

(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  
2018年11月15日(15.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/207642 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 4/654 (2006.01) C08F 10/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/017013
- (22) 国際出願日: 2018年4月26日(26.04.2018)
- (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 2017-093968 2017年5月10日(10.05.2017) 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: 保坂 元基 (HOSAKA Motoki); 〒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: 特許業務法人あしたば国際特許事務所 (ASHITABA INTERNATIONAL PATENT

OFFICE); 〒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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION, METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER, AND PROPYLENE/ $\alpha$ -OLEFIN COPOLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン類重合用触媒、オレフィン類重合体の製造方法およびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体

(57) Abstract: Provided is a catalyst for olefin polymerization which, even when used in homopolymerization at high temperatures, shows excellent hydrogen activity and can highly efficiently produce polymers having high stereoregularity and a high MFR and which, even when used in copolymerization at high temperatures, shows excellent hydrogen activity and copolymerization activity and can produce copolymers having excellent impact resistance. The catalyst for olefin polymerization is characterized by including, as an external electron-donating compound, a compound represented by the general formula  $R^1R^2Si(NHR^3)_2$  (wherein  $R^1$  is a  $C_{3-12}$  cycloalkyl or  $C_{6-12}$  aromatic hydrocarbon group;  $R^2$  is a linear  $C_{1-10}$  alkyl or branched  $C_{3-10}$  alkyl group, the number of carbon atoms of  $R^1$  being larger by at least two than that of  $R^2$ ; and  $R^3$  is a linear  $C_{2-6}$  alkyl, branched  $C_{3-6}$  alkyl, or  $C_{3-6}$  cycloalkyl group).

(57) 要約: 高温下でホモ重合した場合でも水素活性に優れた高い立体規則性およびMFRを有する重合体を高い生産性の下で作製することができるとともに、高温下で共重合した場合においても、優れた水素活性と共重合活性を達成し、耐衝撃性に優れた共重合体を製造し得るオレフィン類重合用触媒を提供する。一般式  $R^1R^2Si(NHR^3)_2$  (式中、 $R^1$ は、炭素数3~12のシクロアルキル基または炭素数6~12の芳香族炭化水素基であり、 $R^2$ は、炭素数1~10の直鎖アルキル基または炭素数3~10の分岐アルキル基であり、 $R^1$ の炭素数は $R^2$ の炭素数より2以上大きい。 $R^3$ は、炭素数2~6の直鎖アルキル基、炭素数3~6の分岐アルキル基または炭素数3~6のシクロアルキル基である。) で表わされる化合物を外部電子供与性化合物として含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒である。

WO 2018/207642 A1

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

オレフィン類重合用触媒、オレフィン類重合体の製造方法およびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体

### 技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン類重合用触媒、オレフィン類重合体の製造方法およびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体に関する。

### 背景技術

[0002] ポリオレフィン製の自動車部品、家電製品、容器やフィルム等は、オレフィン重合により得られた（共）重合体パウダーを溶融、ペレット化した後、各種の成型機により成型して製造される。この時、特に大型の成型品を射出成型により製造する際には、溶融ポリマーの高い流動性（メルトフローレート、MFR）を要求されることがある。そのため、得られる重合体の高い立体規則性を維持しつつMFRを上げるべく、多くの研究がなされている。

[0003] 例えば、特許文献1（国際公開第2004/16662号公報）には、一般式 $\text{Si}(\text{OR}^1)_3(\text{NR}^2\text{R}^3)$ で表わされる（ジアルキルアミノ）トリアルコキシシランを一成分として用いたオレフィン類重合用触媒により、高立体規則性かつ150g/10min程度のMFRを有するポリプロピレンを得たことが開示されている。

[0004] また、特許文献2（WO2006/129773）には、一般式 $\text{R}_2\text{Si}(\text{NHR})_2$ で表わされるアルキルアミノシラン化合物をオレフィン類重合触媒やオレフィン類重合用固体触媒成分の一成分として用いることにより、プロピレンホモ重合においてMFR値200g/10minを超える高水素活性オレフィン重合用触媒を得たことが開示されている。

[0005] 一方で、多段重合などの手法により、重合反応器内で直接オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）を作り上げる方法による、いわゆるリアクターメイドTPOの生産においては、溶融時にポリマーの流動性を十分に大き

く保ち、最終製品の射出成型を容易化して生産性を向上させるために、高温下（重合温度75℃以上）でのホモ重合段階において重合活性を維持しつつより高いメルトフローレート（MFR）値を示す重合体を作製し得ることが求められ、更に、ホモ重合段において高いMFR値を示すのみならず、高温下（重合温度75℃以上）での共重合においても水素応答性と共重合活性を高水準で維持できることまで求められる場合がある。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開特許WO2004/16662

特許文献2：国際公開特許WO2006/129773

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、本発明者等が検討したところ、特許文献1に記載されているアミノアルコキシシラン系の有機ケイ素化合物を用いた重合触媒は、従来のアルキルアルコキシシラン系の有機ケイ素化合物を用いた重合触媒に比較して比較的高いMFRを有するホモポリマーが得られるものの、重合活性はそれ程向上せず、しかも、ホモ重合段階において75℃～80℃の高温条件で重合を実施した場合、共重合段における重合活性の低下が著しく、所望のブロック率や弾性率（エチレン-プロピレンゴム等のゴム部の含有割合）が得られ難くなることが判明した。

[0008] また、近年、より大型の射出成型品加工を目的として、従来よりもさらに高い、MFRが250～350g/10min程度のプロピレンホモポリマー等のホモ重合体を得た後、エチレン等の他のモノマーとの共重合を行い、エチレン-プロピレンゴム等のゴム部の含有割合が高くかつ高MFRな共重合体を製造する方法が求められるようになってきているが、本発明者等が検討したところ、特許文献1に記載のアミノアルコキシシラン系の有機ケイ素化合物を用いた重合触媒や、特許文献2に記載のアルキルアミノシラン系の有機

ケイ素化合物を用いた重合触媒を用いても、MFRが250～350 g/10 min程度のホモ重合体を得ることは困難であることが判明した。

[0009] このような状況下、本発明は、高温下でホモ重合した場合でも水素活性に優れ高い立体規則性およびMFRを有する重合体を高い生産性の下で作製することができるとともに、高温下で共重合した場合においても、優れた水素活性と共重合活性を達成し、耐衝撃性に優れた共重合体を製造し得るオレフィン類重合用触媒を提供するとともに、オレフィン類重合体の製造方法およびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体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

[0010] 上記技術課題を解決するために本発明者等が鋭意検討したところ、特定の非対象構造を有するアミノシラン化合物を必須成分として含有するオレフィン類重合用触媒により、上記技術課題を解決しうることを見出し、本知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、

(1) 下記一般式 (1)



(式中、 $R^1$ は、炭素数3～12のシクロアルキル基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基であり、 $R^2$ は、炭素数1～10の直鎖アルキル基または炭素数3～10の分岐アルキル基であり、 $R^1$ の炭素数は $R^2$ の炭素数より2以上大きい。 $R^3$ は、炭素数2～6の直鎖アルキル基、炭素数3～6の分岐アルキル基または炭素数3～6のシクロアルキル基である。)

で表わされる化合物を外部電子供与性化合物として含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒、

(2) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび内部電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物とをさらに含む上記(1)に記載のオレフィン類重合用触媒、

(3) 上記(1)に記載のオレフィン類重合触媒の存在下、オレフィン類の

重合を行なうことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法、

(4) 上記(2)に記載のオレフィン類重合触媒の存在下、オレフィン類の重合を行なうことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法、

(5) 上記(1)に記載のオレフィン重合用触媒の存在下におけるプロピレンおよびプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの共重合反応物からなることを特徴とするプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、および

(6) 上記(2)に記載のオレフィン重合用触媒の存在下におけるプロピレンおよびプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの共重合反応物からなることを特徴とするプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体

を提供するものである。

### 発明の効果

[0012] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒によれば、高温下でのオレフィン重合に際し、重合活性を維持しつつ、一定の水素添加量に対し、従来よりも大きなメルトフローレート上昇効果（以後適宜「水素レスポンス」と称する）を発揮することができ、このために、モノマー分圧を下げることなく高い生産性を維持しつつ立体規則性が高くMFRに優れた重合体を得ることができ、高温下で共重合反応した場合においても、優れた水素活性と共重合活性を達成し、耐衝撃性に優れた共重合体を製造することができる。

このため、本発明によれば、高温下でホモ重合した場合でも水素活性に優れた高い立体規則性およびMFRを有する重合体を高い生産性の下で作製することができるとともに、高温下で共重合した場合においても、優れた水素活性と共重合活性を達成し、耐衝撃性に優れた共重合体を製造し得るオレフィン類重合用触媒を提供し得るとともに、オレフィン類重合体の製造方法およびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0013] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、下記一般式(1)；



(式中、 $R^1$ は、炭素数3～12のシクロアルキル基または炭素数6～12の

芳香族炭化水素基であり、 $R^2$ は、炭素数1～10の直鎖アルキル基または炭素数3～10の分岐アルキル基であり、 $R^1$ の炭素数は $R^2$ の炭素数より2以上大きい。 $R^3$ は、炭素数2～6の直鎖アルキル基、炭素数3～6の分岐アルキル基または炭素数3～6のシクロアルキル基である。)

で表わされる化合物を外部電子供与性化合物として含むことを特徴とするものである。

[0014] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、一般式(1)で表されるアミノシラン化合物中の $R^1$ 基は、炭素数3～12のシクロアルキル基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基であり、上記シクロアルキル基の炭素数は、4～10が好ましく、5～7がより好ましい。上記芳香族炭化水素基の炭素数は、6～12が好ましく、6～9がより好ましい。 $R^1$ 基としては、上記炭素数を有するシクロアルキル基が好ましい。

[0015] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、一般式(1)中の $R^2$ 基は、炭素数1～10の直鎖アルキル基または炭素数3～10の分岐アルキル基であり、上記直鎖アルキル基の炭素数は、1～8が好ましく、1～6がより好ましく、上記分岐アルキル基の炭素数は、3～8が好ましく、3～6がより好ましい。

[0016] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、一般式(1)中の $R^1$ の炭素数は、 $R^2$ の炭素数より2以上大きく、 $R^2$ の炭素数より3以上大きいことが好ましく、 $R^2$ の炭素数より4以上大きいことがより好ましい。

外部電子供与性化合物として、一般式(1)に示されるように、2つのアルキル基 $R^1$ 基および $R^2$ 基を異なる置換基とし、かつ $R^1$ 基がシクロアルキル基または芳香族炭化水素基からなる嵩高い基であり、 $R^2$ 基が比較的小さな立体構造を有するアルキル基であるという、立体構造的に非対称な置換基を有することにより、高温重合における水素レスポンスが向上する。

[0017] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、一般式(1)で表されるアミノシラン化合物中の $R^3$ 基は、炭素数2～6の直鎖アルキル基、炭素数3～6の分岐アルキル基または炭素数3～6のシクロアルキル基である。

上記直鎖アルキル基の炭素数は、2～5が好ましく、2～4がより好ましい。

上記分岐アルキル基の炭素数は、3～6が好ましく、3～5がより好ましい。

上記シクロアルキル基の炭素数は、4～6が好ましく、5～6がより好ましい。

R<sup>3</sup>基としては、上記炭素数を有する直鎖アルキル基または分岐アルキル基が好ましい。

[0018] 外部電子供与性化合物として、一般式(1)に示されるように、各々特定の立体構造を有するR<sup>1</sup>基およびR<sup>2</sup>基を有するとともに、R<sup>3</sup>基が適度なサイズを有するアルキル基であることにより、優れた水素応答性および重合活性の下で立体規則性に優れた重合体を容易に製造することができる。

[0019] 一般式(1)で表されるアミノシラン化合物として、具体的には、シクロヘキシル(メチル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロヘキシル(エチル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロヘキシル(n-プロピル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロヘキシル(イソプロピル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロペンチル(メチル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロペンチル(エチル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロペンチル(n-プロピル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロペンチル(イソプロピル)ビス(エチルアミノ)シラン等から選ばれる一種以上が好ましく、シクロヘキシル(メチル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロヘキシル(エチル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロヘキシル(n-プロピル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロペンチル(メチル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロペンチル(エチル)ビス(エチルアミノ)シラン、シクロペンチル(n-プロピル)ビス(エチルアミノ)シラン等から選ばれる一種以上がより好ましく、シクロヘキシル(メチル)ビス(エチルアミノ)シランおよびシクロペンチルメチルビス(エチルアミノ)シランから選ばれる一種以上がさらに好ましい。

[0020] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、上記一般式(1)で表されるアミノシラン化合物の含有割合は、通常オレフィン類重合用触媒中に含有される固体触媒成分中のチタン原子1モルあたり、1~200モルであることが好ましく、2~150モルであることがより好ましく、5~100モルであることがさらに好ましい。

[0021] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、上記一般式(1)で表されるアミノシラン化合物を有することにより、高温下でのオレフィン重合に際し、重合活性を維持しつつ、一定の水素添加量に対し、従来よりも大きなメルトフローレート上昇効果(水素レスポンス)を発揮することができ、このために、モノマー分圧を下げることなく高い生産性を維持しつつ立体規則性が高くMFRに優れた重合体を得ることができ、高温下で共重合反応した場合においても、優れた水素活性および共重合活性(重合活性持続性)を達成し、MFRが高く耐衝撃性に優れた共重合体を製造することができる。

[0022] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒としては、上記一般式(1)で表されるアミノシラン化合物とともに、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび内部電子供与性化合物を含有するオレフィン類重合用の固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物とをさらに含むものが挙げられる。

[0023] (固体触媒成分)

マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび内部電子供与性化合物を含有するオレフィン類重合用の固体触媒成分としては、マグネシウム化合物と、四価のチタンハロゲン化合物と、内部電子供与性化合物との接触反応物を挙げるることができる。

[0024] 上記マグネシウム化合物としては、ジアルコキシマグネシウム、ジハロゲン化マグネシウムおよびアルコキシマグネシウムハライド等から選ばれる一種以上を挙げるることができる。

上記マグネシウム化合物の内、ジアルコキシマグネシウムまたはマグネシウムジハライドが好ましく、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、マグネシウムジクロライド、マグネシウムジブromide、マグネシウムジイオダイド等が挙げられ、ジエトキシマグネシウムおよびマグネシウムジクロライドが特に好ましい。

[0025] 上記マグネシウム化合物のうち、ジアルコキシマグネシウムは、金属マグネシウムを、ハロゲンあるいはハロゲン含有金属化合物等の存在下にアルコールと反応させて得たものでもよい。

[0026] 上記ジアルコキシマグネシウムは、顆粒状または粉末状であるものが好ましく、その形状は不定形あるいは球状のものを使用し得る。

[0027] ジアルコキシマグネシウムとして球状のものを使用した場合、より良好な粒子形状を有し（より球状で）狭い粒度分布を有する重合体粉末が得られ、重合操作時に生成した重合体粉末の取扱い操作性が向上し、生成した重合体粉末に含まれる微粉に起因する閉塞等の発生を抑制することができる。

[0028] 上記の球状の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を用いることもできる。具体的には、その粒子の円形度が、3以下であるものが好ましく、1~2であることがより好ましく、1~1.5であることがさらに好ましい。

なお、本出願書類において、ジアルコキシマグネシウム粒子の円形度とは、ジアルコキシマグネシウム粒子を500個以上走査型電子顕微鏡により撮影し、撮影した粒子を画像解析処理ソフトにより処理することで各粒子の面積 $S$ と周囲長 $L$ を求め、各ジアルコキシマグネシウム粒子の円形度を下記式

$$\text{各ジアルコキシマグネシウム粒子の円形度} = L^2 \div (4\pi \times S)$$

により算出したときの算術平均値を意味し、粒子の形状が真円に近づくほど、円形度は1に近い値を示す。

[0029] また、上記ジアルコキシマグネシウムの平均粒径は、レーザー光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときの、平均粒子径 $D_{50}$ （体積積算粒度分布における積算粒度で50%の粒径）で1~200 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5~150 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

ジアルコキシマグネシウムが球状である場合、上記平均粒径は1～100  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～60  $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、10～50  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0030] また、ジアルコキシマグネシウムの粒度については、微粉及び粗粉の少ない、粒度分布の狭いものであることが好ましい。

具体的には、ジアルコキシマグネシウムは、レーザー光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときに、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子が20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。一方、レーザー光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときに、100  $\mu\text{m}$ 以上の粒子が10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。

更にその粒度分布を  $\ln(D90/D10)$  (ここで、D90は体積積算粒度分布における積算粒度で90%の粒径、D10は体積積算粒度分布における積算粒度で10%の粒径である。) で表すと3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。

[0031] 上記球状のジアルコキシマグネシウムの製造方法は、例えば特開昭58-41832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。

[0032] 上記マグネシウム化合物は、反応時に溶液状または懸濁液状であることが好ましく、溶液状または懸濁液状であることにより、反応を好適に進行させることができる。

[0033] 上記マグネシウム化合物が固体である場合には、マグネシウム化合物の可溶化能を有する溶媒に溶解することにより溶液状のマグネシウム化合物とすることができ、またはマグネシウム化合物の可溶化能を有さない溶媒に懸濁することによりマグネシウム化合物懸濁液とすることができる。

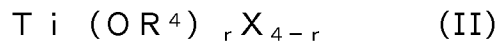
なお、マグネシウム化合物が液体状である場合には、そのまま溶液状のマグネシウム化合物として用いてもよいし、マグネシウム化合物の可溶化能を有する溶媒にさらに溶解して溶液状のマグネシウム化合物として用いてもよ

い。

[0034] 固体のマグネシウム化合物を可溶化する化合物としては、アルコール、エーテルおよびエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられ、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノールなどのアルコールが好ましく、2-エチルヘキサノールが特に好ましい。

[0035] 一方、固体のマグネシウム化合物に対して可溶化能を有さない媒体としては、マグネシウム化合物を溶解することがない、飽和炭化水素溶媒または不飽和炭化水素溶媒から選ばれる一種以上が挙げられる。

[0036] 固体触媒成分を構成する四価のチタンハロゲン化合物としては、特に制限されないが、下記一般式 (II)



(式中、 $\text{R}^4$ は炭素数1~4のアルキル基を示し、 $\text{X}$ は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を示し、 $r$ は0または1~3の整数である。)で表されるチタンハライドもしくはアルコキシチタンハライド群から選択される化合物の一種以上であることが好適である。

[0037] 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挙げられる。

また、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から選ばれる一種以上が挙げられる。

四価のチタンハロゲン化合物としては、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。

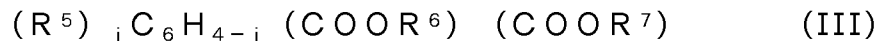
これらのチタン化合物は単独あるいは2種以上併用することもできる。

[0038] 固体触媒成分を構成する内部電子供与性化合物としては、特に制限されな

いが、酸素原子あるいは窒素原子を含有する有機化合物であることが好ましく、例えば、アルコール類、フェノール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、酸ハライド類、アルデヒド類、アミン類、アミド類、ニトリル類、イソシアネート類、S i - O - C結合またはS i - N - C結合を含む有機ケイ素化合物等から選ばれる一種以上を挙げるができる。

[0039] 内部電子供与性化合物としては、モノエーテル類、ジエーテル類、エーテルカーボネート類等のエーテル化合物や、モノカルボン酸エステル類、ポリカルボン酸エステル類などのエステル類がより好ましく、芳香族ジカルボン酸ジエステル等の芳香族ポリカルボン酸エステル類、脂肪族ポリカルボン酸エステル類、脂環族ポリカルボン酸エステル類、ジエーテル類、およびエーテルカーボネート類から選ばれる一種以上がさらに好ましい。

[0040] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、芳香族ジカルボン酸ジエステルは、下記一般式 (III)



(式中、R<sup>5</sup>は炭素数1～8のアルキル基またはハロゲン原子を示し、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は炭素数1～12のアルキル基であり、同一であっても異なってもよく、また、置換基R<sup>5</sup>の数jは0、1または2であり、jが2のとき、各R<sup>5</sup>は同一であっても異なってもよい。)

で表される化合物を挙げるができる。

[0041] 一般式 (III) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルにおいて、R<sup>5</sup>は、ハロゲン原子または炭素数1～8のアルキル基である。

[0042] R<sup>5</sup>がハロゲン原子である場合、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子から選ばれる一種以上の原子が挙げられる。

[0043] R<sup>5</sup>が炭素数1～8のアルキル基である場合、炭素数1～8のアルキル基としては、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、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、2,2-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルペンチル基、イソオクチル基、2,2-ジメチルヘキ

シル基から選ばれる一種以上が挙げられる。

[0044]  $R^5$ としては、メチル基、臭素原子、フッ素原子が好ましく、メチル基、臭素原子がより好ましい。

[0045] 一般式 (III) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルにおいて、 $R^6$  および  $R^7$  は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、 $R^6$  および  $R^7$  は、互いに同一であってもよいし異なってもよい。

[0046] 炭素数 1 ~ 12 のアルキル基としては、エチル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基、イソオクチル基を挙げることができ、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、またはネオペンチル基であることが好ましい。

[0047] 一般式 (III) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルにおいて、置換基  $R^5$  の数  $j$  は 0、1 または 2 であり、 $j$  が 2 のとき、各  $R^5$  (2 つの  $R^5$ ) は同一であっても異なってもよい。

$j$  が 0 である場合、一般式 (III) で表わされる化合物はフタル酸ジエステルであり、 $j$  が 1 または 2 である場合、一般式 (III) で表わされる化合物は置換フタル酸ジエステルである。

$j$  が 1 の場合、一般式 (III) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルにおいて、 $R^5$  が、ベンゼン環の 3 位、4 位または 5 位の位置の水素原子と置換してなるものが好ましい。

$j$  が 2 の場合、一般式 (III) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルにおいて、 $R^5$  が、ベンゼン環の 4 位および 5 位の位置の水素原子と置換してなるものが好ましい。

[0048] 一般式 (III) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルの具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、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*-ペンチル、フタル酸ジイソペンチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジ-*n*-ヘキシル、フタル酸ジテキシル、フタル酸メチルエチル、フタル酸 (エチル) *n*-プロピル、フタル酸エチルイソプロピル、フ

タル酸（エチル）*n*-ブチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸（エチル）*n*-ペンチル、フタル酸エチルイソペンチル、フタル酸エチルネオペンチル、フタル酸（エチル）*n*-ヘキシル等のフタル酸ジエステル、4-クロロフタル酸ジエチル、4-クロロフタル酸ジ-*n*-プロピル、4-クロロフタル酸ジイソプロピル、4-クロロフタル酸ジ-*n*-ブチル、4-クロロフタル酸ジイソブチル、4-ブロモフタル酸ジエチル、4-ブロモフタル酸ジ-*n*-プロピル、4-ブロモフタル酸ジイソプロピル、4-ブロモフタル酸ジ-*n*-ブチル、4-ブロモフタル酸ジイソブチル等のハロゲン置換フタル酸ジエステル、4-メチルフタル酸ジエチル、4-メチルフタル酸ジ-*n*-プロピル、4-メチルフタル酸ジイソプロピル、4-メチルフタル酸ジ-*n*-ブチルまたは4-メチルフタル酸ジイソブチル等のアルキル置換フタル酸ジエステル等が挙げられる。

[0049] 内部電子供与性化合物として、脂肪族ポリカルボン酸エステル類を使用する場合、脂肪族ポリカルボン酸エステル類としては、飽和脂肪族ポリカルボン酸エステルや、不飽和脂肪族ポリカルボン酸エステルを挙げることができる。

上記飽和脂肪族ポリカルボン酸エステルとしては、マロン酸ジエステル類、コハク酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、アジピン酸ジエステル類、グルタル酸ジエステル類等が挙げられる。マロン酸ジエステル、アルキル置換マロン酸ジエステル、アルキレン置換マロン酸ジエステル、コハク酸ジエステルから選ばれる1種または2種以上がより好ましい。

また、上記不飽和脂肪族ポリカルボン酸エステルとしては、マレイン酸ジエステル等を挙げることができ、マレイン酸ジエステルまたはアルキル置換マレイン酸ジエステルから選ばれる1種または2種以上がより好ましい。

[0050] 内部電子供与性化合物としてコハク酸ジエステルを使用する場合、コハク酸ジエステルとしては、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、2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル等が挙げられ、コハク酸ジエチルまたは2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルが好ましい

。

[0051] 内部電子供与性化合物としてマレイン酸ジエステルを使用する場合、マレイン酸ジエステルとしては、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-*n*-プロピル、マレイン酸ジイソプロピル、マレイン酸ジ-*n*-ブチル、マレイン酸ジイソブチル、マレイン酸ジ-*n*-ペンチル、マレイン酸ジネオペンチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジオクチル等を例示することができ、これらの中でも、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-*n*-ブチル、及びマレイン酸ジイソブチルが好ましい。

[0052] 内部電子供与性化合物としてアルキル置換マレイン酸ジエステルを使用する場合、アルキル置換マレイン酸ジエステルとしては、イソプロピルブロモマレイン酸ジエチル、ブチルブロモマレイン酸ジエチル、イソブチルブロモマレイン酸ジエチル、ジイソプロピルマレイン酸ジエチル、ジブチルマレイン酸ジエチル、ジイソブチルマレイン酸ジエチル、ジイソペンチルマレイン酸ジエチル、イソプロピルイソブチルマレイン酸ジエチル、イソプロピルイソペンチルマレイン酸ジメチル、(3-クロロ-*n*-プロピル)マレイン酸ジエチル、ビス(3-ブロモ-*n*-プロピル)マレイン酸ジエチル、ジメチルマレイン酸ジブチル、ジエチルマレイン酸ジブチル等を例示することができ、これらの中でも、ジメチルマレイン酸ジブチル、ジエチルマレイン酸ジブチル及びジイソブチルマレイン酸ジエチルが好ましい。

[0053] 内部電子供与性化合物としてマロン酸ジエステルを使用する場合、マロン酸ジエステルとしては、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ-*n*-プロピル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジ-*n*-ブチル、マロン酸ジイソブチル、マロン酸ジネオペンチル等が挙げられ、これらの中でもマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルまたはマロン酸ジイソブチルが好ましい。

また、内部電子供与性化合物としては、置換マロン酸ジエステルが好適である。

[0054] 内部電子供与性化合物として置換マロン酸ジエステルを使用する場合、置

換マロン酸ジエステルとしては、アルキル置換マロン酸ジエステル、ハロゲン置換マロン酸ジエステル、ハロゲン化アルキル置換マロン酸ジエステル等が挙げられ、上記の中でも、アルキル置換マロン酸ジエステルおよびハロゲン置換マロン酸ジエステルが好ましく、アルキル置換マロン酸ジエステルがより好ましい。

[0055] 上記アルキル置換マロン酸ジエステルとしては、ジアルキルマロン酸ジエステルまたはアルキリデンマロン酸ジエステルが好ましく、エチルシクロペンチルマロン酸ジメチル、エチルシクロペンチルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジメチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル等のジアルキルマロン酸ジエステルや、ベンジリデンマロン酸ジメチルまたはベンジリデンマロン酸ジエチル等のアルキリデンマロン酸ジエステルがより好ましい。

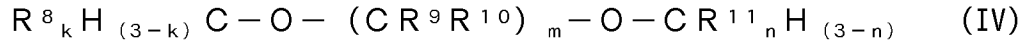
[0056] また、脂環族ポリカルボン酸エステルとしては、飽和脂環族ポリカルボン酸エステルおよび不飽和脂環族ポリカルボン酸エステルが挙げられる。具体的には、シクロアルカンジカルボン酸ジエステルやシクロアルケンジカルボン酸ジエステル等が挙げられる。

内部電子供与性化合物としてシクロアルカンジカルボン酸ジエステルを使用する場合、シクロアルカンジカルボン酸ジエステルとしては、シクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロペンタン-1, 3-ジカルボン酸ジエステル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸ジエステル、シクロヘプタン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロヘプタン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロオクタン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロオクタン-1, 3-ジカルボン酸ジエステル、シクロノナン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シク

ロノナン-1, 3-ジカルボン酸ジエステル、シクロデカン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロデカン-1, 3-ジカルボン酸ジエステルなどが挙げられる。

[0057] 内部電子供与性化合物としてジエーテル類を使用する場合、ジエーテル類

としては、下記一般式 (IV) ;



(一般式 (IV) 中、 $R^8$ と $R^{11}$ は、ハロゲン原子または炭素数1~20の有機基であって、互いに同一であっても異なってもよく、 $R^9$ と $R^{10}$ は、水素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子または炭素数1~20の有機基であって、互いに同一であっても異なってもよい。炭素数1~20の有機基は、酸素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、およびホウ素原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよく、炭素数1~20の有機基が複数存在する場合、複数の有機基は互いに結合して環を形成していてもよく、 $k$ は0~3の整数であり、 $k$ が2以上の整数である場合、複数個存在する $R^8$ は互いに同一でも異なってもよく、 $m$ は1~10の整数であり、 $m$ が2以上の整数である場合、複数個存在する $R^9$ および $R^{10}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $n$ は0~3の整数であり、 $n$ が2以上の整数である場合、複数個存在する $R^{11}$ は互いに同一でも異なってもよい。)

で表わされる化合物を用いることができる。

[0058] 一般式 (IV) で表わされる化合物において、 $R^8$ または $R^{11}$ がハロゲン原子である場合、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子である。

また、 $R^8$ または $R^{11}$ が炭素数1~20の有機基である場合、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基である。

[0059] 一般式 (IV) で表わされる化合物において、炭素数1~20の有機基が複数存在する場合、複数の有機基は互いに結合して環を形成していてもよい。この場合、環を構成する複数の有機基としては、(1)  $R^8$ 同士 ( $k$ が2以上である場合)、(2)  $R^{11}$ 同士 ( $n$ が2以上である場合)、(3)  $R^9$ 同士 (

mが2以上である場合)、(4)  $R^{10}$ 同士(mが2以上である場合)、(5)  $R^8$ と $R^9$ 、(6)  $R^8$ と $R^{10}$ 、(7)  $R^8$ と $R^{11}$ 、(8)  $R^9$ と $R^{10}$ 、(9)  $R^9$ と $R^{11}$ 、(10)  $R^{10}$ と $R^{11}$ の組み合わせを挙げることができ、このうち、(8)  $R^9$ と $R^{10}$ の組み合わせが好ましく、 $R^9$ と $R^{10}$ が互いに結合してフルオレン環等を形成しているものがより好ましい。

[0060] 一般式(IV)で表される化合物として、具体的には、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-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、3, 3-ビス(メトキシメチル)-2, 6-ジメチルヘプタン、9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレン等から選ばれる一種以上が挙げられ、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、3, 3-ビス(メトキシメチル)-2, 6-ジメチルヘプタン、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-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より好ましい。

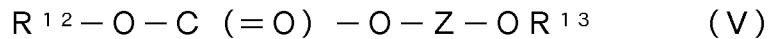
[0061] 一般式(IV)で表わされる化合物において、kは0~3の整数であり、0~2の整数であることが好ましく、0または1であることがより好ましい。kが2以上の整数である場合、複数個存在する $R^8$ は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

一般式(IV)で表わされる化合物において、mは1~10の整数であり、1~8の整数であることが好ましく、1~6であることがより好ましい。mが2以上の整数である場合、複数個存在する $R^9$ および $R^{10}$ は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

一般式(IV)で表わされる化合物において、nは0~3の整数であり、0~2の整数であることが好ましく、0または1であることがより好ましい。

nが2以上の整数である場合、複数個存在するR<sup>11</sup>は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0062] 内部電子供与性化合物としてエーテルカーボネート類を使用する場合、エーテルカーボネート類としては、下記一般式(V)；



(一般式(V)中、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は、炭素数1~20の直鎖状アルキル基、炭素数3~20の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数3~20の直鎖状アルケニル基または分岐アルケニル基、炭素数1~20の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、炭素数3~20の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数2~20の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基、炭素数3~20の分岐ハロゲン置換アルケニル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数3~20のシクロアルケニル基、炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルキル基、炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルケニル基、炭素数6~24の芳香族炭化水素基、炭素数6~24のハロゲン置換芳香族炭化水素基、結合末端が炭素原子である炭素数2~24の窒素原子含有炭化水素基(但し、結合末端がC=N基であるものを除く)、結合末端が炭素原子である炭素数2~24の酸素原子含有炭化水素基(但し、結合末端がカルボニル基であるものを除く)、または結合末端が炭素原子である炭素数2~24のリン含有炭化水素基(但し、結合末端がC=P基であるものを除く)を示し、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は同一であっても異なってもよく、Zは、炭素原子又は炭素鎖を介して結合する結合性基を示す。)で表わされる化合物を用いることができる。

[0063] 一般式(V)で表わされる化合物において、R<sup>12</sup>またはR<sup>13</sup>が炭素数1~20の直鎖状アルキル基である場合、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ペンチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1~12の直鎖状アルキル基が挙げられる。

[0064] R<sup>12</sup>またはR<sup>13</sup>が炭素数3~20の分岐アルキル基である場合、例えばイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチ

ル基などの2級炭素または3級炭素を有するアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数3～12の分岐アルキル基が挙げられる。

[0065]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数3～20の直鎖状アルケニル基である場合、例えば、アリル基、3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基、10-ドデセニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数3～12の直鎖状アルケニル基が挙げられる。

[0066]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数3～20の分岐アルケニル基である場合、例えば、イソプロペニル基、イソブテニル基、イソペンテニル基、2-エチル-3-ヘキセニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数3～12の分岐アルケニル基が挙げられる。

[0067]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルキル基である場合、例えば、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化エチル基、ハロゲン化n-プロピル基、ハロゲン化n-ブチル基、ハロゲン化n-ペンチル基、ハロゲン化n-ヘキシル基、ハロゲン化n-ペンチル基、ハロゲン化n-オクチル基、ハロゲン化ノニル基、ハロゲン化デシル基、ハロゲン置換ウンデシル基、ハロゲン置換ドデシル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数1～12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。

[0068]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数3～20の分岐ハロゲン置換アルキル基である場合、例えば、ハロゲン化イソプロピル基、ハロゲン化イソブチル基、ハロゲン化2-エチルヘキシル基、ハロゲン化ネオペンチル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。

[0069]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数2～20の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基である場合、例えば、2-ハロゲン化ビニル基、3-ハロゲン化アリル基、3-ハロゲン化-2-ブテニル基、4-ハロゲン化-3-ブテニル基、パーハロゲン化-2-ブテニル基、6-ハロゲン化-4-ヘキセニル基、3-トリハロゲン化メチル-2-プロペニル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数2～12のハロゲン置換アルケニル基が挙げられる。

[0070]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数3～20の分岐ハロゲン置換アルケニル基である

場合、例えば、3-トリハロゲン化-2-ブテニル基、2-ペンタハロゲン化エチル-3-ヘキセニル基、6-ハロゲン化-3-エチル-4-ヘキセニル基、3-ハロゲン化イソブテニル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数3~12の分岐ハロゲン置換アルケニル基が挙げられる。

[0071]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数3~20のシクロアルキル基である場合、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ブチルシクロペンチル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数3~12のシクロアルキル基が挙げられる。

[0072]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数3~20のシクロアルケニル基である場合、例えば、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、ノルボルネン基等が挙げられ、好ましくは、炭素数3~12のシクロアルケニル基が挙げられる。

[0073]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルキル基である場合、例えば、ハロゲン置換シクロプロピル基、ハロゲン置換シクロブチル基、ハロゲン置換シクロペンチル基、ハロゲン置換トリメチルシクロペンチル基、ハロゲン置換シクロヘキシル基、ハロゲン置換メチルシクロヘキシル基、ハロゲン置換シクロヘプチル基、ハロゲン置換シクロオクチル基、ハロゲン置換シクロノニル基、ハロゲン置換シクロデシル基、ハロゲン置換ブチルシクロペンチル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数3~12のハロゲン置換シクロアルキル基が挙げられる。

[0074]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルケニル基である場合、例えば、ハロゲン置換シクロプロペニル基、ハロゲン置換シクロブテニル基、ハロゲン置換シクロペンテニル基、ハロゲン置換トリメチルシクロペンテニル基、ハロゲン置換シクロヘキセニル基、ハロゲン置換メチルシクロヘキセニル基、ハロゲン置換シクロヘプテニル基、ハロゲン置換シクロオクテニル基、ハロゲン置換シクロノネニル基、ハロゲン置換シクロデセニ

ル基、ハロゲン置換ブチルシクロペンテニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルケニル基が挙げられる。

[0075]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数6～24の芳香族炭化水素基である場合、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、1-フェニルブチル基、4-フェニルブチル基、2-フェニルヘプチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、1,8-ジメチルナフチル基等が挙げられ、好ましくは炭素数6～12の芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0076]  $R^{12}$ または $R^{13}$ が炭素数6～24のハロゲン置換芳香族炭化水素基である場合、ハロゲン化フェニル基、ハロゲン化メチルフェニル基、トリハロゲン化メチルフェニル基、パーハロゲン化ベンジル基、パーハロゲン化フェニル基、2-フェニル-2-ハロゲン化エチル基、パーハロゲン化ナフチル基、4-フェニル-2,3-ジハロゲン化ブチル基等が挙げられ、好ましくは炭素数6～12のハロゲン置換芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0077] なお、前記一般式(V)で表わされる化合物中、 $R^{12}$ または $R^{13}$ がハロゲン原子を含有する基である場合、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子が挙げられる。

[0078] また、 $R^{12}$ または $R^{13}$ が、結合末端が炭素原子である炭素数2～24のリン含有炭化水素基（但し、結合末端がC=P基であるものを除く）である場合、例えば、ジメチルホスフィンメチル基、ジブチルホスフィノメチル基、ジシクロヘキシルホスフィノメチル基、ジメチルホスフィンエチル基、ジブチルホスフィノエチル基、ジシクロヘキシルホスフィノエチル基などのジアルキルホスフィノアルキル基、ジフェニルホスフィノメチル基、ジトリルホスフィノメチル基などのジアリールホスフィノアルキル基、ジメチルホスフィノフェニル基、ジエチルホスフィノフェニル基等のホスフィノ基置換アリール基などが挙げられ、好ましくは炭素数2～12のリン含有炭化水

素基が挙げられる。

[0079] なお、 $R^{12}$ または $R^{13}$ の結合末端とは、一般式(V)で表わされる化合物において、 $R^{12}$ または $R^{13}$ が結合する酸素原子側末端の原子又は基を意味する。

[0080]  $R^{12}$ としては、炭素数1~12の直鎖状アルキル基、炭素数3~12の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数3~12の直鎖状アルケニル基または分岐アルケニル基、炭素数1~12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、炭素数3~12の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数3~12の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基または分岐ハロゲン置換アルケニル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数3~12のシクロアルケニル基、炭素数3~12のハロゲン置換シクロアルキル基、炭素数3~12のハロゲン置換シクロアルケニル基、または炭素数6~12の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数1~12の直鎖状アルキル基、炭素数3~12の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数3~12の直鎖状アルケニル基または分岐アルケニル基、炭素数1~12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、炭素数3~12の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数3~12のシクロアルケニル基、または炭素数6~12の芳香族炭化水素基がより好ましく、炭素数1~12の直鎖状アルキル基、炭素数3~12の分岐アルキル基、および炭素数6~12の芳香族炭化水素基がさらに好ましい。

[0081]  $R^{13}$ としては、炭素数1~12の直鎖状アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数3~12の分岐アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数3~12の分岐アルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数1~12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数3~12の分岐ハロゲン置換アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数3~12の分岐ハロゲン置換アルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数4~12のシクロアルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数4~12のシクロアルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数4~12のハロゲン置換シクロアルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数4~12のハロゲン置換

シクロアルケニル基または結合末端が $-CH_2-$ である炭素数7~12の芳香族基炭化水素基が好ましく、炭素数1~12の直鎖状炭化水素基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数3~12の分岐アルキル基または結合末端が $-CH_2-$ である炭素数7~12の芳香族基炭化水素基がより好ましい。

[0082] なお、 $R^{13}$ の結合末端とは、一般式(V)で表わされる化合物において、 $R^{13}$ が結合する酸素原子側末端を意味する。

[0083]  $R^{12}$ および $R^{13}$ の組み合わせとしては、上述した各基のうち、好ましいもの同士の組み合わせを挙げることができ、より好ましい同士の組み合わせであることが好ましい。

[0084] 一般式(V)で表わされる化合物において、Zは、カーボネート基とエーテル基( $OR^{13}$ 基)を結合する二価の結合性基である、炭素原子または炭素鎖を介して結合する結合性基であり、例えば、Zが結合する2つの酸素原子間を炭素鎖で結合する結合性基を挙げることができ、該炭素鎖が2個の炭素原子で構成されている結合性基であることが好ましい。

[0085] Zは、炭素数1~20の直鎖状アルキレン基、炭素数3~20の分岐アルキレン基、ビニレン基、炭素数3~20の直鎖状アルケニレン基または分岐アルケニレン基、炭素数1~20の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基、炭素数3~20の分岐ハロゲン置換アルキレン基、炭素数3~20の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基または分岐ハロゲン置換アルケニレン基、炭素数3~20のシクロアルキレン基、炭素数3~20のシクロアルケニレン基、炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルキレン基、炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルケニレン基、炭素数6~24の芳香族炭化水素基、炭素数6~24のハロゲン置換芳香族炭化水素基、炭素数1~24の窒素原子含有炭化水素基、炭素数1~24の酸素原子含有炭化水素基、または炭素数1~24のリン含有炭化水素基であることが好ましい。

[0086] Zは、炭素数2のエチレン基、炭素数3~12の分岐アルキレン基、ビニレン基、炭素数3~12の直鎖状アルケニレン基または分岐アルケニレン基

、炭素数2～12の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキレン基、炭素数3～12の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基または分岐ハロゲン置換アルケニレン基、炭素数3～12のシクロアルキレン基、炭素数3～12のシクロアルケニレン基、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルキレン基、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルケニレン基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、炭素数6～12のハロゲン置換芳香族炭化水素基、炭素数2～12の窒素原子含有炭化水素基、炭素数2～12の酸素原子含有炭化水素基、または炭素数2～12のリン含有炭化水素基であり、

特に好ましい基は、炭素数2のエチレン基および炭素数3～12の分岐アルキレン基から選ばれる2座の結合性基であることがより好ましい（なお、2座の結合性基とは、Zが結合する2つの酸素原子間が炭素鎖で結合され、当該炭素鎖が2個の炭素原子で構成されているものを意味する）。

[0087] Zが炭素数1～20の直鎖状アルキレン基である場合、例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基など挙げられ、好ましくは、炭素数2～12の直鎖状アルキレン基である。更に好ましくはエチレン基が挙げられる。

[0088] Zの炭素数3～20の分岐アルキレン基である場合、例えば、1-メチルエチレン基、2-メチルトリメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルヘキサメチレン基、4-メチルヘプタメチレン基、4-メチルオクタメチレン基、5-メチルノナメチレン基、5-メチルデカメチレン基、6-メチルウンデカメチレン基、7-メチルドデカメチレン基、7-メチルトリデカメチレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～12の分岐アルキレン基が挙げられる、より好ましくは、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、1-エチルエチレン基が挙げられる。

- [0089] Zが炭素数3～20の直鎖状アルケニレン基である場合、例えば、プロペニレン基、ブテニレン基、ヘキセニレン基、オクテニレン基、オクタデセニレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～12の直鎖状アルケニレン基が挙げられる。
- [0090] Zが炭素数3～20の分岐アルケニレン基である場合、例えば、イソプロペニレン基、1-エチルエテニレン基、2-メチルプロペニレン基、2, 2-ジメチルブテニレン基、3-メチル-2-ブテニレン基、3-エチル-2-ブテニレン基、2-メチルオクテニレン基、2, 4-ジメチル-2-ブテニレン基などが挙げられ、好ましくは、連結部がエテニレン基である炭素数3～12の分岐アルケニレン基が挙げられ、より好ましくは、イソプロペニレン基、1-エチルエテニレン基が挙げられる。
- [0091] Zが炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基である場合、例えば、ジクロロメチレン基、クロロメチレン基、ジクロロメチレン基、テトラクロロエチレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～12の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基が挙げられ、より好ましくは、クロロエチレン基、フルオロエチレン基、ジクロロエチレン基、ジフルオロエチレン基、テトラフルオロエチレン基が挙げられる。
- [0092] Zが炭素数1～20の分岐ハロゲン置換アルキレン基である場合、例えば、1, 2-ビスクロロメチルエチレン基、2, 2-ビス(クロロメチル)プロピレン基、1, 2-ビスジクロロメチルエチレン基、1, 2-ビス(トリクロロメチル)エチレン基、2, 2-ジクロロプロピレン基、1, 1, 2, 2-テトラクロロエチレン基、1-トリフルオロメチルエチレン基、1-ペンタフルオロフェニルエチレン基等が挙げられ、好ましくは、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキレン基が挙げられ、より好ましくは、1-クロロエチルエチレン基、1-トリフルオロメチルエチレン基、1, 2-ビス(クロロメチル)エチレン基が挙げられる。
- [0093] Zが炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基である場合、例えば、ジクロロエテニレン基、ジフルオロエテニレン基、3, 3-ジクロロ

プロペニレン基、1, 2-ジフルオロプロペニレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3~12の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基が挙げられ、より好ましくは、ジクロロエテニレン基、ジフルオロエテニレン基が挙げられる。

[0094] Zが炭素数1~20の分岐ハロゲン置換アルキレン基である場合、例えば、3, 4-ジクロロ-1, 2-ブチレン基、2, 2-ジクロロ-1, 3-ブチレン基、1, 2-ジフルオロ-1, 2-プロピレン基等が挙げられ、好ましくは、炭素数3~12の分岐ハロゲン置換アルキレン基が挙げられ、より好ましくは、クロロメチルエテニレン基、トリフルオロメチルエテニレン基、3, 4-ジクロロ-1, 2-ブテニレン基が挙げられる。

[0095] Zが炭素数3~20のシクロアルキレン基である場合、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロプロピレン基、2-メチルシクロプロピレン基、シクロブチレン基、2, 2-ジメチルシクロブチレン基、2, 3-ジメチルシクロペンチレン基、1, 3, 3-トリメチルシクロヘキシレン基、シクロオクチレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3~12のシクロアルキレン基が挙げられ、より好ましくは、1, 2-シクロアルキレン基、あるいは炭化水素基置換-1, 2-シクロアルキレン基が挙げられる。

[0096] Zが炭素数3~20のシクロアルケニレン基である場合、例えば、シクロペンテニレン基、2, 4-シクロペンタジエニレン基、シクロヘキセニレン基、1, 4-シクロヘキサジエニレン基、シクロヘプテニレン基、メチルシクロペンテニレン基、メチルシクロヘキセニレン基、メチルシクロヘプテニレン基、ジシクロデシレン基、トリシクロデシレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3~12のシクロアルケニレン基が挙げられ、より好ましくは、1, 2-シクロアルケニレン基、あるいは炭化水素基置換-1, 2-シクロアルケニレン基が挙げられる。

[0097] Zが炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルキレン基である場合、例えば、3-クロロ-1, 2-シクロペンチレン基、3, 4, 5, 6-テトラク

ロロ-1, 2-シクロヘキシレン基、3, 3-ジクロロ-1, 2-シクロプロピレン基、2-クロロメチルシクロプロピレン基、3, 4-ジクロロ-1, 2-シクロブチレン基、3, 3-ビス(ジクロロメチル)-1, 2-シクロブチレン基、2, 3-ビス(ジクロロメチル)シクロペンチレン基、1, 3, 3-トリス(フルオロメチル)-1, 2-シクロヘキシレン基、3-トリクロロメチル-1, 2-シクロオクチレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3~12のハロゲン置換シクロアルキレン基が挙げられる。

[0098] Zが炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルケニレン基である場合、例えば、5-クロロ-1, 2-シクロ-4-ヘキセニレン基、3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1, 2-シクロ-6-オクテニレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3~12のハロゲン置換シクロアルケニレン基が挙げられる。

[0099] Zが炭素数6~24の芳香族炭化水素基である場合、例えば、1, 2-フェニレン、3-メチル-1, 2-フェニレン、3, 6-ジメチル-1, 2-フェニレン、1, 2-ナフチレン、2, 3-ナフチレン、5-メチル-1, 2-ナフチレン、9, 10-フェナンスリレン、1, 2-アントラセニレン等が挙げられ、好ましくは、炭素数6~12の芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0100] Zが炭素数6~24のハロゲン置換芳香族炭化水素基である場合、例えば、3-クロロ-1, 2-フェニレン、3-クロロメチル-1, 2-フェニレン、3, 6-ジクロロ-1, 2-フェニレン、3, 6-ジクロロ-4, 5-ジメチル-1, 2-フェニレン、3-クロロ-1, 2-ナフチレン、3-フルオロ-1, 2-ナフチレン、3, 6-ジクロロ-1, 2-フェニレン、3, 6-ジフルオロ-1, 2-フェニレン、3, 6-ジブロモ-1, 2-フェニレン、1-クロロ-2, 3-ナフチレン、5-クロロ-1, 2-ナフチレン、2, 6-ジクロロ-9, 10-フェナンスリレン、5, 6-ジクロロ-1, 2-アントラセニレン、5, 6-ジフルオロ-1, 2-アントラセニレン等が挙げられ、好ましくは、炭素数6~12のハロゲン置換芳香族炭化水

素基が挙げられる。

- [0101] Zが炭素数1～24の窒素原子含有炭化水素基である場合、例えば、1-ジメチルアミノエチレン基、1,2-ビスジメチルミノエチレン基、1-ジエチルアミノエチレン基、2-ジエチルアミノ-1,3-プロピレン基、2-エチルアミノ-1,3-プロピレン基、4-ジメチルアミノ-1,2-フェニレン基、4,5-ビス(ジメチルアミノ)フェニレン基等が挙げられ、好ましくは、炭素数2～12の窒素原子含有炭化水素基が挙げられる。
- [0102] Zが炭素数1～24の酸素原子含有炭化水素基である場合、例えば、1-メトキシエチレン基、2,2-ジメトキシ-1,3-プロパニレン基、2-エトキシ-1,3-プロパニレン基、2-t-ブトキシ-1,3-プロパニレン基、2,3-ジメトキシ-2,3-ブチレン基、4-メトキシ-1,2-フェニレン基等が挙げられ、好ましくは、炭素数2～12の酸素原子含有炭化水素基が挙げられる。
- [0103] Zが炭素数1～24のリン含有炭化水素基である場合、例えば、1-ジメチルフォスフィノエチレン基、2,2-ビス(ジメチルフォスフィノ)-1,3-プロパニレン基、2-ジエチルフォスフィノ-1,3-プロパニレン基、2-t-ブトキメチルフォスフィノ-1,3-プロパニレン基、2,3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)-2,3-ブチレン基、4-メチルフォスフェート-1,2-フェニレン基等が挙げられ、好ましくは、炭素数1～12のリン含有炭化水素基が挙げられる。
- [0104] なお、Zがシクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、ハロゲン置換シクロアルキレン基、ハロゲン置換シクロアルケニレン基、芳香族炭化水素基またはハロゲン置換芳香族炭化水素基等の環状の基である場合、Zが結合する2つの酸素原子間は炭素鎖で結合され、該炭素鎖が2個の炭素原子で構成されている結合性基とは、環状を構成する炭素鎖の中の隣接する2個の炭素鎖が、当該Zが結合する2つの酸素原子間にある炭素鎖であることを意味する。
- [0105] 一般式(V)で表される化合物の具体例としては、(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-エトキシエチル)フェニルカーボネートが特に好ましい。

[0106] 内部電子供与性化合物としては、特に、ジイソブチルマロン酸ジメチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ベンジリデンマロン酸ジメチル、およびベンジリデンマロン酸ジエチルから選ばれる一種以上が好ましい。

[0107] 本発明に係るオレフィン重合用触媒において、固体触媒成分は、マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および内部電子供与性化合物の接触反応物からなる。

[0108] 上記マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および内部電子供与性化合物の接触、反応は、第三成分であるポリシロキサンの存在下に行ってもよい。

[0109] ポリシロキサンとは、主鎖にシロキサン結合(-Si-O-)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℃における粘度が0.02~100 cm<sup>2</sup>/s (2~10000センチストークス)、より好ましくは0.03~5 cm<sup>2</sup>/s (3~500センチストークス)を有する、常温で液状あるいは粘稠状の鎖状、部分水素化、環状あるいは変性ポリシロキサンを意味する。

[0110] 鎖状ポリシロキサンとしては、ジシロキサンとしてヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ヘキサプロピルジシロキサン、ヘキサフェニルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジクロロテトラメチルジシロキサン、1,3-ジブromoテトラメチルジシロキサン、クロロメチルペンタメチルジシロキサン、1,3-ビス(クロロメチル)テトラメチルジシロキサン、また、ジシロキサン以外の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10~80%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。

[0111] 上記マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物、内部電子供与性化合物（および場合によりポリシロキサン）を接触させ、反応させる処理は、不活性有機溶媒の存在下に行うことが好ましい。

上記不活性有機溶媒としては、常温（20℃）下において液体で、かつ沸点50～150℃であるものが好ましく、常温下において液体で、かつ沸点50～150℃である芳香族炭化水素化合物または飽和炭化水素化合物がより好ましい。

上記不活性有機溶媒として、具体的には、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の直鎖脂肪族炭化水素化合物、メチルヘプタン等の分岐状脂肪族炭化水素化合物、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等の脂環式炭化水素化合物、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素化合物等から選ばれる一種以上が挙げられる。

上記不活性有機溶媒のうち、常温下において液体で、沸点が50～150℃である芳香族炭化水素化合物が、得られる固体触媒成分の活性を向上させ、得られる重合体の立体規則性を向上させることができるため、好適である。

[0112] マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および内部電子供与性化合物は、適宜不活性有機溶媒の存在下に混合することにより、接触、反応させることができる。

[0113] 上記反応時の温度は、0～130℃が好ましく、40～130℃がより好ましく、30～120℃がさらに好ましく、80～120℃が一層好ましい。また、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～6時間がさらに好ましく、30分間～5時間が一層好ましく、1～4時間がより一層好ましい。

[0114] 上記反応に先だって低温熟成を施してもよい。

[0115] 低温熟成は、反応時の温度よりも低温で各成分を接触させる予備反応であって、低温熟成時の温度は、 $-20\sim 70^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。また、低温熟成時間は、1分間～6時間が好ましく、5分間～4時間がより好ましく、30分間～3時間がさらに好ましい。

[0116] マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および内部電子供与性化合物類を接触、反応させる際、マグネシウム化合物1モルに対する四価のチタンハロゲン化合物の使用量は、0.5～100モルであることが好ましく、1～50モルであることがより好ましく、1～10モルであることがさらに好ましい。

[0117] マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および内部電子供与性化合物を接触、反応させる際、マグネシウム化合物1モルに対する内部電子供与性化合物の使用量は、0.01～10モルであることが好ましく、0.01～1モルであることがより好ましく、0.02～0.6モルであることがさらに好ましい。

また、不活性有機溶媒を使用する場合、不活性有機溶媒の使用量は、マグネシウム化合物1モルに対し、0.001～500モルであることが好ましく、0.5～100モルであることがより好ましく、1.0～20モルであることがさらに好ましい。

[0118] 各成分の接触は、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、攪拌しながら行うことが好ましい。

上記反応終了後、反応生成物は、反応液を静置し、適宜、上澄み液を除去してウェット状（スラリー状）とするか、さらに熱風乾燥等により乾燥状態にした上で、洗浄処理することが好ましい。

[0119] 上記反応終了後、反応液を静置し、上澄み液を適宜除去した上で、得られ

た反応生成物を洗浄処理する。

上記洗浄処理は、通常洗浄液を用いて行われる。

洗浄液としては、上記不活性有機溶媒と同様のものを挙げることができ、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の常温下で液体、かつ、沸点が50～150℃の直鎖脂肪族炭化水素化合物や、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の常温下で液体、かつ、沸点が50～150℃の環式脂肪族炭化水素化合物、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、オルトジクロロベンゼン等の常温下で液体、かつ、沸点が50～150℃の芳香族炭化水素化合物等から選ばれる一種以上が好ましい。

上記洗浄液を使用することにより、反応物中から、副生成物や不純物を容易に溶解し、除去することができる。

[0120] 上記洗浄処理は、0～120℃の温度下で行うことが好ましく、0～110℃の温度下で行うことがより好ましく、30～110℃の温度下で行うことがさらに好ましく、50～110℃の温度下で行うことが一層好ましく、50～100℃の温度下で行うことがより一層好ましい。

[0121] 洗浄処理は、反応生成物に対して所望量の洗浄液を加えて攪拌した後、フィルトレーション法（濾過法）もしくはデカンテーション法により、液相を除去することにより行うことが好ましい。

また、後述するように、洗浄回数が複数回（2回以上）である場合には、反応生成物に対して最後に添加した洗浄液を除去することなく、そのまま次工程の反応に供することもできる。

[0122] 上記各成分を接触、反応させた後、洗浄処理することにより、反応生成物中に残留する未反応原料成分や反応副生成物（アルコキシチタンハライドや四塩化チタン-カルボン酸錯体等）の不純物を除去することができる。

[0123] 上記洗浄処理後に適宜後処理を施してもよい。

上記後処理を施す場合、例えば、上記反応終了後に得られた反応物や、上記洗浄処理後に得られた洗浄物に対し、四価のチタンハロゲン化合物をさらに接触させる態様や、四価のチタンハロゲン化合物をさらに接触させた後に

洗浄する態様を挙げることができる。上記後処理における洗浄は、上述した反応生成物の洗浄と同様に行うことができる。

[0124] 上記各成分の接触反応物は、通常、懸濁液状であり、当該懸濁液状の生成物は、静置し、上澄み液を除去してウェット状（スラリー状）としたり、さらに熱風乾燥等により乾燥することにより固体触媒成分を得ることができる。

[0125] 上記固体触媒成分において、マグネシウム原子の含有量は、10～70質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましく、15～40質量%がさらに好ましく、15～25質量%が特に好ましい。

上記固体触媒成分において、チタン原子の含有量は、0.5～8.0質量%が好ましく、0.5～5.0質量%が好ましく、0.5～3.0質量%がさらに好ましい。

上記固体触媒成分において、ハロゲン原子の含有量は、20～88質量%が好ましく、30～85質量%がより好ましく、40～80質量%がさらに好ましく、45～75質量%が一層好ましい。

[0126] 本発明に係るオレフィン重合用触媒において、内部電子供与性化合物の含有割合は、1.5～30質量%が好ましく、3.0～25質量%がより好ましく、6.0～25質量%がさらに好ましい。

[0127] 本出願書類において、固体触媒成分中のマグネシウム原子の含有量は、固体触媒成分を塩酸溶液で溶解し、EDTA溶液で滴定するEDTA滴定方法により測定した値を意味するものとする。

本出願書類において、固体触媒成分中のチタン原子の含有量は、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ものとする。

本出願書類において、固体触媒成分中のハロゲン原子の含有量は、固体触媒成分を硫酸と純水の混合溶液で処理して水溶液とした後、所定量を分取し、硝酸銀標準溶液でハロゲン原子を滴定する硝酸銀滴定法により測定した値を意味するものとする。

本出願書類において、固体触媒成分中の内部電子供与性化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製、GC-14B）を用いて下記の条件で測定したときに、予め既知濃度に基づいて測定した検量線を用いて求められる結果を意味する。

<測定条件>

カラム：パックドカラム（ $\phi 2.6 \times 2.1\text{m}$ , Silicone SE-30 10%, Chromosorb WAWDMCS 80/100、ジーエルサイエンス（株）社製）

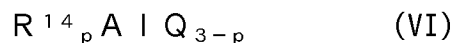
検出器：FID（Flame Ionization Detector, 水素炎イオン化型検出器）

キャリアガス：ヘリウム、流量40ml/分

測定温度：気化室280℃、カラム225℃、検出器280℃、または気化室265℃、カラム180℃、検出器265℃

[0128] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、上記一般式（I）で表されるアミノシラン化合物、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび内部電子供与性化合物を含有する固体触媒成分とともに、有機アルミニウム化合物を含み得るものである。

[0129] 上記有機アルミニウム化合物としては、下記一般式（VI）



（式中、 $R^{14}$ は炭素数1～6のアルキル基であり、Qは水素原子またはハロゲン原子であり、 $p$ は $0 < p \leq 3$ の実数である。）

で表される有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

[0130] 一般式（VI）で表わされる有機アルミニウム化合物において、 $R^{14}$ は炭素数1～6のアルキル基であり、具体的には、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、イソブチル基等を挙げることができる。

[0131] 上記一般式（VI）で表わされる有機アルミニウム化合物において、Qは水素原子あるいはハロゲン原子を示し、Qがハロゲン原子である場合、フッ素

原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

[0132] 上記一般式 (VI) で表わされる有機アルミニウム化合物として、具体的には、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ヒドライドから選ばれる一種以上を挙げることができ、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好適である。

[0133] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、外部電子供与性化合物として、一般式 (I) で表されるアミノシラン化合物以外の化合物を含むものであってもよい。

このような外部電子供与性化合物としては、酸素原子あるいは窒素原子を含有する有機化合物が挙げられ、具体的には、例えばアルコール類、フェノール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、酸ハライド類、アルデヒド類、アミン類、アミド類、ニトリル類、イソシアネート類、有機ケイ素化合物、中でも Si-O-C 結合を有する有機ケイ素化合物等が挙げられる。

[0134] 上記外部電子供与性化合物のなかでも、安息香酸エチル、p-メトキシ安息香酸エチル、p-エトキシ安息香酸エチル、p-トルイル酸メチル、p-トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル等のエステル類、1,3-ジエーテル類、Si-O-C 結合を含む有機ケイ素化合物が好ましく、Si-O-C 結合を有する有機ケイ素化合物が特に好ましい。

[0135] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、固体触媒成分、有機アルミニウム化合物および一般式 (I) で表されるアミノシラン化合物を含む外部電子供与性化合物の含有割合は、本発明の効果が得られる範囲において任意に選定することができ、特に限定されるものではないが、固体触媒成分中のチタン原子 1 モルあたり、有機アルミニウム化合物が、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。また、有機アルミニウム化合物 1 モルあたり、一般式 (I) で表されるアミノシラン化合物以外の外部電子供与性化合物が、0.001~10 モルであることが好ましく、0.002~2 モルであることがより好ましく、0.00

2～0.5モルであることがさらに好ましい。

[0136] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、 $(\alpha)$  固体触媒成分、 $(\beta)$  有機アルミニウム化合物および $(\gamma)$  一般式(1)で表されるアミノシラン化合物を含む外部電子供与性化合物を、公知の方法で接触させることにより作製することができる。

上記各成分を接触させる順序は任意であるが、例えば、以下の接触順序を例示することができる。

(i)  $(\alpha)$  固体触媒成分 $\rightarrow$  $(\gamma)$  一般式(1)で表されるアミノシラン化合物を含む外部電子供与性化合物 $\rightarrow$  $(\beta)$  有機アルミニウム化合物

(ii)  $(\beta)$  有機アルミニウム化合物 $\rightarrow$  $(\gamma)$  一般式(1)で表されるアミノシラン化合物を含む外部電子供与性化合物 $\rightarrow$  $(\alpha)$  固体触媒成分

(iii)  $(\gamma)$  一般式(1)で表されるアミノシラン化合物を含む外部電子供与性化合物 $\rightarrow$  $(\alpha)$  固体触媒成分 $\rightarrow$  $(\beta)$  有機アルミニウム化合物

(iv)  $(\gamma)$  一般式(1)で表されるアミノシラン化合物を含む外部電子供与性化合物 $\rightarrow$  $(\beta)$  有機アルミニウム化合物 $\rightarrow$  $(\alpha)$  固体触媒成分

上記接触例(i)～(iv)において、接触例(ii)が好適である。

なお、上記接触例(i)～(iv)において、「 $\rightarrow$ 」は接触順序を意味し、例えば、「 $(\alpha)$  オレフィン類重合用固体触媒成分 $\rightarrow$  $(\beta)$  有機アルミニウム化合物 $\rightarrow$  $(\gamma)$  一般式(1)で表されるアミノシラン化合物を含む外部電子供与性化合物」は、 $(\alpha)$  固体触媒成分中に $(\beta)$  有機アルミニウム化合物を添加して接触させた後、 $(\gamma)$  一般式(1)で表されるアミノシラン化合物を含む外部電子供与性化合物を添加して接触させることを意味する。

[0137] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、固体触媒成分、有機アルミニウム化合物および(一般式(1)で表されるアミノシラン化合物を含む)外部電子供与性化合物を、オレフィン類不存在下で接触させてなるものであってもよい、オレフィン類の存在下で(重合系内で)接触させてなるものであってもよい。

[0138] 上記固体触媒成分、有機アルミニウム化合物および(一般式(1)で表さ

れるアミノシラン化合物を含む) 外部電子供与性化合物の接触は、固体触媒成分や調製後のオレフィン類重合用触媒の劣化を防止するため、アルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気下、或いはプロピレン等のモノマー雰囲気下で行うことが好ましい。

また、操作の容易性を考慮すると、不活性溶媒等、分散媒の存在下において行うことも好ましく、不活性溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素化合物等が用いられ、脂肪族炭化水素がより好ましく、中でもヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサンがより好ましい。

[0139] 上記各成分を接触させる際の接触温度は、 $-10^{\circ}\text{C}$ ~ $100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $0^{\circ}\text{C}$ ~ $90^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $20^{\circ}\text{C}$ ~ $80^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。接触時間は1分間~10時間が好ましく、10分間~5時間がより好ましく、30分間~2時間がさらに好ましい。

接触温度及び接触時間を上記の範囲とすることで、オレフィン類重合用触媒の重合活性や得られる重合体の立体規則性を向上させ易くなり、結果として得られるオレフィン類重合体の機械的物性が向上し易くなる。

[0140] 本発明によれば、高温下でホモ重合した場合でも水素活性に優れた高い立体規則性およびMFRを有する重合体を高い生産性の下で作製することができるとともに、高温下で共重合した場合においても、優れた水素活性と共重合活性を達成し、耐衝撃性に優れた共重合体を製造し得るオレフィン類重合用触媒を提供することができる。

[0141] 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、本発明に係るオレフィン類重合触媒の存在下、オレフィン類の重合を行なうことを特徴とするものである。

[0142] 本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、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等から選ばれる一種以上を挙げることができ、エチレン、プロピレンまたは1-ブテンが好適であり、プロピレンがより好適である。

[0143] プロピレンを重合する場合、他のオレフィン類との共重合を行ってもよく、プロピレンと他のオレフィン類の単量体との共重合としては、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等の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合を行う、いわゆるプロピレン-エチレンブロック共重合が代表的であり、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとのブロック共重合が好ましい。

[0144] ブロック共重合により得られるブロック共重合体とは、2種以上のモノマー組成が連続して変化するセグメントを含む重合体であり、モノマー種、モノマー種、モノマー組成、モノマー含量、モノマー配列、立体規則性などポリマーの一次構造の異なるポリマー鎖（セグメント）が1分子鎖中に2種類以上繋がっている形態のものをいう。

[0145] 共重合されるオレフィン類としては、炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィン（炭素数3のプロピレンを除く）であることが好ましく、具体的には、エチレン、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等を挙げることができ、これ等のオレフィン類は一種以上併用することができる。共重合されるオレフィン類としては、エチレンまたは1-ブテンが好適であり、エチレンが特に好適である。

[0146] 本発明の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、有機溶媒の存在下でも不存在下でも行うことができる。

また、重合対象となるオレフィン類は、気体および液体のいずれの状態でも用いることができる。

[0147] オレフィン類の重合は、例えば、オートクレーブ等の反応炉内において、本発明に係るオレフィン類重合用触媒の存在下、オレフィン類を導入し、加

熱、加圧状態下に行う。

[0148] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、重合温度は、通常200℃以下であるが、100℃以下が好ましく、活性や立体規則性の向上の観点からは、60～100℃がより好ましく、70～90℃がさらに好ましく、75～80℃が一層好ましい。本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、重合圧力は、10MPa以下が好ましく、5MPa以下がより好ましい。

本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法においては、上記重合温度範囲において、比較的高温下でホモ重合した場合でも水素活性に優れた高い立体規則性およびMFRを有する重合体を高い生産性の下で作製することができるとともに、高温下で共重合した場合においても、優れた水素活性と共重合活性を達成し、耐衝撃性に優れた共重合体を製造することができる。

また、連続重合法、バッチ式重合法のいずれでも可能である。更に重合反応は一段で行ってもよいし、二段以上で行ってもよい。

[0149] 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 $\alpha$ -オレフィン類とのブロック共重合反応は、通常、本発明に係るオレフィン類重合用触媒の存在下、前段でプロピレン単独あるいは、プロピレンと少量の $\alpha$ -オレフィン（エチレン等）とを接触させ、次いで後段でプロピレンと $\alpha$ -オレフィン（エチレン等）とを接触させることにより実施することができる。なお、上記前段の重合反応を複数回繰り返し実施してもよいし、上記後段の重合反応を複数回繰り返し多段反応により実施してもよい。

[0150] プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィン類とのブロック共重合反応は、具体的には、前段で（最終的に得られる共重合体に占める）ポリプロピレン部の割合が20～90重量%になるように重合温度および時間を調整して重合を行ない、次いで後段において、プロピレンおよびエチレンあるいは他の $\alpha$ -オレフィンを導入し、（最終的に得られる共重合体に占める）エチレン-プロピレンゴム（EPR）などのゴム部割合が10～80重量%になるように重合する。

前段及び後段における重合温度は共に、200℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましく、75～80℃がさらに好ましく、重合圧力は、10MPa以下が好ましく、5MPa以下がより好ましい。

上記共重合反応においても、連続重合法、バッチ式重合法のいずれの重合法も採用することができ、重合反応は1段で行なってもよいし、2段以上で行なってもよい。

また、重合時間（反応炉内の滞留時間）は、前段または後段の各重合段階のそれぞれの重合段階で、あるいは連続重合の際においても、1分～5時間であることが好ましい。

重合方法としては、シクロヘキサン、ヘプタン等の不活性化水素化合物の溶媒を使用するスラリー重合法、液化プロピレン等の溶媒を使用するバルク重合法、実質的に溶媒を使用しない気相重合法が挙げられ、バルク重合法または気相重合法が好適であり、後段の反応は一般的にはEPRのPP粒子からの溶出を抑える目的から気相重合反応であることが好ましい。

[0151] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類を重合（以下、適宜、本重合と称する。）するにあたり、重合対象となるオレフィン類に対して本発明に係るオレフィン類重合用触媒の構成成分の一部または全部を接触させることにより、予備的な重合（以下、適宜、予備重合と称する。）を行ってもよい。

[0152] 予備重合を行うに際して、本発明のオレフィン類重合用触媒の構成成分およびオレフィン類の接触順序は任意であるが、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内に先ず有機アルミニウム化合物を装入し、次いで固体触媒成分を接触させた後、プロピレン等のオレフィン類を一種以上接触させることが好ましい。または、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内に先ず有機アルミニウム化合物を装入し、次いで一般式（1）で表されるアミノシラン化合物を含む外部電子供与性化合物を接触させ、さらに固体触媒成分を接触させた後、プロピレン等のオレフィン類を一種以上接触させることが好ましい。

予備重合の際には、本重合と同様のオレフィン類、あるいはスチレン等のモノマーを用いることができ、予備重合条件も、上記重合条件と同様である。

[0153] 上記予備重合を行うことにより、触媒活性を向上させ、得られる重合体の立体規則性および粒子性状等を一層改善し易くなる。

[0154] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法によれば、高温下でホモ重合した場合でも水素活性に優れた高い立体規則性およびMFRを有する重合体を高い生産性の下で作製することができるとともに、高温下で共重合した場合においても、優れた水素活性と共重合活性を達成し、耐衝撃性に優れた共重合体を製造することができる。

[0155] 次に、本発明に係るプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体について説明する。

本発明に係るプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、本発明に係るオレフィン重合用触媒の存在下におけるプロピレンおよびプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの共重合反応物からなることを特徴とするものである。

[0156] 本発明に係るプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、共重合対象となるモノマーがプロピレンとプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンに特定されていることを除けば、上述した本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法により製造され得るものである。

[0157] 本発明に係るプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、EPR（エチレン-プロピレンゴム）等のゴム部を高い含有率で含有するものであり、このために優れた耐衝撃性を容易に発揮することができる。

## 実施例

[0158] 次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

[0159] （製造例1）

<シクロヘキシル（メチル）ビス（エチルアミノ）シラン（CHMBEAS）の合成>

窒素ガスで十分に置換した三口フラスコに、エチルアミン0.04モルを含有するTHF溶液60mlを窒素気流下に分取し、 $-10^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。次いで、ブチルリチウム（市販品）0.04モルを含有するヘキサン溶液30mlを、前記 $-10^{\circ}\text{C}$ に冷却したエチルアミン溶液中に、滴下ロートで徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に温度を上げ、 $50^{\circ}\text{C}$ で2時間反応させ、エチルアミンのリチウム塩スラリーを調製した。

次いで、窒素ガスで十分に置換した別のフラスコに、窒素気流下でシクロヘキシル（メチル）ジメトキシシラン（市販品）0.02モルを含有するトルエン溶液を60ml分取し、 $-10^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。この冷却溶液に、上記リチウム塩スラリーを、シクロヘキシル（メチル）-ジメトキシシランに対するモル比が2.1倍量となるよう、徐々に添加し、添加終了後、温度を徐々に上げ、 $70^{\circ}\text{C}$ で4時間反応させた。

反応終了後、窒素雰囲気下でろ別により固液を分離し、固体部を少量のトルエンで洗浄して溶液を全量回収した。次いで、溶液から溶媒を留去し、主生成物を減圧蒸留により精製した。収率は74.3質量%であった。

得られた精製物を $^1\text{H-NMR}$ 分析、IR分析および元素分析したところ、シクロヘキシル（メチル）ビス（エチルアミノ）シランであることが確認できた。

[0160] 得られた精製物の沸点は、 $70^{\circ}\text{C}/20\text{Pa}$ であり、精製物を元素分析した結果、Cが61.11質量%（理論量61.62質量%）、Hが12.00%（理論量12.22質量%）、Nが13.07質量%（理論量13.06質量%）であった。

[0161] また、 $^1\text{H-NMR}$ 分析およびIR分析は次の条件で測定した。

（ $^1\text{H-NMR}$ 分析）

測定装置：日本電子株式会社（JEOL）製 ECS300（ $^1\text{H}$ 共鳴周波数300MHz）

測定溶媒： $\text{CDCl}_3$

Scan数：20回

測定温度 : 20℃

内部標準 : TMS (テトラメチルシラン)

[0162] (IR分析)

測定装置 : Nicolet社製 Avatar 360FT/IR

測定方法 : NaClサンド法

測定温度 : 室温

<sup>1</sup>H-NMRスペクトルのチャートから得られるプロトンに帰属される位置およびその位置でのスペクトル強度は下表に示す通りである。

また、IRスペクトルにおいては3350 cm<sup>-1</sup>付近に、典型的な二級アミンのN-H伸縮振動による吸収が見られ、これらの分析結果は得られた化合物がシクロヘキシル(メチル)ビス(エチルアミノ)シランであることを支持するものであり、得られたシクロヘキシル(メチル)ビス(エチルアミノ)シランの純度は98.3質量%であった。

[0163] [表1]

製造例1のプロトン種	プロトン数 (個)	ピーク位置 (ppm)
Siに直結した六員環上CHのプロトン	1	0.59
六員環上のメチレン基のプロトン	10	1.07~1.71
Siに直結したメチル基のプロトン	3	-0.07
エチルアミノ基のメチル基のプロトン	6	1.05
エチルアミノ基のメチレン基のプロトン	4	2.77
エチルアミノ基のNHのプロトン	2	0.45

[0164] (製造例2)

<シクロペンチル(メチル)ビス(エチルアミノ)シラン(CPMBEAS)の合成>

シクロヘキシル(メチル)ジメトキシシラン(市販品)の代わりに、同モルのシクロペンチル(メチル)ジメトキシシラン(市販品)を用いる以外は製造例1と同様にして、シクロペンチル(メチル)ビス(エチルアミノ)シランの合成を行った。なお、得られたシクロペンチル(メチル)ビス(

エチルアミノ) シランの純度は98.1質量%であった。

[0165] (製造例3)

<固体触媒成分(A-1)の調製>

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量500mlの丸底フラスコに四塩化チタン30mlおよびトルエン20mlを装入して、混合溶液を形成した。次いで、JIS K6721に従って測定した(以下同じ)嵩比重0.29g/ml、比表面積(N<sub>2</sub>SA)19.8m<sup>2</sup>/g、球形度(l/w)1.10、平均粒径32μm、細孔容積0.03ml/g、細孔分布[ln(R90/R10)]2.30、5μm以下の微粉含有率5%、粒度分布[(D90-D10)/D50]1.05のジエトキシマグネシウム10g、トルエン50mlおよびフタル酸ジ-n-ブチル3.6mlを用いて形成された懸濁液を、10℃の液温に保持した前記混合溶液中に添加した。その後、液温を10℃から90℃まで80分かけて昇温し、2時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、得られた固体生成物を90℃のトルエン100mlで4回洗浄し、新たに四塩化チタン30mlおよびトルエン70mlを加え、112℃に昇温し、2時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、40℃のn-ヘプタン100mlで10回洗浄して、固体触媒成分を得た。なお、この固体触媒成分中のチタン含有率を測定したところ、2.67重量%であった。

[0166] (製造例4)

<固体触媒成分(A-2)の調製>

製造例3における内部電子供与性化合物をフタル酸ジ-n-ブチルから同モルのベンジリデンマロン酸ジエチルに変更する以外は、製造例3と同様にして固体触媒成分(A-2)を得た。

[0167] (製造例5)

<固体触媒成分(A-3)の調製>

製造例3における内部電子供与性化合物をフタル酸ジ-n-ブチルから同モルのジイソブチルマロン酸ジエチルに変更した以外は、製造例3と同様に

して固体触媒成分（A-3）を得た。

[0168]（実施例1）

<重合触媒の形成及びプロピレン重合>

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きオートクレーブ2基に、それぞれトリエチルアルミニウム1.98ミリモル、製造例1で得たシクロヘキシル（メチル）ビス（エチルアミノ）シラン（CHMBEAS）0.132ミリモルおよび、上記固体触媒成分（A-1）をチタン原子換算で0.00264ミリモル装入してオレフィン重合用触媒を形成した。

次いで、水素ガス4リットルおよび液化プロピレン1.4リットルを各オートクレーブに装入し、20℃で5分間予備重合を行った後、一方のオートクレーブは75℃まで、他方のオートクレーブは80℃まで昇温し、同温度でそれぞれ1時間の重合反応を行うことにより、2種類のプロピレン重合体（75℃重合物および80℃重合物）を得た。

上記重合において、以下に示す方法により、プロピレン重合活性を測定するとともに、得られた重合体の溶融流れ性（MFR）および立体規則性を求めた。

結果を表2に示す。

[0169] <プロピレン重合活性>

固体触媒成分1g当たりのプロピレン重合活性を、下記式により求めた。

プロピレン重合活性（g-pp/g-触媒）=ポリプロピレンの質量（g）/オレフィン類重合用触媒中の固体触媒成分の質量（g）

[0170] <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）（g/10分間）は、ASTM D 1238、JIS K 7210に準じて測定した。

[0171] <重合体のアイソタクチック・ペンタッド分率（NMR-mmmm）>

アイソタクチック・ペンタッド分率（NMR-mmmm）は、A. ZambelliらによってMacromolecules, 6, 925 (197

3)に記載されている方法によって測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖（換言すればプロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖）の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率（%）であり、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用いて算出した。

具体的には、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピークに対するmmmmピークの面積分率を、アイソタクチック・ペンタッド分率として求めた。

重合体のアイソタクチック・ペンタッド分率（NMR-mm<sup>4</sup>m）は、日本電子（株）製JNM-ECA400を用いて、以下の条件で $^{13}\text{C}$ -NMR測定を行うことにより、算出した。

（ $^{13}\text{C}$ -NMR測定条件）

測定モード：プロトンデカップリング法

パルス幅：7.25  $\mu\text{s}$

パルス繰り返し時間：7.4 s

積算回数：10,000回

溶媒：テトラクロロエタン-d<sub>2</sub>

試料濃度：200 mg / 3.0 ml

[0172]（比較例1）

シクロヘキシル（メチル）ビス（エチルアミノ）シランを、同モルのジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シランに変更した以外は実施例1と同様にして、重合触媒の形成およびプロピレン重合（75℃、80℃）を行い、得られた重合体の評価を行った。結果を表2に示す。

[0173]（実施例2）

シクロヘキシル（メチル）ビス（エチルアミノ）シランを、同モルのシクロペンチル（メチル）ビス（エチルアミノ）シランに変更した以外は実施例1と同様にして、重合触媒の形成およびプロピレン重合（75℃、80℃）を行い、得られた重合体の評価を行った。結果を表2に示す。

[0174]（実施例3）

チタン原子換算で0.00264ミリモルの上記固体触媒成分(A-1)に代えて、同量の固体触媒成分(A-2)を用いた以外は実施例1と同様にして、重合触媒の形成、プロピレン重合(75℃、80℃)を行い、得られた重合体の評価を行った。結果を表2に示す。

[0175] [表2]

	一般式(I)で表される外部電子供与性化合物	重合温度	PP重合活性	MFR	XS
		(°C)	(g-pp/g-cat)	(g/10min)	(質量%)
実施例1	CHMBEAS	75	55, 200	260	1.8
		80	64, 300	330	1.7
比較例1	DCPBEAS	75	57, 300	190	1.4
		80	63, 600	240	1.7
実施例2	CPMBEAS	75	49, 200	320	1.6
		80	57, 000	350	1.5
実施例3	CHMBEAS	75	48, 600	250	1.9
		80	59, 900	310	1.7

CHMBEAS : シクロヘキシル(メチル)ビス(エチルアミノ)シラン

CPMBEAS : シクロペンチル(メチル)ビス(エチルアミノ)シラン

DCPBEAS : ジシクロペンチルビス(エチルアミノ)シラン

[0176] 表2の結果から、外部電子供与性化合物として、一般式(I)で表され、2つのアルキル基R<sup>1</sup>基およびR<sup>2</sup>基のうち、R<sup>1</sup>基がシクロアルキル基等の嵩高い基であり、R<sup>2</sup>基がメチル基等の比較的小さな立体構造を有する基であるという、立体構造的に非対称な置換基を有するアミノシラン化合物を用いた実施例1～実施例3のオレフィン類重合用触媒は、高温下でオレフィン類の重合を行なった場合に、従来のアミノシラン化合物を外部電子供与性化合物として用いた比較例1のオレフィン類重合用触媒場合と比べて、重合活性および立体規則性が同等以上の高い水準に維持されており、80℃以上の高温重合において水素応答性が著しく上昇し、290～350g/minもの高MFR値を示すプロピレンホモ重合体を得られることがわかる。

[0177] (実施例4)

<共重合触媒の形成及びエチレン-プロピレンブロック共重合(ICP共重

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きオートクレーブ 2 基に、それぞれトリエチルアルミニウム 2.4 ミリモル、製造例 1 で得たシクロヘキシル (メチル) ビス (エチルアミノ) シラン (CHMBEAS) 0.24 ミリモルおよび上記固体触媒成分 (A-1) をチタン原子換算で 0.0048 ミリモル装入し、エチレン-プロピレン共重合触媒を形成した。次いで、液化プロピレン 1.2 リットル (15 モル) および水素ガス 0.2 MPa (分圧) を装入し、20°C で 5 分間の予備重合を行なった後、70°C および 80°C まで昇温し、70°C および 80°C で各々 75 分間、一段目のプロピレンホモ重合反応 (ホモ段) を行なった後、常圧に戻した。この時、重合体の一部を採取し、ホモ段重合活性を測定した。

次に、エチレン、プロピレンおよび水素を、エチレン/プロピレン/水素で表わされるモル比が 1/1/0.043 となるように上記攪拌機付オートクレーブ内に各々投入して一方を 70°C、他方を 80°C まで昇温した後、エチレン、プロピレンおよび水素を、それぞれ導入量 (リットル/分) がエチレン/プロピレン/水素で表わされる比で 2/2/0.086 の割合となるように各々導入しつつ、70°C まで昇温したオートクレーブにおいては同温度で 1.2 MPa、1 時間共重合し、80°C まで昇温したオートクレーブでは同温度で 1.2 MPa、1 時間の共重合させることにより、2 種類のエチレン-プロピレン

ブロック共重合体 (70°C 共重合物および 80°C 共重合物) を得た。

得られた 2 種類の共重合体について、それぞれ以下の方法によりエチレン-プロピレンブロック共重合活性 (ICP (インパクトコポリマー) 活性) ( $g-ICP / (g-cat)$ ) および MFR を測定した。結果を表 3 に示す。

[0178] <エチレン-プロピレンブロック共重合活性 (ICP 活性) ( $g-ICP / (g-cat \cdot 時間)$ ) >

エチレン-プロピレンブロック共重合時におけるエチレン-プロピレンブ

ロック共重合活性（ICP活性）は、以下の式により算出した。

$$\begin{aligned} & \text{エチレン-プロピレンブロック共重合活性 (g-ICP / (g-cat))} \\ & = \left( \left( \text{エチレン-プロピレンブロック共重合体の質量 (g)} \right) / \text{エチレン-} \right. \\ & \left. \text{プロピレン共重合用触媒に含まれる固体触媒成分の質量 (g)} \right) \end{aligned}$$

[0179] <ブロック率（質量%）>

得られた共重合体のブロック率は、以下の式により算出した。

$$\text{ブロック率 (質量\%)} = \{ (I (g) - G (g)) / (I (g) - F (g)) \} \times 100$$

ここで、Iは共重合反応終了後のオートクレーブ質量（g）、GはホモPP重合終了後、未反応モノマーを除去した後のオートクレーブ質量（g）、Fはオートクレーブ質量（g）である。

[0180] <共重合体の溶融流れ性（ICP-MFR）>

共重合体の溶融流れ性を示すメルトフローレート（MFR）（g/10分間）は、ASTM D 1238、JIS K 7210に準じて測定した。

[0181] <EPR含有率（エチレン-プロピレンブロック共重合体中のキシレン可溶分量）>

攪拌装置を具備したフラスコ内に、5.0gの共重合体（エチレン-プロピレンブロック共重合体）と、250ml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、得られた残留物の重量を求め、生成した重合体（エチレン-プロピレンブロック共重合体）に対する相対割合（質量%）を算出して、EPR含有率（質量%）とした。

[0182] （比較例2）

シクロヘキシル（メチル）ビス（エチルアミノ）シラン（CHMBEAS

) を、同モルのジシクロペンチルビス(エチルアミノ)シラン(DCPBEAS)に変更した以外は実施例4と同様にして、重合触媒の形成およびエチレン-プロピレン共重合(70°Cでの共重合および80°Cでの共重合)を行い、得られた重合体の評価を行った。結果を表3に示す。

[0183] (実施例5)

シクロヘキシル(メチル)ビス(エチルアミノ)シラン(CHMBEAS)を製造例2で得られた同モルのシクロペンチル(メチル)ビス(エチルアミノ)シラン(CPMBEAS)に変更した以外は実施例4と同様にして、重合触媒の形成およびエチレン-プロピレン共重合(80°Cでの共重合)を行い、得られた重合体の評価を行った。結果を表3に示す。

[0184] (実施例6)

チタン原子換算で0.0048ミリモルの固体触媒成分(A-1)に代えて、同量の固体触媒成分(A-2)を用いた以外は実施例4と同様にして、重合触媒の形成およびエチレン-プロピレン共重合(70°Cでの共重合および80°Cでの共重合)を行い、得られた重合体の評価を行った。結果を表3に示す。

[0185] (実施例7)

チタン原子換算で0.0048ミリモルの固体触媒成分(A-1)に代えて、同量の固体触媒成分(A-3)を用いる以外は実施例4と同様にして、重合触媒の形成およびエチレン-プロピレン共重合(80°Cでの共重合)を行い、得られた重合体の評価を行った。結果を表3に示す。

[0186]

[表3]

	重合 温度 (°C)	ホモ段 重合活性	エチレン-プロピレン 共重合活性	ICP- MFR
		(g-PP/g-cat)	(g-ICP/g-cat)	(g/10min)
実施例 4	70	50, 200	66, 600	37
	80	60, 300	70, 200	120
実施例 5	70	47, 400	63, 700	35
	80	53, 900	63, 600	140
実施例 6	70	37, 600	47, 400	40
	80	48, 000	57, 500	140
比較例 2	70	54, 600	71, 700	28
	80	46, 500	59, 400	64
実施例 7	70	42, 700	55, 600	69
	80	52, 200	67, 200	230

[0187] 表3の結果から、外部電子供与性化合物として、一般式(1)で表され、2つのアルキル基R<sup>1</sup>基およびR<sup>2</sup>基のうち、R<sup>1</sup>の炭素数がR<sup>2</sup>の炭素数より2以上大きい(R<sup>1</sup>基がシクロアルキル基等の嵩高い基であり、R<sup>2</sup>基がメチル基等の比較的小さな立体構造を有する基である)という、立体構造的に非対称な置換基を有するアミノシラン化合物を用いた実施例4~実施例7のオレフィン類重合用触媒は、高温下でプロピレンとエチレンの共重合を行なった場合に、従来のアミノシラン化合物を外部電子供与性化合物として用いた比較例2のオレフィン類重合用触媒場合と比べて、ホモ段の重合活性およびICP重合活性を大幅に低下させることなく高い水準に維持されており、80°C以上の高温重合において水素応答性が著しく上昇し、高いMFR値を示し溶融成型し易い共重合体(リアクターメイドTPO)が得られていることが分かる。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (1)



(式中、 $R^1$ は、炭素数3～12のシクロアルキル基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基であり、 $R^2$ は、炭素数1～10の直鎖アルキル基または炭素数3～10の分岐アルキル基であり、 $R^1$ の炭素数は $R^2$ の炭素数より2以上大きい。 $R^3$ は、炭素数2～6の直鎖アルキル基、炭素数3～6の分岐アルキル基または炭素数3～6のシクロアルキル基である。)

で表わされる化合物を外部電子供与性化合物として含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

[請求項2] マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび内部電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物とをさらに含む請求項1に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項3] 請求項1に記載のオレフィン類重合触媒の存在下、オレフィン類の重合を行なうことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法。

[請求項4] 請求項2に記載のオレフィン類重合触媒の存在下、オレフィン類の重合を行なうことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法。

[請求項5] 請求項1に記載のオレフィン重合用触媒の存在下におけるプロピレンおよびプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの共重合反応物からなることを特徴とするプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体。

[請求項6] 請求項2に記載のオレフィン重合用触媒の存在下におけるプロピレンおよびプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの共重合反応物からなることを特徴とするプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/017013

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  Int.Cl. C08F4/654 (2006.01) i, C08F10/06 (2006.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  Int.Cl. C08F4/654, C08F10/06</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:80%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1971-2018</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1996-2018</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1994-2018</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                  CPlus/REGISTRY (STN)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018	Registered utility model specifications of Japan	1996-2018	Published registered utility model applications of Japan	1994-2018							
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996																
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018																
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018																
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018																
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2011-256120 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.) 22</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>December 2011, claims, paragraphs [0002], [0062], example 3 (Family: none)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2006/129773 A1 (TOHO CATALYST CO., LTD.) 07</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>December 2006, claims, page 4, lines 4-8, examples 14, 9, 31, table 4 &amp; US 2010/0190942 A1 &amp; EP 1908767 A1, claims, paragraph [0010], examples 14, 9, 31, table 4 &amp; KR 10-2008-0017412 A &amp; SG 162730 A &amp; TW 200704656 A</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2011-256120 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.) 22	1-6	Y	December 2011, claims, paragraphs [0002], [0062], example 3 (Family: none)	1-6	X	WO 2006/129773 A1 (TOHO CATALYST CO., LTD.) 07	1-6	Y	December 2006, claims, page 4, lines 4-8, examples 14, 9, 31, table 4 & US 2010/0190942 A1 & EP 1908767 A1, claims, paragraph [0010], examples 14, 9, 31, table 4 & KR 10-2008-0017412 A & SG 162730 A & TW 200704656 A	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	JP 2011-256120 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.) 22	1-6															
Y	December 2011, claims, paragraphs [0002], [0062], example 3 (Family: none)	1-6															
X	WO 2006/129773 A1 (TOHO CATALYST CO., LTD.) 07	1-6															
Y	December 2006, claims, page 4, lines 4-8, examples 14, 9, 31, table 4 & US 2010/0190942 A1 & EP 1908767 A1, claims, paragraph [0010], examples 14, 9, 31, table 4 & KR 10-2008-0017412 A & SG 162730 A & TW 200704656 A	1-6															
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align:top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align:top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>													
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>																
<p>Date of the actual completion of the international search                  17 July 2018 (17.07.2018)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  07 August 2018 (07.08.2018)</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japan Patent Office                  3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,                  Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>															

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017013

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/050883 A1 (TOHO CATALYST CO., LTD.) 02 May 2008, claims, page 2, lines 1-3, page 4, lines 7-9, reference example 3, example 7 & TW 200835703 A	1-6
A	WO 2010/106888 A1 (TOHO TITANIUM CO., LTD.) 23 September 2010, claims, examples 4, 27, tables 1, 2 & US 2012/0004378 A1 & EP 2360190 A1, claims, examples 4, 27, tables 1, 2 & CN 102159596 A & SG 173427 A & TW 201038601 A & KR 10-2011-0127633 A	1-6
A	JP 2008-56725 A (TOHO CATALYST CO., LTD.) 13 March 2008, claims, examples (Family: none)	1-6

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, C08F10/06(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. C08F4/654, C08F10/06		
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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-256120 A（東邦チタニウム株式会社）2011.12.22,	1-6
Y	[特許請求の範囲],[0002],[0062],実施例3（ファミリーなし）	1-6
X	WO 2006/129773 A1（東邦キャタリスト株式会社）2006.12.07,	1-6
Y	請求の範囲,第4頁4-8行,実施例14,9,31,第4表 & US 2010/0190942 A1 & EP 1908767 A1 請求の範囲,[0010], 実施例14,9,31,第4表 & KR 10-2008-0017412 A & SG 162730 A & TW 200704656 A	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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	17.07.2018	国際調査報告の発送日
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） 今井 督 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
		4 J 5812

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
Y	WO 2008/050883 A1 (東邦キャタリスト株式会社) 2008.05.02, 請求の範囲, 第2頁1-3行, 第4頁7-9行, 参考例3, 実施例7 & TW 200835703 A	1-6
A	WO 2010/106888 A1 (東邦チタニウム株式会社) 2010.09.23, [特許請求の範囲], 実施例4, 27, 表1, 2 & US 2012/0004378 A1 & EP 2360190 A1 特許請求の範囲, 実施例4, 27, 表1, 2 & CN 102159596 A & SG 173427 A & TW 201038601 A & KR 10-2011-0127633 A	1-6
A	JP 2008-56725 A (東邦キャタリスト株式会社) 2008.03.13, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)	1-6