフェニルカーボネートを用いた以外は、比較例1と同様に固体触媒成分（A13）を調製した。得られた固体触媒成分（A13）中のチタン含有量を測定したところ2.8質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分（A 1 3）を用い、ビニルトリメチルシランを用い
なかったこと以外は、実施例 1 と同様にして重合触媒の形成、重合及び得ら
れた重合体の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0115]（実施例 1 2）

<固体触媒成分の調製>

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量 5 0 0 m l の丸底フ
ラスコに、ジエトキシマグネシウム 2 0 g 及びトルエン 6 0 m l を装入し、
懸濁状態とした。次いで、該懸濁液を、攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に
置換された、容量 5 0 0 m l の丸底フラスコに予め装填されたトルエン 5 0
m l 及び四塩化チタン 4 0 m l の溶液中に添加し懸濁液とした。次いで、該
懸濁液を - 6 °C で 1 時間反応させた後、2 - エトキシエチル - 1 - メチルカ
ーボネート 2 . 3 m l と 2 - イソプロピル 2 - イソペンチル - 1 , 3 - ジメ
トキシプロパン 0 . 9 m l を添加し、さらに 1 0 0 °C まで昇温した後、攪拌
しながら 2 時間反応処理を行った。反応終了後、上澄みを抜き出し、9 0 °C
のトルエン 1 5 0 m l で 4 回洗浄した。得られた反応生成物に四塩化チタン
2 0 m l およびトルエン 1 0 0 m l を加えて、1 0 0 °C まで昇温し、1 5 分
反応させる処理を 4 回行った後、4 0 °C の n - ヘプタン 1 5 0 m l で 6 回洗
浄して固体触媒成分（A 1 4）を得た。

固液分離後、得られた固体触媒成分（A 1 4）中のチタン含有量を測定し
たところ 2 . 7 質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分（A 1 4）を用い、ジイソプロピルジメトキシシラ
ンに代えて、同モル量のシクロヘキシルメチルジメトキシシランを用いた以
外は、実施例 1 と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評
価を行った。結果を表 2 に示す。

[0116]（実施例 1 3）

ビニルトリメチルシランの添加量を、固体触媒成分中に含まれるチタン原
子量に対するビニルトリメチルシラン量のモル比（ビニルシラン量 / 固体触

媒成分中に含まれるチタン原子量)が10になるように変更した以外は、実施例12と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表2に示す。

[0117] (実施例14)

<固体触媒成分の調製>

2-エトキシエチル-1-メチルカーボネート2.3mlに代えて同モル量の2-エトキシエチル-1-エチルカーボネートを用いた以外は、実施例12と同様に固体触媒成分(A15)を調製した。得られた固体触媒成分(A15)中のチタン含有量を測定したところ2.6質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分(A15)を用いた以外は、実施例12と同様にして、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表2に示す。

[0118] (実施例15)

<固体触媒成分の調製>

2-イソプロピル2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン0.9mlに代えて同モル量の9,9-ビスメトキシメチルフルオレンを用いた以外は、実施例12と同様に固体触媒成分(A16)を調製した。得られた固体触媒成分(A15)中のチタン含有量を測定したところ2.4質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分(A16)を用いた以外は、実施例12と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表2に示す。

[0119] (比較例8)

ビニルトリメチルシランを用いなかった以外は、実施例12と同様の条件で、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表2に示す。

[0120] (実施例 16)

ビニルトリメチルシランに代えて同モル量のジクロロジビニルシランを用いた以外は、実施例 12 と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0121] (実施例 17)

ビニルトリメチルシランに代えて同モル量のメチルトリビニルシランを用いた以外は、実施例 12 と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0122] (実施例 18)

<固体触媒成分の調製>

2-エトキシエチル-1-メチルカーボネート 2.3 ml に代えて同モル量のマレイン酸ジエチルを用いた以外は、実施例 12 と同様に固体触媒成分 (A 17) を調製した。得られた固体触媒成分 (A 17) 中のチタン含有量を測定したところ 3.5 質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分 (A 17) を用いた以外は、実施例 12 と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0123] (実施例 19)

<固体触媒成分の調製>

2-エトキシエチル-1-メチルカーボネート 2.3 ml に代えて同モル量のベンジリデンマロン酸ジエチルを用いた以外は、実施例 12 と同様に固体触媒成分 (A 18) を調製した。得られた固体触媒成分 (A 18) 中のチタン含有量を測定したところ 2.0 質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分 (A 18) を用いた以外は、実施例 12 と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0124] (実施例 20)

＜触媒成分の調製＞

2-エトキシエチル-1-メチルカーボネート 2.3 ml に代えて同モル量の 2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルを用いた以外は、実施例 12 と同様にして固体触媒成分 (A19) を調製した。得られた固体触媒成分 (A19) 中のチタン含有量を測定したところ 3.0 質量%であった。

＜重合触媒の形成および重合＞

得られた固体触媒成分 (A19) を用いた以外は、実施例 12 と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0125] (実施例 21)

＜触媒成分の調製＞

2-エトキシエチル-1-メチルカーボネート 2.3 ml に代えて同モル量の 2,4-ペンタンジオールジベンゾエートを用いた以外は、実施例 12 と同様にして固体触媒成分 (A20) を調製した。得られた固体触媒成分 (A20) 中のチタン含有量を測定したところ 2.9 質量%であった。

＜重合触媒の形成および重合＞

得られた固体触媒成分 (A20) を用いた以外は、実施例 12 と同様にして重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0126] (実施例 22)

＜固体触媒成分の調製＞

実施例 12 の＜固体触媒成分の調製＞と同様の操作を行い、固体触媒成分 (A21) を得た。

＜重合触媒の形成および重合＞

n-ヘプタン 7 ml に代えてミネラルオイル (島貿易 (株) 製、ハイドロブライト 380) 7 ml を使用したこと以外は実施例 12 と同様にして重合触媒の形成、重合および、得られた重合体の評価を行った。結果を表 2 に示す。

す。

[0127] (実施例 23)

<固体触媒成分の調製>

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量 500 ml の丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム 20 g 及びトルエン 60 ml を装入し、懸濁状態とした。次いで、該懸濁液を、攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量 500 ml の丸底フラスコに予め装填されたトルエン 50 ml 及び四塩化チタン 40 ml の溶液中に添加し懸濁液とした。次いで、該懸濁液を -6°C で 1 時間反応させた後、2-エトキシエチル-1-メチルカーボネート 2.3 ml と 2-イソプロピル 2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン 0.9 ml を添加し、さらに 100°C まで昇温した後、攪拌しながら 2 時間反応処理を行った。反応終了後、上澄みを抜き出し、 90°C のトルエン 150 ml で 4 回洗浄した。得られた反応生成物に四塩化チタン 20 ml およびトルエン 100 ml を加えて、 100°C まで昇温し、15 分反応させる処理を 4 回行った後、 40°C の n-ヘプタン 150 ml で 6 回洗浄した。次いで、ミネラルオイル（島貿易（株）製、ハイドロブライト 380）中に反応生成物を混合し、スラリー化した固体触媒成分（A22）を得た。

得られた固体触媒成分（A22）中のチタン含有量を測定したところ 2.7 質量%であった。

[0128] <重合触媒の形成および重合>

窒素ガスで完全に置換された内容積 2.0 リットルの攪拌機付オートクレーブに、ミネラルオイル（島貿易（株）製、ハイドロブライト 380）7 ml、トリエチルアルミニウム 1.32 mmol およびシクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.13 mmol を装入した。次いで、ビニルトリメチルシラン 0.013 mmol を添加した上記スラリー化した固体触媒成分（A22）をチタン原子として 0.0026 mmol 装入し、窒素雰囲気下、 20°C で 10 分間接触させた後、洗浄処理を施すことなく重合触媒を形成した

。この時、固体触媒成分中に含まれるチタン原子に対するビニルトリメチルシランの使用モル比（ビニルトリメチルシランの量／固体触媒成分中に含まれるチタン原子の量）は5であった。

重合及び得られた重合体の評価は、実施例1と同様にして行った。結果を表2に示す。

[0129]（比較例9）

ビニルトリメチルシランに代えて同モル量のジアリルジメチルシランを用いた以外は、実施例12と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表2に示す。

[0130]（比較例10）

ビニルトリメチルシランを用いなかった以外は、実施例20と同様の条件で、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表2に示す。

[0131]（比較例11）

ビニルトリメチルシランを用いなかった以外は、実施例21と同様の条件で、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表2に示す。

[0132]（実施例24）

<固体触媒成分の調製>

無水塩化マグネシウム75g、デカン375mlおよび2-エチルヘキシルアルコール300gを135℃で4時間加熱して均一溶液とした後、この溶液中に2-エトキシエチル-1-メチルカーボネート16.7mlを添加した。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、この均一溶液のうち113mlを-20℃に保持した四塩化チタン300ml中に45分間にわたって滴下装入した。滴下後、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2-イソプロピル2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン1.6mlおよび2-エトキシエチル-1-メチルカーボネート0.9mlを添加した。さらに2時間上記の温度で攪拌した後

、濾過し、固体部をデカンで洗浄することにより、固体触媒成分（A 2 3）を得た。この固体触媒成分（A 2 3）中のチタン含有量は、1.8質量%であった。

<重合触媒の形成および重合>

得られた固体触媒成分（A 2 3）を用いた以外は、実施例12と同様にして、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表3に示す。

[0133]（比較例12）

重合触媒の調製時にビニルトリメチルシランを用いなかった以外は、実施例24と同様の条件で、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、重合及び得られた重合体の評価を行った。結果を表3に示す。

[0134]

[表 1]

	ビニルシ 化合物 /Ti 比 [モル/モル]	重合活性 [g/g]	重合体 嵩密度 (BD) [g/mL]	熔融流れ性 (MFR) [g/10min]	キシレン 可溶分 (XS) [質量%]	≤75μm 微粉量 [質量%]	≥1180 μm 粗粉量 [質量%]	平均粒径 (D50) [μm]
実施例 1	5	52,400	0.43	8.3	1.2	0.3	0.1	590
比較例 1	5	31,200	0.41	11	1.5	1.1	0.5	520
実施例 2	5	34,900	0.40	16	0.8	0.9	0.0	510
比較例 2	0	27,900	0.39	18	1.0	2.1	0.5	500
比較例 3	0	28,200	0.42	7.9	1.3	2.0	0.9	500
比較例 4	5	30,400	0.42	9	1.4	1.7	0.8	510
実施例 3	5	46,500	0.40	5.3	1.9	0.5	0.0	530
実施例 4	5	35,300	0.40	5.1	2.6	1.0	0.0	520
実施例 5	5	59,400	0.44	12	0.8	0.2	0.1	610
比較例 5	0	31,500	0.43	15	2.6	1.9	1.0	490
実施例 6	5	45,800	0.41	6.9	1.3	0.6	0.0	550
比較例 6	0	28,800	0.40	5.1	1.5	2.6	0.9	500
実施例 7	5	63,600	0.42	14	1.1	0.6	0.1	610
実施例 8	1	46,400	0.42	14	1.1	0.5	0.0	580
実施例 9	2	52,000	0.42	13	1.0	0.3	0.0	560
実施例 10	15	54,600	0.42	17	1.0	0.6	0.1	570
実施例 11	5	49,200	0.43	8.0	1.2	0.3	0.1	560
比較例 7	0	25,400	0.41	4.1	1.2	3.1	0.9	470

[0135]

[表 2]

	ビニルシラン 化合物 /Ti 比 [モル/モル]	重合活性 [g/g]	重合体 嵩密度 (BD) [g/mL]	熔融流れ性 (MFR) [g/10min]	キシレン 可溶分 (XS) [質量%]	≤75 μm 微粉量 [質量%]	≥1180 μm 粗粉量 [質量%]	平均粒径 (D50) [μm]
実施例 12	5	60, 200	0.42	18	1.5	0.3	0.1	630
実施例 13	10	62, 400	0.42	15	1.5	0.2	0.1	630
実施例 14	5	58, 200	0.42	23	1.6	0.4	0.1	620
実施例 15	5	65, 600	0.42	20	1.7	0.5	0.1	620
比較例 8	0	29, 400	0.41	27	1.7	1.8	1.1	480
実施例 16	5	34, 900	0.41	18	1.3	0.9	0.0	530
実施例 17	5	32, 600	0.41	17	1.5	1.0	0.1	520
比較例 9	5	28, 300	0.41	19	1.5	1.7	0.6	470
実施例 18	5	45, 100	0.43	36	3.0	0.4	0.0	560
実施例 19	5	66, 700	0.42	22	2.2	0.6	0.1	630
実施例 20	5	53, 300	0.41	13	1.6	0.6	0.1	570
比較例 10	0	33, 000	0.40	12	1.7	2.2	1.1	520
実施例 21	5	56, 200	0.42	11	2.3	0.4	0.0	600
実施例 22	5	58, 500	0.42	17	1.5	0.3	0.1	600
実施例 23	5	61, 800	0.42	18	1.5	0.2	0.1	630
比較例 11	0	32, 500	0.41	13	2.5	1.6	1.4	500

[0136] [表 3]

	ビニルシラン 化合物 /Ti 比 [モル/モル]	重合活性 [g/g]	重合体 嵩密度 (BD) [g/mL]	熔融流れ性 (MFR) [g/10min]	キシレン 可溶分 (XS) [質量%]	≤75 μm 微粉量 [質量%]	≥1180 μm 粗粉量 [質量%]	平均粒径 (D50) [μm]
実施例 24	5	49, 100	0.38	22	1.8	0.3	0.0	570
比較例 12	0	28, 700	0.36	33	2.0	2.0	1.0	500

[0137] 表 1～表 3 より、実施例 1～実施例 24 で得られたオレフィン類重合触媒

は、マグネシウム化合物、チタンハロゲン化合物および電子供与性化合物としてフタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する第一の電子供与性化合物を含む固体触媒成分、ビニルシラン化合物、ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる基を少なくとも一個有する有機ケイ素化合物、および有機アルミニウム化合物を、下記オレフィン類の不存在下、不活性有機溶媒中で接触させるあたり、反応系内にビニルシラン化合物を加えた後、洗浄処理を施さずに調製されたものであることにより、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含み、さらに有機ケイ素化合物を含む場合であっても、重合処理時に電子供与性化合物としてフタル酸エステルを用いた場合と同様の優れた触媒活性を示すとともに、立体規則性および嵩密度に優れ、微粗粉の含有量が低減された粒度分布に優れたオレフィン類重合体を簡便かつ低コストに製造し得るオレフィン類重合触媒を製造する方法を提供することができることが分かる。

[0138] 一方、表1～表3より、比較例1～比較例12で得られたオレフィン類重合触媒は、窒素雰囲気等の不活性ガス雰囲気下、ビニルシラン化合物を用いることなく重合触媒を形成させて得られたものである等、特定の成分を用いることなく調製されたものであるか、反応系内にビニルシラン化合物を加えた後に洗浄処理を施してなり、配位性の弱いビニルシラン化合物が除去され重合活性点の保護作用が失われたものであるので、プロピレン等のオレフィンと接触させた際、重合反応が急激に開始され、粒子の崩壊や活性点の失活がおこり、著しい重合活性の低下や、微粗粉の増加が引き起こされることが分かる。

産業上の利用可能性

[0139] 本発明によれば、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を用いた場合であっても、重合処理時に優れた触媒活性を示すとともに、立体規則性および嵩密度に優れ、微粗粉の含有量が低減された粒度分布に優れたオレフィン類重合体を製造し得るオレフィン類重合触媒を製造する方法を提供することができるとともに、上記方法で得られたオレフィン類重合触媒を用いて簡便

かつ低コストにオレフィン類を重合するオレフィン類重合体の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1]

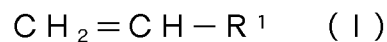
オレフィン類重合触媒の製造方法であって、
不活性ガス雰囲気下、

マグネシウム化合物およびチタンハロゲン化合物を含むとともに、
フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与性化合物
を含むオレフィン類重合用固体触媒成分、

ビニルシラン化合物、

ビニル基を有さずアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる少なく
とも一個の基を有する有機ケイ素化合物、および

有機アルミニウム化合物を、下記一般式 (1)



(ただし、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素残基で
ある)で表される化合物の不存在下、不活性有機溶媒中で接触させる
工程を有し、

前記ビニルシラン化合物を反応系内に加えた後、洗浄処理を施さな
い

ことを特徴とするオレフィン類重合触媒の製造方法。

[請求項2]

前記フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与
性化合物が、フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する第
一の電子供与性化合物であり、さらに前記オレフィン類重合用固体触
媒成分が、電子供与性化合物として、フタル酸エステル構造およびジ
エーテル構造を有さず、エステル基、エーテル基、カーボネート基、
アミノ基から選ばれる電子供与性基を二個以上有する、第二の電子供
与性化合物を含む請求項1に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法
。

[請求項3]

前記フタル酸エステル構造を有さずジオール骨格を有する電子供与
性化合物が、フタル酸エステル構造を有さず1, 3-ジエーテル構造
を有する第一の電子供与性化合物であり、さらに前記オレフィン類重

合用固体触媒成分が、電子供与性化合物として、フタル酸エステル構造およびジエーテル構造を有さず、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミノ基から選ばれる電子供与性基を二個以上有する、第二の電子供与性化合物を含む請求項1に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法。

[請求項4] 前記第一の電子供与性化合物が、2, 2-ジアルキル-1, 3-ジアルコキシプロパンおよび9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレンから選ばれる1種以上である請求項2に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法。

[請求項5] 前記第一の電子供与性化合物が、2, 2-ジアルキル-1, 3-ジアルコキシプロパンおよび9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレンから選ばれる1種以上である請求項3に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法。

[請求項6] 前記オレフィン類重合用固体触媒成分、ビニルシラン化合物、有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物を、不活性有機溶媒中で、0.1 g/L以上の触媒濃度条件下、50℃以下の温度雰囲気中で1分間以上接触させる請求項1に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法。

[請求項7] 前記ビニルシラン化合物が、下記一般式 (II)

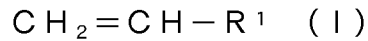


(ただし、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数1~10の飽和炭化水素化合物、炭素数1~10のハロゲン含有飽和炭化水素化合物、炭素数6~20の芳香族炭化水素化合物、炭素数6~20のハロゲン芳香族炭化水素化合物から選ばれる基であって、 R^2 、 R^3 および R^4 は互いに同一であっても異なってもよい)で表わされる化合物である請求項1に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法。

[請求項8] 前記ビニルシラン化合物の使用量が、前記固体触媒成分中に含まれ

るチタンハロゲン化合物のチタン原子換算したモル量に対し、0.1～15倍のモル量である請求項1に記載のオレフィン類重合触媒の製造方法。

[請求項9] 請求項1～請求項8のいずれかに記載の製造方法で得られたオレフィン類重合触媒を、下記一般式(1)



(ただし、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素残基である)で表される化合物から選ばれる一種以上と接触させることを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/051266

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

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	WO 2014/132759 A1 (Toho Titanium Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), entire text (particularly, claims; paragraphs [0055], [0061] to [0063], [0067] to [0069], [0097] to [0103]; example 8) & US 2016/0009836 A1 whole document & EP 2963064 A1 & CN 105008407 A & TW 201441271 A	1-9

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

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

Date of the actual completion of the international search 22 February 2016 (22.02.16)	Date of mailing of the international search report 01 March 2016 (01.03.16)
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051266

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/042400 A1 (Toho Titanium Co., Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), entire text (particularly, claims; paragraphs [0057] to [0061], [0094] to [0099]; example 9) & US 2014/0343237 A1 whole document & EP 2759552 A1 & CN 103764689 A & TW 201313760 A	1-9
A	WO 2013/005463 A1 (Toho Titanium Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), entire text (particularly, claims; paragraphs [0045], [0049] to [0052]; example 19) & US 2014/0221583 A1 whole document & EP 2730590 A1 & CN 103649131 A & TW 201302826 A	1-9
A	WO 2008/120795 A1 (Toho Titanium Co., Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), entire text & JP 5340916 B & TW 200909460 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F4/654(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F4/60-4/70, C08F10/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/132759 A1（東邦チタニウム株式会社） 2014.09.04, 全文（特に特許請求の範囲、段落 [0055]、[0061] ~ [0063]、[0067] ~ [0069]、[0097] ~ [0103]、実施例8） & US 2016/0009836 A1 (whole document) & EP 2963064 A1 & CN 105008407 A & TW 201441271 A	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		
<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 22.02.2016	国際調査報告の発送日 01.03.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 柳本 航佑 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 5080

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/042400 A1 (東邦チタニウム株式会社) 2013.03.28, 全文 (特に、特許請求の範囲、段落 [0057] ~ [0061]、 [0094] ~ [0099]、実施例 9) & US 2014/0343237 A1 (whole document) & EP 2759552 A1 & CN 103764689 A & TW 201313760 A	1-9
A	WO 2013/005463 A1 (東邦チタニウム株式会社) 2013.01.10, 全文 (特に、特許請求の範囲、段落 [0045]、[0049] ~ [0052]、実施例 19) & US 2014/0221583 A1 (whole document) & EP 2730590 A1 & CN 103649131 A & TW 201302826 A	1-9
A	WO 2008/120795 A1 (東邦チタニウム株式会社) 2008.10.09, 全文 & JP 5340916 B & TW 200909460 A	1-9