

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 7 月 20 日(20.07.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/122521 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/JP2016/088680
- (22) 国際出願日: 2016 年 12 月 26 日(26.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-005186 2016 年 1 月 14 日(14.01.2016) 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: 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). 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). 丸井 新太(MARUI Shinta); 〒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). 鶴澤 千佳(UZAWA Chika); 〒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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SOLID CATALYST COMPONENT FOR POLYMERIZATION OF OLEFINS, CATALYST FOR POLYMERIZATION OF OLEFINS, AND METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMERS

(54) 発明の名称: オレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒およびオレフィン類重合体の製造方法

(57) Abstract: Provided is a solid catalyst component for polymerization of olefins, which contains an electron-donating compound other than phthalate esters, wherein the olefin polymerization activity of the solid catalyst component, and the primary physical properties such as stereoregularity, molecular weight distribution, etc., of polymers obtained using the solid catalyst component, are the same as when phthalate esters are used as an electron-donating compound. The solid catalyst component for polymerization of olefins is characterized by including a magnesium atom, a titanium atom, a halogen atom, an ester compound (A) represented by general formula (1), and a diester compound (B) represented by general formula (2), and in that the ratio represented by a formula (contained amount (mass%) of ester compound (A)/ contained amount (mass%) of diester compound (B)) is 0.05-50.

(57) 要約: フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含む固体触媒成分であって、フタル酸エステルを電子供与性化合物として用いた場合と比較して、オレフィン類の重合活性が同等であるとともに、得られる重合体の立体規則性や分子量分布等の一次物性が同等なオレフィン重合用固体触媒成分を提供する。マグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子、一般式(1)で表されるエステル化合物(A)および一般式(2)で表されるジエステル化合物(B)を含み、下記式(エステル化合物(A)の含有量(質量%) / ジエステル化合物(B)の含有量(質量%))で表される比が、0.05~50であることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分である。

WO 2017/122521 A1

明 細 書

発明の名称：

オレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒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、オレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒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、オレフィン類重合用触媒として、チタンなどの遷移金属触媒成分とアルミニウムなどの典型金属触媒成分とからなる固体触媒が広く知られている。

[0003] 従来より、プロピレンなどのオレフィン類の重合においては、マグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子および電子供与性化合物を必須成分として含む固体触媒成分が知られている。また該固体触媒成分、有機アルミニウム化合物および有機ケイ素化合物から成るオレフィン類重合用触媒の存在下に、オレフィン類を重合もしくは共重合させる方法が数多く提案されている。

[0004] たとえば、特許文献1（特開昭57-63310号公報）には、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と、助触媒成分として有機アルミニウム化合物と、少なくとも一つのSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物とを含むオレフィン類重合用触媒を用いてプロピレンを重合させる方法が提案されており、上記特許文献を含め多くの文献において電子供与性化合物としてフタル酸エステルを使用し、高い重合活性の下、高立体規則性ポリマーを得る方法が提案されている。

[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

n o f C h e m i c a l s (R E A C H) 規制における S u b s t a n c e o f V e r y H i g h C o n c e r n (S V H C) として特定されており、環境負荷低減の観点から、S V H C 物質を使用しない触媒系への転換要求が高まっている。

[0006] S V H C 規制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、ジエーテル等を用いた固体触媒成分が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭57-63310号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を用いた固体触媒成分は、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く、特に、オレフィン類重合時の重合活性や、得られる重合体の立体規則性および分子量分布等の一次物性のいずれかの点において劣る傾向があることから、さらなる改良が求められるようになっていた。

[0009] 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含む固体触媒成分であって、フタル酸エステルを電子供与性化合物として用いた場合と比較して、オレフィン類の重合活性が同等であるとともに、得られる重合体の立体規則性や分子量分布等の一次物性が同等なオレフィン重合用固体触媒成分を提供するとともに、係るオレフィン類重合用固体触媒成分を用いたオレフィン重合用触媒及び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。

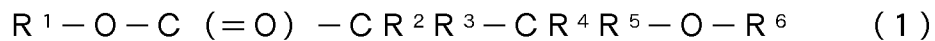
課題を解決するための手段

[0010] 上記技術課題を解決すべく、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、マグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子、特定のエステル化合物（A）およ

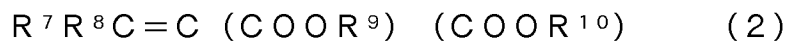
び特定のジエステル化合物（Ｂ）を含み、エステル化合物（Ａ）の含有量が、ジエステル化合物（Ｂ）の含有量に対し、特定の量比関係にあるオレフィン類重合用固体触媒成分により、上記技術課題を解決し得ることを見出し、本知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、

（ｉ）マグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子、下記一般式（１）；



（式中、 R^1 および R^6 は、炭素数１～２４の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよく、 $R^2 \sim R^5$ は、水素原子または炭素数１～２４の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよい）で表されるエステル化合物（Ａ）および下記一般式（２）；



（式中、 R^7 および R^8 は、水素原子または炭素数１～２４の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数１～２４の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよい）で表されるジエステル化合物（Ｂ）を含み、下記式

（エステル化合物（Ａ）の含有量（質量％）／ジエステル化合物（Ｂ）の含有量（質量％））

で表される比が、０．０５～５０である

ことを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分、

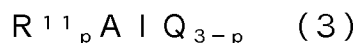
（ii）前記 $R^1 \sim R^{10}$ を構成する炭素数１～２４の炭化水素基の少なくとも一つが、炭素数１～２４の直鎖状アルキル基、炭素数３～２４の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数３～２０の直鎖状アルケニル基、炭素数３～２０の分岐鎖状アルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルケニル基および炭素数６～２０の芳香族炭化水素基から選ばれる基である上記（ｉ）に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

（iii）前記 $R^3 \sim R^5$ の少なくとも一つが水素原子である上記（ｉ）または（ii）に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

(iv) 前記 R⁷ が芳香族炭化水素基である上記 (i) ~ (iii) のいずれかに記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

(v) (I) 上記 (i) ~ (iv) のいずれか 1 項に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

(II) 下記一般式 (3) ;



(式中、R¹¹は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、Q は水素原子あるいはハロゲン原子であり、p は $0 < p \leq 3$ の実数であって、R¹¹ が複数存在する場合各 R¹¹ は互いに同一であっても異なってもよく、Q が複数存在する場合各 Q は互いに同一であっても異なってもよい。) で表わされる有機アルミニウム化合物、および

(III) 外部電子供与性化合物を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒、

(vi) 前記 (III) 外部電子供与性化合物が、下記一般式 (4) ;



(式中、R¹²は、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基または炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基のいずれかであり、q は $0 \leq q \leq 3$ の整数で、q が 2 以上の場合、複数の R¹² は互いに同一であっても異なってもよい。

R¹³は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状アルキル基または炭素数 3 ~ 4 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基、を示し、複数の R¹³ は同一であっても異なってもよい。) および下記一般式 (5) ;



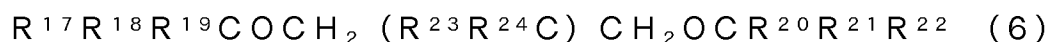
(式中、R¹⁴と R¹⁵は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基または炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭

化水素基のいずれかであり、 R^{14} および R^{15} は互いに同一であっても異なってもよく、また R^{14} と R^{15} が互いに結合して環を形成してもよい。

R^{16} は、炭素数1～12の直鎖状アルキル基または炭素数3～12の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、炭素数1～12の直鎖アルコキシ基または炭素数3～12の分岐鎖状アルコキシ基、ビニルオキシ基、炭素数3～12のアリロキシ基、炭素数6～12のアリーロオキシ基のいずれかであり、 R^{16} が複数存在する場合、各 R^{16} は互いに同一であっても異なってもよい。 s は1から3の整数である。)で表される有機ケイ素化合物から選ばれる一種以上である

上記(v)に記載のオレフィン類重合用触媒、

(vii) 前記(III)外部電子供与性化合物が、下記一般式(6)；



(式中、 $R^{17} \sim R^{22}$ は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐鎖状アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基のいずれかで、互いに同一であっても異なってもよい。 R^{23} および R^{24} は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐鎖状アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基のいずれかで、互いに同一であっても異なってもよく、また R^{23} と R^{24} が互いに結合して環を形成していてもよい。)で表わされるジエーテル化合物

である上記(v)に記載のオレフィン類重合用触媒、

(viii) 前記有機ケイ素化合物が、フェニルトリメトキシシラン、*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、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、*t*-ブチルメチルビス(エチルアミノ)シラン、ビス(エチルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペン

チルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランおよびジエチルアミノトリエトキシシランから選ばれる一種以上である上記（vi）に記載のオレフィン類重合用触媒、

（ix）前記ジエーテル化合物が、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一種以上である上記（vii）に記載のオレフィン類重合用触媒、

（x）上記（v）～（ix）のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合を行うことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法

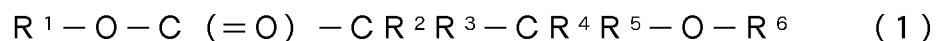
を提供するものである。

発明の効果

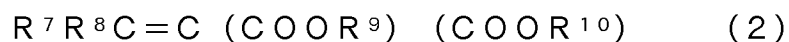
[0012] 本発明によれば、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含む固体触媒成分であって、フタル酸エステルを電子供与性化合物として用いた場合と比較して、オレフィン類の重合活性が同等であるとともに、得られる重合体の立体規則性や分子量分布等の一次物性が同等なオレフィン重合用固体触媒成分を提供するとともに、係るオレフィン類重合用固体触媒成分を用いたオレフィン重合用触媒及びオレフィン類重合体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、マグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子、下記一般式（1）；



（式中、 R^1 および R^6 は、炭素数1～24の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよく、 R^2 ～ R^5 は、水素原子または炭素数1～24の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよい）で表されるエステル化合物（A）および下記一般式（2）；



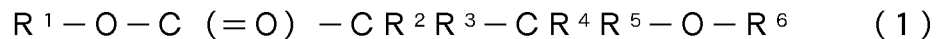
(式中、 R^7 および R^8 は、水素原子または炭素数1～24の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数1～24の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよい)で表されるジエステル化合物(B)を含み、下記式

(エステル化合物(A)の含有量(質量%) / ジエステル化合物(B)の含有量(質量%))

で表される比が、0.05～50であることを特徴とするものである。

[0014] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分に含まれるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれる一種以上が好ましく、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれる一種以上がより好ましく、塩素原子およびヨウ素原子から選ばれる一種以上がさらに好ましい。

[0015] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分は、下記一般式(1)；



(式中、 R^1 および R^6 は、炭素数1～24の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよく、 $R^2 \sim R^5$ は、水素原子または炭素数1～24の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよい)で表されるエステル化合物(A)を含む。

[0016] 上記一般式(1)で表されるエステル化合物(A)において、上記 $R^1 \sim R^6$ を構成する炭素数1～24の炭化水素基の少なくともひとつが、炭素数1～24の直鎖状アルキル基、炭素数3～24の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数3～20の直鎖状アルケニル基、炭素数3～20の分岐鎖状アルケニル基、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および炭素数6～20の芳香族炭化水素基から選ばれる基であることが好ましい。

[0017] 上記直鎖状アルキル基としては、炭素数1～24のものから選ばれる任意のものを挙げることができ、炭素数1～12であるものが好ましく、炭素数1～6であるものがより好ましい。

上記直鎖状アルキル基として、具体的には、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*－ヘプチル基、*n*－オクチル基、*n*－ノニル基、*n*－デシル基等から選ばれる一種以上が挙げられる。

- [0018] 上記分岐鎖状アルキル基としては、炭素数3～24のものから選ばれる任意のものを挙げることができ、炭素数3～12であるものが好ましく、炭素数3～6であるものがより好ましい。

上記分岐鎖状アルキル基として、具体的には、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から選ばれる一種以上が挙げられる。

- [0019] 上記直鎖状アルケニル基としては、炭素数3～20のものから選ばれる任意のものを挙げることができ、炭素数3～12であるものが好ましく、炭素数3～6であるものがより好ましい。

上記直鎖状アルケニル基として、具体的には、*n*－プロペニル基、*n*－ブテニル基、*n*－ペンテニル基、*n*－ヘキセニル基、*n*－ヘプテニル基、*n*－オクテニル基、*n*－ノネニル基、*n*－デセニル基等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

- [0020] 上記分岐鎖状アルケニル基としては、炭素数3～20のものから選ばれる任意のものを挙げることができ、炭素数3～12であるものが好ましく、炭素数3～6であるものがより好ましい。

上記分岐鎖状アルケニル基として、具体的には、イソプロペニル基、イソブテニル基、*t*－ブテニル基、イソペンテニル基、ネオペンテニル基等の2級炭素または3級炭素を有するアルケニル基から選ばれる一種以上が挙げられる。

- [0021] 上記シクロアルキル基としては、炭素数3～20のものから選ばれる任意のものを挙げることができ、炭素数3～12であるものが好ましく、炭素数5～6であるものがより好ましい。

上記シクロアルキル基として、具体的には、シクロプロピル基、シクロブ

チル基、シクロペンチル基、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、シクロデシル基等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0022] 上記シクロアルケニル基としては、炭素数3～20のものから選ばれる任意のものを挙げることができ、炭素数3～12であるものが好ましく、炭素数5～6であるものがより好ましい。

上記シクロアルケニル基として、具体的には、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基、シクロノネニル基、シクロデセニル基等から選ばれる一種以上が挙げられる。

[0023] 上記芳香族炭化水素基としては、炭素数6～20のものから選ばれる任意のものを挙げることができ、炭素数6～12であるものが好ましく、炭素数6～10であるものがより好ましい。

上記芳香族炭化水素基として、具体的には、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、ナフチル基等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0024] 上記一般式(1)で表されるエステル化合物(A)において、R¹およびR⁶は、1～24の炭化水素基であり、互いに同一であっても異なってもよいが、少なくともいずれか一方が、炭素数1～10の直鎖状アルキル基または炭素数3～8の分岐状アルキル基であることが好ましく、炭素数1～4の直鎖状アルキル基または炭素数3～4の分岐状アルキル基であることがより好ましい。

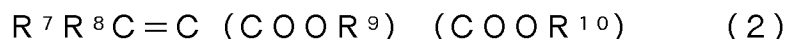
[0025] 上記一般式(1)で表されるエステル化合物(A)において、R²～R⁵は、水素原子または炭素数1～24の炭化水素基であり、互いに同一であっても異なってもよいが、少なくともいずれか一方が、水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、

炭素数 3 ～ 6 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ～ 6 の分岐鎖状アルケニル基、炭素数 5 ～ 6 のシクロアルキル基、炭素数 5 ～ 6 のシクロアルケニル基または炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

また、上記一般式 (1) で表されるエステル化合物 (A) において、 $R^3 \sim R^5$ の少なくとも一つが水素原子であることが好ましく、 $R^3 \sim R^5$ の全てが水素原子であることがより好ましい。

[0026] 上記一般式 (1) で表されるエステル化合物 (A) として、具体的には、3-エトキシ-2-フェニルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-トリルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-メシチルプロピオン酸エチル、3-ブトキシ-2-(メトキシフェニル)プロピオン酸エチル、3-イソプロポキシ-3-フェニルプロピオン酸メチル、3-エトキシ-3-フェニルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-3-tert-ブチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-3-アダマンチルプロピオン酸エチル、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-tert-ブチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-tert-アミノプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-アダマンチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプチルプロピオン酸エチル、2-エトキシ-シクロヘキサンカルボン酸エチル、2-(エトキシメチル)-シクロヘキサンカルボン酸メチル、3-エトキシ・ノルボルナン-2-カルボン酸メチルから選ばれる一種以上が挙げられる。

[0027] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分は、下記一般式 (2) ；



(式中、 R^7 および R^8 は、水素原子または炭素数 1 ～ 24 の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数 1 ～ 24 の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよい) で表されるジエステル化合物 (B) を含む。

[0028] 上記一般式 (2) で表されるジエステル化合物 (B) において、上記 $R^7 \sim R^{10}$ を構成する炭素数 1 ～ 24 の炭化水素基の少なくとも一つが、炭素数 1

～24の直鎖状アルキル基、炭素数3～24の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数3～20の直鎖状アルケニル基、炭素数3～20の分岐鎖状アルケニル基、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および炭素数6～20の芳香族炭化水素基から選ばれる基であることが好ましい。

[0029] 上記一般式(2)で表されるジエステル化合物(B)において、炭素数1～24の直鎖状アルキル基、炭素数3～24の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数3～20の直鎖状アルケニル基、炭素数3～20の分岐鎖状アルケニル基、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および炭素数6～20の芳香族炭化水素基としては、上記一般式(1)で表されるエステル化合物(A)の説明で挙げたものと同様のものを挙げることができる。

[0030] 上記一般式(2)で表されるジエステル化合物(B)において、R⁹およびR¹⁰は、1～24の炭化水素基であり、互いに同一であっても異なってもよいが、少なくともいずれか一方が、炭素数1～10の直鎖状アルキル基または炭素数3～8の分岐状アルキル基であることが好ましく、炭素数1～4の直鎖状アルキル基または炭素数3～4の分岐状アルキル基であることがより好ましい。

[0031] 上記一般式(2)で表されるジエステル化合物(B)として、具体的には、プロピリデンマロン酸ジメチル、プロピリデンマロン酸ジエチル、プロピリデンマロン酸ジ-n-プロピル、プロピリデンマロン酸ジイソブチル、プロピリデンマロン酸ジ-n-ブチル；ブチリデンマロン酸ジメチル、ブチリデンマロン酸ジエチル、ブチリデンマロン酸ジ-n-プロピル、ブチリデンマロン酸ジイソブチル、ブチリデンマロン酸ジ-n-ブチル；

ペンチリデンマロン酸ジメチル、ペンチリデンマロン酸ジエチル、ペンチリデンマロン酸ジ-n-プロピル、ペンチリデンマロン酸ジイソブチル、ペンチリデンマロン酸ジ-n-ブチル；ヘキシリデンマロン酸ジメチル、ヘキシリデンマロン酸ジエチル、ヘキシリデンマロン酸ジ-n-プロピル、ヘキ

シリデンマロン酸ジイソブチル、ヘキシリデンマロン酸ジー n -ブチル；

(2-メチルプロピリデン) マロン酸ジメチル、(2-メチルプロピリデン) マロン酸ジエチル、(2-メチルプロピリデン) マロン酸ジー n -プロピル、(2-メチルプロピリデン) マロン酸ジイソブチル、(2-メチルプロピリデン) マロン酸ジー n -ブチル、(2, 2-ジメチルプロピリデン) マロン酸ジエチル；

(2-メチルブチリデン) マロン酸ジメチル、(2-メチルブチリデン) マロン酸ジエチル、(2-メチルブチリデン) マロン酸ジー n -プロピル、(2-メチルブチリデン) マロン酸ジイソブチル、(2-メチルブチリデン) マロン酸ジー n -ブチル；

(2-エチルブチリデン) マロン酸ジメチル、(2-エチルブチリデン) マロン酸ジエチル、(2-エチルブチリデン) マロン酸ジー n -プロピル、(2-エチルブチリデン) マロン酸ジイソブチル、(2-エチルブチリデン) マロン酸ジー n -ブチル；

(2-エチルペンチリデン) マロン酸ジメチル、(2-エチルペンチリデン) マロン酸ジエチル、(2-エチルペンチリデン) マロン酸ジー n -プロピル、(2-エチルペンチリデン) マロン酸ジイソブチル、(2-エチルペンチリデン) マロン酸ジー n -ブチル；

(2-イソプロピルブチリデン) マロン酸ジメチル、(2-イソプロピルブチリデン) マロン酸ジエチル、(2-イソプロピルブチリデン) マロン酸ジー n -プロピル、(2-イソプロピルブチリデン) マロン酸ジイソブチル、(2-イソプロピルブチリデン) マロン酸ジー n -ブチル；

(3-メチルブチリデン) マロン酸ジメチル、(3-メチルブチリデン) マロン酸ジエチル、(3-メチルブチリデン) マロン酸ジー n -プロピル、(3-メチルブチリデン) マロン酸ジイソブチル、(3-メチルブチリデン) マロン酸ジー n -ブチル；

(2, 3-ジメチルブチリデン) マロン酸ジメチル、(2, 3-ジメチルブチリデン) マロン酸ジエチル、(2, 3-ジメチルブチリデン) マロン酸

ジー n-プロピル、(2, 3-ジメチルブチリデン) マロン酸ジイソブチル、(2, 3-ジメチルブチリデン) マロン酸ジー n-ブチル；

(2-n-プロピルブチリデン) マロン酸ジメチル(2-n-プロピルブチリデン) マロン酸ジエチル、(2-n-プロピルブチリデン) マロン酸ジー n-プロピル、(2-n-プロピルブチリデン) マロン酸ジイソブチル、(2-n-プロピルブチリデン) マロン酸ジー n-ブチル；

(2イソブチル-3-メチルブチリデン) マロン酸ジメチル、(2イソブチル-3-メチルブチリデン) マロン酸ジエチル、(2イソブチル-3-メチルブチリデン) マロン酸ジー n-プロピル、(2イソブチル-3-メチルブチリデン) マロン酸ジイソブチル、(2イソブチル-3-メチルブチリデン) マロン酸ジー n-ブチル；

(2-n-ブチルペンチリデン) マロン酸ジメチル、(2-n-ブチルペンチリデン) マロン酸ジエチル、(2-n-ブチルペンチリデン) マロン酸ジー n-プロピル、(2-n-ブチルペンチリデン) マロン酸ジイソブチル、(2-n-ブチルペンチリデン) マロン酸ジー n-ブチル；

(2-n-ペンチルヘキシリデン) マロン酸ジメチル、(2-n-ペンチルヘキシリデン) マロン酸ジエチル、(2-n-ペンチルヘキシリデン) マロン酸ジー n-プロピル、(2-n-ペンチルヘキシリデン) マロン酸ジイソブチル、(2-n-ペンチルヘキシリデン) マロン酸ジー n-ブチル；

(シクロヘキシルメチレン) マロン酸ジメチル、(シクロヘキシルメチレン) マロン酸ジエチル、(シクロヘキシルメチレン) マロン酸ジー n-プロピル、(シクロヘキシルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(シクロヘキシルメチレン) マロン酸ジー n-ブチル；

(シクロペンチルメチレン) マロン酸ジメチル、(シクロペンチルメチレン) マロン酸ジエチル、(シクロペンチルメチレン) マロン酸ジー n-プロピル、(シクロペンチルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(シクロペンチルメチレン) マロン酸ジー n-ブチル；

(1-メチルプロピリデン) マロン酸ジメチル、(1-メチルプロピリデ

ン) マロン酸ジエチル、(1-メチルプロピリデン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-メチルプロピリデン) マロン酸ジイソブチル、(1-メチルプロピリデン) マロン酸ジ-*n*-ブチル、(1-エチルプロピリデン) マロン酸ジエチル；

(ジ-*t*-ブチルメチレン) マロン酸ジメチル、(ジ-*t*-ブチルメチレン) マロン酸ジエチル、(ジ-*t*-ブチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(ジ-*t*-ブチルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(ジ-*t*-ブチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

(ジイソブチルメチレン) マロン酸ジメチル、(ジイソブチルメチレン) マロン酸ジエチル、(ジイソブチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(ジイソブチルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(ジイソブチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

(ジイソプロピルメチレン) マロン酸ジメチル、(ジイソプロピルメチレン) マロン酸ジエチル、(ジイソプロピルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(ジイソプロピルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(ジイソプロピルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

(ジシクロペンチルメチレン) マロン酸ジメチル、(ジシクロペンチルメチレン) マロン酸ジエチル、(ジシクロペンチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(ジシクロペンチルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(ジシクロペンチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

(ジシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジメチル、(ジシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジエチル、(ジシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(ジシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(ジシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

ベンジリデンマロン酸ジメチル、ベンジリデンマロン酸ジエチル、ベンジリデンマロン酸ジ-*n*-プロピル、ベンジリデンマロン酸ジイソブチル、ベンジリデンマロン酸ジ-*n*-ブチル；

(1-メチルベンジリデン) マロン酸ジメチル、(1-メチルベンジリデ

ン) マロン酸ジエチル、(1-メチルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-メチルベンジリデン) マロン酸ジイソブチル、(1-メチルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

(1-エチルベンジリデン) マロン酸ジメチル、(1-エチルベンジリデン) マロン酸ジエチル、(1-エチルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-エチルベンジリデン) マロン酸ジイソブチル、(1-エチルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

(1-*n*-プロピルベンジリデン) マロン酸ジメチル、(1-*n*-プロピルベンジリデン) マロン酸ジエチル、(1-*n*-プロピルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-*n*-プロピルベンジリデン) マロン酸ジイソブチル、(1-*n*-プロピルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；(1-イソプロピルベンジリデン) マロン酸ジメチル、(1-イソプロピルベンジリデン) マロン酸ジエチル、(1-イソプロピルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-イソプロピルベンジリデン) マロン酸ジイソブチル、(1-イソプロピルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

(1-*n*-ブチルベンジリデン) マロン酸ジメチル、(1-*n*-ブチルベンジリデン) マロン酸ジエチル、(1-*n*-ブチルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-*n*-ブチルベンジリデン) マロン酸ジイソブチル、(1-*n*-ブチルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

(1-イソブチルベンジリデン) マロン酸ジメチル、(1-イソブチルベンジリデン) マロン酸ジエチル、(1-イソブチルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-イソブチルベンジリデン) マロン酸ジイソブチル、(1-イソブチルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

(1-*t*-ブチルベンジリデン) マロン酸ジメチル、(1-*t*-ブチルベンジリデン) マロン酸ジエチル、(1-*t*-ブチルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-*t*-ブチルベンジリデン) マロン酸ジイソブチル、(1-*t*-ブチルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

(1-*n*-ペンチルベンジリデン) マロン酸ジメチル、(1-*n*-ペンチ

ルベンジリデン) マロン酸ジエチル、(1-n-ペンチルベンジリデン) マロン酸ジ-n-プロピル、(1-n-ペンチルベンジリデン) マロン酸ジイソブチル、(1-n-ペンチルベンジリデン) マロン酸ジ-n-ブチル；

(2-メチルフェニルメチレン) マロン酸ジメチル、(2-メチルフェニルメチレン) マロン酸ジエチル、(2-メチルフェニルメチレン) マロン酸ジ-n-プロピル、(2-メチルフェニルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(2-メチルフェニルメチレン) マロン酸ジ-n-ブチル、(4-メチルフェニルメチレン) マロン酸ジメチル；

(2, 6-ジメチルフェニルメチレン) マロン酸ジメチル、(2, 6-ジメチルフェニルメチレン) マロン酸ジエチル、(2, 6-ジメチルフェニルメチレン) マロン酸ジ-n-プロピル、(2, 6-ジメチルフェニルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(2, 6-ジメチルフェニルメチレン) マロン酸ジ-n-ブチル；

(1-メチル-1-(2-メチルフェニル)メチレン) マロン酸ジメチル、(1-メチル-1-(2-メチルフェニル)メチレン) マロン酸ジエチル、(1-メチル-1-(2-メチルフェニル)メチレン) マロン酸ジ-n-プロピル、(1-メチル-1-(2-メチルフェニル)メチレン) マロン酸ジイソブチル、(1-メチル-1-(2-メチルフェニル)メチレン) マロン酸ジ-n-ブチル；

(2-メチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジメチル、(2-メチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジエチル、(2-メチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-n-プロピル、(2-メチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(2-メチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-n-ブチル；

(2, 6-ジメチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジメチル、(2, 6-ジメチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジエチル、(2, 6-ジメチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-n-プロピル、(2, 6-ジメチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(2, 6-ジメチル

シクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル ;

(1-メチル-1-(2-メチルシクロヘキシル)メチレン) マロン酸ジメチル、(1-メチル-1-(2-メチルシクロヘキシル)メチレン) マロン酸ジエチル、(1-メチル-1-(2-メチルシクロヘキシル)メチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-メチル-1-(2-メチルシクロヘキシル)メチレン) マロン酸ジイソブチル、(1-メチル-1-(2-メチルシクロヘキシル)メチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル ;

(ナフチルメチレン) マロン酸ジメチル、(ナフチルメチレン) マロン酸ジエチル、(ナフチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(ナフチルメチレン) マロン酸ジイソブチル、(ナフチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル ; (1-*n*-ヘキシルベンジリデン) マロン酸ジメチル、(1-*n*-ヘキシルベンジリデン) マロン酸ジエチル、(1-*n*-ヘキシルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-*n*-ヘキシルベンジリデン) マロン酸ジイソブチル、(1-*n*-ヘキシルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-ブチルから選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0032] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分(1)は、電子供与性化合物として、上記一般式(1)で表されるエステル化合物(A)および上記一般式(2)で表されるジエステル化合物(B)を含み、これ等の電子供与性化合物以外の電子供与性化合物(以下、適宜、「電子供与性化合物(D)」と称する。)を含んでいてもよい。

[0033] このような電子供与性化合物(D)としては、酸ハライド類、酸アミド類、ニトリル類、酸無水物、ジエーテル化合物類および一般式(2)で表されるジエステル化合物(B)以外のカルボン酸エステル類等が挙げられる。

[0034] 上記電子供与性化合物(D)として、具体的には、コハク酸ジエステル、シクロアルカンジカルボン酸ジエステル、シクロアルケンジカルボン酸ジエステル、マロン酸ジエステル、アルキル置換マロン酸ジエステル、マレイン酸ジエステル等のカルボン酸ジエステルや、ジエーテル化合物等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

上記電子供与性化合物（D）としては、ジイソプロピルコハク酸ジエチルなどのコハク酸ジエステル、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、マレイン酸ジエチル等のマレイン酸ジエステル、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジメチル等のシクロアルカンジカルボン酸ジエステルおよび、（イソプロピル）（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）フルオレン等の1,3-ジエーテルから選ばれる一種以上がより好ましい。

[0035] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、上記一般式（1）で表されるエステル化合物（A）および上記一般式（2）で表されるジエステル化合物（B）とともに、上記電子供与性化合物（D）を有するものであることにより、重合時に得られるオレフィン類重合体の立体規則性を容易に向上させることができ、また、分子量分布や水素応答性を、従来のフタル酸エステルを電子供与体として得られる固体触媒により製造した重合体と同等の範囲に容易にコントロールすることができる。

[0036] このように、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、複数の電子供与性化合物を含むものであってもよいが、下記式

$$\{ (\text{エステル化合物 (A) の含有量 (g)} + \text{ジエステル化合物 (B) の含有量 (g)}) / \text{電子供与性化合物の全含有量 (g)} \} \times 100$$

で示される、電子供与性化合物の全含有量に占める上記一般式（1）で表されるエステル化合物（A）および上記一般式（2）で表されるジエステル化合物（B）の合計含有量の割合が、50～100質量%であることが好ましく、80～100質量%であることがより好ましく、90～100質量%であることがさらに好ましい。

[0037] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分が、電子供与性化合物の全含有量に占める上記一般式（1）で表されるエステル化合物（A）および上記一般式（2）で表されるジエステル化合物（B）の合計含有割合が上記範囲内にあることにより、オレフィン類の重合活性に優れ、得られる重合体の立体規則性や分子量分布等の一次物性が所望範囲に制御されたオレフィン類

重合用固体触媒成分を容易に提供することができる。

[0038] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、上記一般式（１）で表されるエステル化合物（Ａ）および上記一般式（２）で表されるジエステル化合物（Ｂ）を、下記式

（エステル化合物（Ａ）の含有量（質量％）／ジエステル化合物（Ｂ）の含有量（質量％））

で表される比が、０．０５～５０となるように含むものであり、０．１～２５となるように含むものであることが好ましく、０．５～２０となるように含むものであることがより好ましい。

[0039] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、上記一般式（１）で表されるエステル化合物（Ａ）および上記一般式（２）で表されるジエステル化合物（Ｂ）を、上記比で含むものであることにより、オレフィン類の重合活性に特に優れ、得られる重合体の立体規則性や分子量分布等の一次物性が所望範囲に制御されたオレフィン類重合用固体触媒成分を提供することができる。

[0040] 本発明におけるオレフィン類重合用固体触媒成分は、ポリシロキサン（以下、適宜、「ポリシロキサン（Ｅ）」と称する。）を含むものであってもよい。

本発明におけるオレフィン類重合用固体触媒成分が、ポリシロキサン（Ｅ）を含むものであることにより、オレフィン類を重合したときに、得られる生成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、さらには生成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、シリコーンオイルとも称され、２５℃における粘度が０．０２～１００ cm^2/s （２～１００００センチストークス）、より好ましくは０．０３～５ cm^2/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である。

[0041] 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10～80%のメチルハイ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などが挙げられる。

[0042] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、マグネシウム化合物（C）、チタンハロゲン化合物（F）、一般式（1）で表されるエステル化合物（A）および一般式（2）で表されるジエステル化合物（B）を含むもの、すなわちこれ等の接触物であることが好ましい。

[0043] 上記マグネシウム化合物（C）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。

これらの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、これらのうち、ジエトキシマグネシウムが特に好ましい。

[0044] 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。

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が容易に解決される。

上記ジアルコキシマグネシウムは、単独あるいは2種以上併用することもできる。

[0045] 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。

[0046] さらに、上記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、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）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、5~50 μm がより好ましく、10~40 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、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 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 D_{90}/D_{10} （ここで、 D_{90} は積算粒度で90%における粒径、 D_{10} は積算粒度で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。

[0047] 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。

[0048] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分において、マグネシウム化合物（C）は、溶液状のマグネシウム化合物、またはマグネシウム化合物懸濁液のいずれであってもよい。マグネシウム化合物（C）が固体である場合には、マグネシウム化合物（C）の可溶化能を有する溶媒に溶解して溶液状のマグネシウム化合物とするか、マグネシウム化合物（C）の可溶化能を有さない溶媒に懸濁してマグネシウム化合物懸濁液として用いる。マグネシウム化合物（C）が液体である場合には、そのまま溶液状のマグネシウム化合物として用いることができ、マグネシウム化合物の可溶化能を有する溶媒にこれを溶解して溶液状のマグネシウム化合物として用いることもできる。

[0049] 固体状のマグネシウム化合物（C）を可溶化しうる化合物としては、アルコール、エーテルおよびエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコールイソプロピルアルコールイソプロピルベンジルアルコール、エチレングリコールなどの炭素原子数が1～18のアルコール；トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数が1～18のハロゲン含有アルコール；メチルエーテル、エチルエーテルイソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、エチルベンジルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素原子数が2～20のエーテル；テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラヘキソキシチタン、テトラブトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウムなどの金属酸エステルなどが挙げられ、中でも、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。

[0050] 一方、マグネシウム化合物（C）の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が用いられる。

飽和炭化水素溶媒または不飽和炭化水素溶媒は、安全性や工業的汎用性が高いことから、具体的にはヘキサン、ヘプタン、デカン、メチルヘプタンなどの沸点50～200℃の直鎖状または分岐状脂肪族炭化水素化合物、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレンなどの沸点50～200℃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沸点50～200℃の芳香族炭化水素化合物が挙げられ、中でも、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの沸点50～200℃の直鎖状脂肪族炭化水素化合物や、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの沸点50～200℃の芳香族炭化水素化合物から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0051] 上記、チタンハロゲン化合物（F）としては、特に制限されないが、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。

[0052] チタンハロゲン化合物（F）としては、一般式 $Ti(OR^{25})_iX_{4-i}$ （式中、 R^{25} は炭素数1～10の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、Xが複数存在する場合、各Xは同一であっても異なっていてもよく、iは0～4の整数である。）で表されるチタンテトラ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一種の化合物であることが好ましい。

[0053] チタンハロゲン化合物（F）として、具体的には、チタンテトラフルオライド、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、アルコキシチタンハライドとして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等のアルコキシチタントリハライド、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、ジー n -ブトキシチタンジクロライド等のジアルコキシチタンジハライド、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、トリー n -ブトキシチタンクロライド等のトリアルコキシチタンハライド等から選ばれる一種以上が挙げられる。

これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく用いられ、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好ましく、チタンテトラクロライドがより好ましい。これ等のチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物等に希釈して使用してもよい。

[0054] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、必要に応じて、上記チタンハロゲン化合物（F）以外のハロゲン化合物を接触してなるものであってもよい。このようなハロゲン化合物としては、四価のハロゲン含有ケイ素化合物が挙げることができる、より具体的には、テトラクロロシラン（四塩化ケイ素）、テトラブロモシラン等のシランテトラハライド、メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、プロポキシトリクロロシラン、 n -ブトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、ジー n -ブトキシジクロロシラン、トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリプロポキシクロロシラン、トリー n -ブトキシクロロシラン等のアルコキシ基含有ハロゲン化シラン等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0055] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、上述した、マグネシウム化合物（C）、チタンハロゲン化合物（F）、上述した一般式（1）で表されるエステル化合物（A）および一般式（2）で表されるジエステル化合物（B）と、さらに必要に応じてポリシロキサン（E）とを、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。

[0056] 上記不活性有機溶媒としては、チタンハロゲン化合物（F）を溶解しかつ

マグネシウム化合物（C）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、常温で液状の飽和炭化水素化合物あるいは芳香族炭化水素化合物が好ましく用いられ、中でも、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が好ましい。

[0057] 本発明に係る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、還元性を有さない固体マグネシウム化合物、エステル化合物（A）、ジエステル化合物（B）およびハロゲン化チタンを共粉砕する方法や、アルコール等の付加物を有するハロゲン化マグネシウム化合物、エステル化合物（A）、ジエステル化合物（B）およびハロゲン化チタンを不活性炭化水素溶媒の共存下、接触させる方法や、ジアルコキシマグネシウム、エステル化合物（A）、ジエステル化合物（B）およびハロゲン化チタンを不活性炭化水素溶媒共存下で接触させる方法や、還元性を有するマグネシウム化合物、エステル化合物（A）、ジエステル化合物（B）およびハロゲン化チタンを接触させて固体触媒を析出させる方法等を挙げることができる。

[0058] 以下、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分の具体的な調製方法（1）～（16）を例示する。

なお、以下の（1）～（16）の方法において、エステル化合物（A）およびジエステル化合物（B）に加え、これ等以外の電子供与性化合物を併用してもよい。さらに、上記接触は、例えば、ケイ素、リン、アルミニウム等

の他の反応試剤や界面活性剤の共存下に行ってもよい。

[0059] (1) ハロゲン化マグネシウムをアルコキシチタン化合物に溶解させた後、有機ケイ素化合物を接触させて固体生成物を得、該固体生成物とハロゲン化チタンを反応させ、次いでエステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) を接触反応させて本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法。

なおこの際、オレフィン類重合用固体触媒成分に対し、さらに有機アルミニウム化合物、有機ケイ素化合物及びオレフィン類を加え予備的な重合処理を行うこともできる。

[0060] (2) ハロゲン化マグネシウム及びアルコールを反応させて均一溶液とした後、該均一溶液にカルボン酸無水物を接触させ、次いでこの溶液に、ハロゲン化チタン、エステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) を接触反応させて固体物を得、該固体物に更にハロゲン化チタンを接触させて、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法。

[0061] (3) 金属マグネシウム、ブチルクロライド及びジアルキルエーテルを反応させることによって有機マグネシウム化合物を合成し、該有機マグネシウム化合物にアルコキシチタンを接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物にエステル化合物 (A)、ジエステル化合物 (B) 及びハロゲン化チタンを接触反応させて本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法。

なおこの際、該固体成分に対し、有機アルミニウム化合物、有機ケイ素化合物及びオレフィンで予備的な重合処理を行ない、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製することもできる。

[0062] (4) ジアルキルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物と、有機アルミニウム化合物を、炭化水素溶媒の存在下、アルコールと接触反応させて均一溶液とし、この溶液に四塩化ケイ素等のケイ素化合物を接触させて固体生成物を得、次いで芳香族炭化水素溶媒の存在下で該固体生成物に、ハロゲン化チタン、エステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) を接触反応さ

せた後、更に四塩化チタンを接触させて本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を得る方法。

[0063] (5) 塩化マグネシウム、テトラアルコキシチタン及び脂肪族アルコールを、炭化水素溶媒の存在下で接触反応させて均一溶液とし、その溶液とハロゲン化チタンを接触した後昇温して固体物を析出させ、該固体物にエステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) を接触させ、更にハロゲン化チタンと反応させて本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を得る方法。

[0064] (6) 金属マグネシウム粉末、アルキルモノハロゲン化合物及びヨウ素を接触反応させ、その後テトラアルコキシチタン、酸ハロゲン化物、及び脂肪族アルコールを、炭化水素溶媒の存在下で接触反応させて均一溶液とし、その溶液に四塩化チタンを加えた後昇温し、固体生成物を析出させ、該固体生成物にエステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) を接触させ、更に四塩化チタンと反応させて本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法。

[0065] (7) ジアルコキシマグネシウムを炭化水素溶媒に懸濁させた後、四塩化チタンと接触させた後に昇温し、エステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) と接触させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度四塩化チタンと接触させて本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法。

なおこの際、該固体成分を、炭化水素溶媒の存在下又は不存在下で加熱処理することもできる。

[0066] (8) ジアルコキシマグネシウムを炭化水素溶媒に懸濁させた後、ハロゲン化チタン、エステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) と接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物を不活性有機溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度ハロゲン化チタンと接触・反応させて本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を得る方法。

なおこの際、該固体成分とハロゲン化チタンとを2回以上接触させることもできる。

- [0067] (9) ジアルコキシマグネシウム、塩化カルシウム及びアルコキシ基含有ケイ素化合物を共粉碎し、得られた粉碎固体物を炭化水素溶媒に懸濁させた後、ハロゲン化チタン、エステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) と接触反応させ、次いで更にハロゲン化チタンを接触させることにより本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法。
- [0068] (10) ジアルコキシマグネシウム、エステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) を炭化水素溶媒に懸濁させ、その懸濁液をハロゲン化チタンと接触、反応させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄後、さらに炭化水素溶媒の存在下、ハロゲン化チタンを接触させて本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を得る方法。
- [0069] (11) ステアリン酸マグネシウムのような脂肪族マグネシウムを、ハロゲン化チタン、エステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) と接触反応させ、その後更にハロゲン化チタンと接触させることにより本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法。
- [0070] (12) ジアルコキシマグネシウムを炭化水素溶媒に懸濁させ、ハロゲン化チタンと接触させた後昇温し、エステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) と接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度ハロゲン化チタンと接触させてオレフィン類重合用固体触媒成分 (I) を調製する方法であって、上記懸濁・接触並びに接触反応のいずれかの段階において、塩化アルミニウムを接触させて本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法。
- [0071] (13) ジアルコキシマグネシウム、2-エチルヘキシルアルコール及び二酸化炭素を、炭化水素溶媒の存在下で接触反応させて均一溶液とし、この溶液にハロゲン化チタン、エステル化合物 (A) およびジエステル化合物 (B) を接触反応させて固体物を得、更にこの固体物をテトラヒドロフランに溶解させ、その後更に固体生成物を析出させ、この固体生成物にハロゲン化チタンを接触反応させ、必要に応じハロゲン化チタンとの接触反応を繰り返し行い、本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法。

なおこの際、上記接触・接触反応・溶解のいずれかの段階において、例えばテトラブトキシシラン等のケイ素化合物を使用することもできる。

[0072] (14) 塩化マグネシウム、有機エポキシ化合物及びリン酸化合物を炭化水素溶媒中に懸濁させた後、加熱して均一溶液とし、この溶液に、カルボン酸無水物及びハロゲン化チタンを接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物にエステル化合物(A)およびジエステル化合物(B)を接触させて反応させ、得られた反応生成物を炭化水素溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度ハロゲン化チタンを接触させることにより本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を得る方法。

[0073] (15) ジアルコキシマグネシウム、チタン化合物、エステル化合物(A)およびジエステル化合物(B)を炭化水素溶媒の存在下に接触反応させ、得られた反応生成物にポリシロキサン(E)等のケイ素化合物を接触反応させ、更にハロゲン化チタンを接触反応させ、次いで有機酸の金属塩を接触反応させた後、再度ハロゲン化チタンを接触させることにより本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を得る方法。

[0074] (16) ジアルコキシマグネシウムとエステル化合物(A)およびジエステル化合物(B)を炭化水素溶媒に懸濁させた後、昇温してハロゲン化ケイ素と接触させ、その後ハロゲン化チタンと接触させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度ハロゲン化チタンと接触させて本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を調製する方法。

なおこの際、該固体成分を、炭化水素溶媒の存在下又は不存在下で加熱処理してもよい。

[0075] なお、オレフィン重合時の重合活性、生成ポリマーの立体規則性をさらに向上させるため、上記(1)～(16)の方法において、洗浄後の上記オレフィン類重合用固体触媒成分に、新たにハロゲン化チタンおよび炭化水素溶媒を20～100℃で接触させ、昇温して、反応処理(第2次反応処理)を行った後、常温で液体の不活性有機溶媒で洗浄する操作を1～10回繰り返

してもよい。

[0076] 本発明におけるオレフィン類重合用固体触媒成分の調製方法としては、上記のいずれの方法であっても好適に用いることができ、中でも上記（１）、（３）、（４）、（５）、（７）、（８）または（１０）の方法が好ましく、（３）、（４）、（７）、（８）、（１０）の方法が、高立体規則性を有するオレフィン類重合用固体触媒成分が得られる点で特に好ましい。

これ等の調製方法の中でも、ジアルコキシマグネシウム、エステル化合物（Ａ）およびジエステル化合物（Ｂ）を、直鎖状炭化水素または分岐状脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素および芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素溶媒に懸濁させ、その懸濁液をハロゲン化チタン中に添加し、反応させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄後、さらに炭化水素溶媒の存在下、ハロゲン化チタンを接触させて本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を得る方法を挙げることができる。

[0077] 得られた生成物は、該固体成分に対する質量比で１／３以下、好ましくは１／２０～１／６になるまで残留する溶媒を除くことで粉末状固体成分とし、气流分級等の手段により該粉末固体成分に混在する粒径１１μm以下の微粉を除去することが好ましい。

[0078] 上記オレフィン類重合用固体触媒成分の調製方法において、各成分の使用量比は、調製法により異なるため一概には規定できないが、例えばマグネシウム化合物（Ｃ）１モル当たり、チタンハロゲン化合物（Ｆ）０．５～１００モルが好ましく、０．５～５０モルがより好ましく、１～１０モルがさらに好ましく、マグネシウム化合物（Ｃ）１モル当たり、エステル化合物（Ａ）、ジエステル化合物（Ｂ）およびその他の電子供与性化合物（Ｄ）の合計量が、０．０１～１０モルが好ましく、０．０１～１モルがより好ましく、０．０２～０．６モルがさらに好ましい。また、例えば、マグネシウム化合物（Ｃ）１モル当たり、溶媒０．００１～５００モルが好ましく、０．００１～１００モルがより好ましく、０．００５～１０モルがさらに好ましく、マグネシウム化合物（Ｃ）１モル当たり、ポリシロキサン（Ｅ）０．０１～

100gが好ましく、0.05～80gがより好ましく、1～50gがさらに好ましい。

[0079] 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分中に含まれる、チタン原子、マグネシウム原子、ハロゲン原子、一般式(1)で表されるエステル化合物(A)、一般式(2)で表されるジエステル化合物の含有量は特に制限されない。

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、チタン原子を、0.1～10質量%含むものが好ましく、0.5～8.0質量%含むものがより好ましく、1.0～8.0質量%含むものがさらに好ましい。

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、マグネシウム原子を、10～70質量%含むものが好ましく、10～50質量%含むものがより好ましく、15～40質量%含むものがさらに好ましく、15～25質量%含むものが一層好ましい。

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、ハロゲン原子を、20～90質量%含むものが好ましく、30～85質量%含むものがより好ましく、40～80質量%含むものがさらに好ましく、45～75質量%含むものが一層好ましい。

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、一般式(1)で表されるエステル化合物(A)を、0.1～25質量%含むものが好ましく、1～20質量%含むものがより好ましく、2～15質量%含むものがさらに好ましい。

本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分は、一般式(2)で表されるジエステル化合物(B)を、0.1～25質量%含むものが好ましく、1～20質量%含むものがより好ましく、2～15質量%含むものがさらに好ましい。

[0080] 本出願書類において、オレフィン類重合用固体触媒成分中に含まれるチタン原子の含有率およびマグネシウム原子の含有率は、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。

[0081] また、本出願書類において、オレフィン類重合用固体触媒成分中に含まれる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って測定した値を意味する。

[0082] さらに、本出願書類において、オレフィン類重合用固体触媒成分中に含まれるエステル化合物（A）やジエステル化合物（B）等の電子供与体化合物の含有率は、固体触媒を加水分解した後、芳香族溶剤を用いて内部電子供与体を抽出し、この溶液をガスクロマトグラフィーFID（Flame Ionization Detector、水素炎イオン化型検出器）法によって測定した値を意味する。

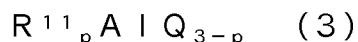
[0083] 本発明によれば、フタル酸エステル以外の電子供与性化合物を含む固体触媒成分であって、フタル酸エステルを電子供与性化合物として用いた場合と比較して、オレフィン類の重合活性が同等であるとともに、得られる重合体の立体規則性や分子量分布等の一次物性が同等なオレフィン重合用固体触媒成分を提供することができる。

[0084] 次に、本発明に係るオレフィン類重合用触媒について説明する。

本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、

(I) 本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、

(II) 下記一般式（3）；

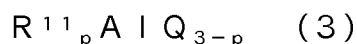


（式中、 R^{11} は炭素数1～6のアルキル基であり、Qは水素原子あるいはハロゲン原子であり、 p は $0 < p \leq 3$ の実数であって、 R^{11} が複数存在する場合各 R^{11} は互いに同一であっても異なってもよく、Qが複数存在する場合各Qは互いに同一であっても異なってもよい。）で表わされる有機アルミニウム化合物、および（III）外部電子供与性化合物を含むことを特徴とするものである。

[0085] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成する（I）本発明に係るオレフ

イン類重合用固体触媒成分の詳細は、上述したとおりである。

[0086] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、(II) 有機アルミニウム化合物は、下記一般式 (3) ;



(式中、 R^{11} は炭素数1～6のアルキル基であり、Qは水素原子あるいはハロゲン原子であり、 p は $0 < p \leq 3$ の実数であって、 R^{11} が複数存在する場合各 R^{11} は互いに同一であっても異なってもよく、Qが複数存在する場合各Qは互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされるものである。

[0087] このような(II) 有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリーnーブチルアルミニウム、トリーnーヘキシルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド等のハロゲン化アルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド等から選ばれる一種以上が挙げられ、ジエチルアルミニウムクロライド等のハロゲン化アルキルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリーnーブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム等から選ばれる一種以上が好ましく、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムから選ばれる一種以上がより好ましい。

[0088] 本発明のオレフィン類重合用触媒を構成する(III) 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から選ばれる一種以上が挙げられる。

上記のごとき外部電子供与性化合物として上述した一般式(1)で表されるエステル化合物(A)や一般式(2)で表されるジエステル化合物(B)を用いることができ、その他、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、 $Si-O-C$ 結合もしくは $Si-$

N－C結合を有する有機ケイ素化合物をはじめとする有機ケイ素化合物等から選ばれる一種以上を挙げることができ、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－ジエーテル化合物および有機ケイ素化合物から選ばれる一種以上がより好ましく、1, 3－ジエーテル化合物、Si－O－C結合を有するアルコキシシラン化合物およびSi－N－C結合を有するアミノシラン化合物から選ばれる一種以上がより好ましい。

[0089] 上記 (III) 外部電子供与性化合物としては、下記一般式 (4) ；



(式中、 R^{12} は、炭素数1～12の直鎖状アルキル基または炭素数3～12の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基のいずれかであり、 q は $0 \leq q \leq 3$ の整数で、 q が2以上の場合、複数の R^{12} は互いに同一であっても異なってもよい。

R^{13} は炭素数1～4の直鎖状アルキル基または炭素数3～4の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、を示し、複数の R^{13} は同一であっても異なってもよい。)で表される有機ケイ素化合物 (Si－O－C結合を有するアルコキシシラン化合物) から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0090] また、上記 (III) 外部電子供与性化合物としては、下記一般式 (5) ；



(式中、 R^{14} と R^{15} は、水素原子、炭素数1～12の直鎖状アルキル基または炭素数3～12の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基のいずれかであり、 R^{14} および R^{15} は互いに同一であっても異なってもよく、また R^{14} と R^{15} が互いに結合して環を形成してもよい。

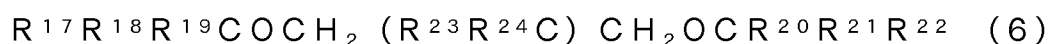
R¹⁶は、炭素数1～12の直鎖状アルキル基または炭素数3～12の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、炭素数1～12の直鎖アルコキシ基または炭素数3～12の分岐鎖状アルコキシ基、ビニルオキシ基、炭素数3～12のアリロキシ基、炭素数6～12のアリーロオキシ基のいずれかであり、R¹⁶が複数存在する場合、各R¹⁶は互いに同一であっても異なってもよい。sは1から3の整数である。)で表される有機ケイ素化合物(Si-N-C結合を有するアミノシラン化合物)から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0091] 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、アルキル(シクロアルキル)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、シクロアルキル(アルキルアミノ)アルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、テトラキス(アルキルアミノ)シラン、アルキルトリス(アルキルアミノ)シラン、ジアルキルビス(アルキルアミノ)シラン、トリアルキル(アルキルアミノ)シラン等を挙げることができ、具体的には、フェニルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ビス(2-エチルヘキシル)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、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ビス(エチルアミノ)メチルエチルシラン、*t*-ブチルメチルビス(エチルアミノ)シラン、ビス(エチルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス(エチルアミノ)シラン、ビス(メチルアミノ)(メチルシクロペンチルアミノ)メチルシラン、ジエチルアミ

ノトリエトキシシラン、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）ジメトキシシラン等が挙げられ、中でも、フェニルトリメトキシシラン、*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、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、*t*-ブチルメチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（エチルアミノ）ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランおよびジエチルアミノトリエトキシシラン等から選ばれる一種以上が好ましい。

[0092] 上記有機ケイ素化合物のうち、フェニルトリメトキシシラン、*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、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、*t*-ブチルメチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（エチルアミノ）ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランおよびジエチルアミノトリエトキシシランから選ばれる一種以上がより好ましい。

[0093] また、上記（III）外部電子供与性化合物としては、下記一般式（6）；



（式中、 $R^{17} \sim R^{22}$ は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐鎖状アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基のいずれかで、互いに同一であっても異なってもよい。 R^{23} および R^{24} は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐

鎖状アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基のいずれかで、互いに同一であっても異なってもよく、また R^{23} と R^{24} が互いに結合して環を形成していてもよい。)で表わされるジエーテル化合物(1, 3-ジエーテル化合物)から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0094] 上記一般式(6)で表されるジエーテル化合物として、具体的には、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパンおよび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)フルオレン等から選ばれる一種以上がより好ましい。

[0095] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒においては、(III)外部電子供与性化合物が、上記一般式(4)で表される有機ケイ素化合物、一般式(5)で表される有機ケイ素化合物および上記一般式(6)で表されるジエーテル化合物から選ばれる一種以上であることが好ましい。

[0096] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、(I)本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、(II)一般式(3)で表わされる有機アルミニウム化合物および(III)外部電子供与性化合物を含むもの、すなわちこれ等の接触物である。

本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、(I)本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分、(II)一般式(3)で表わされる有機アルミニウム化合物および(III)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ることにより調製してなるものであってもよいし、以下に記述するように、オレフィン類存在下で(重合系内で)接触させてなるものであってもよい。

[0097] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒において、各成分の含有比は、本発

明の効果に影響を及ぼすことのない限り任意であり、特に限定されるものではないが、通常、上記（I）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、上記（II）有機アルミニウム化合物を、1～2000モル含むものであることが好ましく、50～1000モル含むものであることがより好ましい。また、本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、上記（II）有機アルミニウム化合物 1 モル当たり、上記（III）外部電子供与性化合物を、0.002～10モル含むものであることが好ましく、0.01～2モル含むものであることがより好ましく、0.01～0.5モル含むものであることがさらに好ましい。

[0098] 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含む固体触媒成分であって、フタル酸エステルを電子供与性化合物として用いた場合と比較して、オレフィン類の重合活性が同等であるとともに、得られる重合体の立体規則性や分子量分布等の一次物性が同等なオレフィン重合用触媒を提供することができる。

[0099] 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重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合を行うことを特徴とするものである。

[0100] 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単独重合であってもよいし、共重合であってもよい。

本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、重合対象とな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等から選ばれる一種以上を挙げることができ、中でもエチレン、プロピレンおよび1-ブテンから選ばれる一種以上が好適であり、プロピレンがより好適である。

[0101] 上記オレフィン類がプロピレンである場合、プロピレンの単独重合であってもよいが、他のオレフィン類との共重合であってもよい。

プロピレンと共重合されるオレフィン類としては、エチレン、1-ブテン

、１－ペンテン、４－メチルー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る。

[0102] 本発明に係るオレフィン類重合用触媒がオレフィン類存在下に（重合系内で）調製してなるものである場合、各成分の使用量比は、本発明の効果に影響を及ぼすことのない限り任意であり、特に限定されるものではないが、通常、上述した（II）有機アルミニウム化合物を、上述した（I）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モル接触させることが好ましく、５０～１０００モル接触させることがより好ましい。また、上述した（III）外部電子供与性化合物を、上記（II）有機アルミニウム化合物１モル当たり、０．００２～１０モル接触させることが好ましく、０．０１～２モル接触させることがより好ましく、０．０１～０．５モル接触させることがさらに好ましい。

[0103] 上記オレフィン類重合用触媒を構成する各成分の接触順序は任意であるが、重合系内にまず上記（II）有機アルミニウム化合物を装入し、次いで上記（III）外部電子供与性化合物を装入、接触させた後、上述した（I）オレフィン類重合用固体触媒成分を装入、接触させることが望ましい。

[0104] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法は、有機溶媒の存在下行ってもよいし不存在下で行ってもよい。

またプロピレン等のオレフィンモノマーは、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。重合温度は２００℃以下が好ましく、１００℃以下がより好ましく、重合圧力は１０MPa以下が好ましく、５MPa以下がより好ましい。また、オレフィン類の重合は、連続重合法、バッチ式重合法のいずれでも可能である。さらに、重合反応は一段で行なってもよいし、二段以上で行なってもよい。

[0105] 加えて、本発明に係るオレフィン類重合用触媒を用いてオレフィン類を重合するにあたり（本重合とも称する）、触媒活性、立体規則性および生成する重合体の粒子性状等を一層改善させるために、本重合に先立ち予備重合を行うことが好ましく、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る。

[0106] 予備重合を行うに際して、上記オレフィン類重合用触媒を構成する各成分およびモノマー（オレフィン類）の接触順序は任意であるが、好ましくは、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（II）有機アルミニウム化合物を装入し、次いで（I）本発明に係るオレフィン類重合用固体触媒成分を装入、接触させた後、プロピレン等のオレフィン類を単独で、またはプロピレン等のオレフィン類およびその他のオレフィン類を一種以上混合したものを接触させることが好ましい。

上記予備重合において、予備重合系内にさらに（III）外部電子供与性化合物を装入する場合、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（II）有機アルミニウム化合物を装入し、次いで（III）外部電子供与性化合物を装入、接触させ、更に（I）本発明に係るオレフィン類重合用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単独で、またはプロピレン等のオレフィン類およびその他のオレフィン類を一種以上混合したものを接触させることが好ましい。

[0107] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法により、プロピレンブロック共重合体を製造する場合は、二段階以上の多段重合により行い、通常第一段目で本発明にかかるオレフィン類重合用触媒の存在下にプロピレンを重合した後、第二段目でエチレン及びプロピレンを共重合することが好ましく、第二段目あるいはこれ以降の重合時にプロピレンおよびプロピレン以外の α -オレフィンの共存下あるいはプロピレン以外の α -オレフィンの単独存在下に重合させてもよい。

上記プロピレン以外の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、1-ヘキセン、1-オクテン等から選ばれる一種以上が挙げられる。

具体的には、得られる共重合体を構成するポリプロピレン部の割合が20～80質量%になるように温度および時間を調整して第一段目でプロピレンの単独重合を行い、次いで第二段目において、得られる共重合体を構成する

エチレン-プロピレンゴム（EPR）などのゴム部割合が20～80質量%になるようにエチレン（あるいは他の α -オレフィン）およびプロピレンを導入し、重合する。この場合、第一段目及び第二段目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、重合圧力は共に、10MPa以下が好ましく、5MPa以下がより好ましい。また、重合時間（滞留時間）は、多段階で重合させる場合および連続重合のいずれの場合も、通常、合計で1分間～5時間である。

[0108] 本発明に係るオレフィン類重合体の製造方法において、重合方法としては、シクロヘキサン、ヘプタン等の不活性炭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、及び実質的に溶媒を使用しない気相重合法を挙げることができ、バルク重合法または気相重合法が好ましい。

[0109] 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含む固体触媒成分であって、フタル酸エステルを電子供与性化合物として用いた場合と比較して、得られる重合体の立体規則性や分子量分布等の一次物性が同等な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。

実施例

[0110] 次に、実施例を挙げて本発明をさら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。

[0111] （実施例1）

1. 固体触媒成分の合成

攪拌装置を備え、窒素ガスで十分に置換された内容積500mlのフラスコに、ジエトキシマグネシウム10g（87.4ミリモル）、トルエン55ml、四塩化チタン30ml、3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル9.1ミリモル（1.8g）、ベンジリデンマロン酸ジエチル4.0ミリモル（1.0g）を加え、昇温して100℃とし、100℃の温度を保持した状態で90分反応させた。反応終了後、反応生成物を100℃のトルエン75mlで4回洗浄した。次に、新たに四塩化チタン10容量%のトルエン溶

液 100 ml を加えて、100℃に昇温し、15 分間攪拌して反応させ、反応終了後、生成物を 100℃のトルエンで 1 回洗浄した。この操作をさらに 2 回行った後、40℃の n-ヘプタン 75 ml で 6 回洗浄して固体触媒成分を得た。

この固体触媒成分の固液を分離して、得られた固体分中の、チタン含有量、（エステル化合物（A）に相当する）3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル含有量および（ジエステル化合物（B）に相当する）ベンジリデンマロン酸ジエチル含有量を測定したところ、それぞれ、2.7 質量%、10.0 質量%、2.6 質量%であった。また、（エステル化合物（A）の含有量（質量%）／ジエステル化合物（B）の含有量（質量%））から算出される含有量比は、3.9 であった。

[0112] なお、固体分中のチタン含有量、3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル含有量およびベンジリデンマロン酸ジエチル含有量は、下記のようにして測定した。

<固体分中のチタン含有量>

固体分中のチタン含有量は、JIS M 8301 の方法に準じて測定した。

<固体分中の電子供与性化合物（エステル化合物（A）、ジエステル化合物（B））含有量>

電子供与体の含有量は、ガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製、GC-14B）を用いて以下の条件にて測定することで求めた。また、各成分のモル数については、ガスクロマトグラフィーの測定結果より、予め既知濃度において測定した検量線を用いて求めた。

（測定条件）

・カラム：パッキドカラム（φ2.6×2.1m, Silicone SE-30 10%, Chromosorb WAW DMCS 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℃

[0113] 2. 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、トリエチルアルミニウム1.32ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMDMS)0.13ミリモルおよび前記固体触媒成分をチタン原子として0.0026ミリモル装入し、重合用触媒を形成した。その後、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、70℃で1時間重合反応を行なった。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、生成重合体中のp-キシレン可溶分の割合(XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値(MFR)、重合体の分子量分布(Mw/Mn)を以下の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0114] <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) = 重合体の質量(g) / 固体触媒成分の質量(g)

[0115] <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。

[0116] <重合体の溶融流れ性(MFR)>

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

[0117] <重合体の分子量分布>

重合体の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) (Waters社製GPCV2000) にて以下の条件で測定して求めた質量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n によって評価した。

溶媒：o-ジクロロベンゼン (ODCB)

温度：140℃ (SEC)

カラム：Shodex GPC UT-806M

サンプル濃度：1 g/liter-ODCB (50 mg/50 ml-ODCB)

注入量：0.5 ml

流量：1.0 ml/min

[0118] (実施例2)

実施例1において、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様に重合を行った。このときの固体触媒成分1 g当たりの重合活性、生成重合体中のp-キシレン可溶分の割合 (XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値 (MFR)、重合体の分子量分布 (M_w/M_n) を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0119] (実施例3)

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」において、3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル9.1ミリモルに代えて6.8ミリモル、ベンジリデンマロン酸ジエチル4.0ミリモルに代えて6.3ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量、(エステル化合物 (A) に相当する) 3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル含有量

および（ジエステル化合物（B）に相当する）ベンジリデンマロン酸ジエチル含有量を測定したところ、それぞれ、2.9質量%、7.7質量%、3.1質量%であった。また、（エステル化合物（A）の含有量（質量%）／ジエステル化合物（B）の含有量（質量%））から算出される含有量比は、2.5であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成および重合」と同様の方法で重合触媒の形成および重合を行った。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、生成重合体中のp-キシレン可溶分の割合(XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を(MFR)、重合体の分子量分布(Mw/Mn)を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0120]（実施例4）

実施例3において、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン（CMDMS）0.13ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPDMS）0.13ミリモルを用いた以外は、実施例3と同様に重合を行った。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、生成重合体中のp-キシレン可溶分の割合(XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を(MFR)、重合体の分子量分布(Mw/Mn)を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0121]（実施例5）

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」において、3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル9.1ミリモル（1.8g）に代えて、3-エトキシ-2-イソプロピルプロピオン酸エチル9.1ミリモル（1.7g）を用いて固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量、（エステル化合物（A）に相当する）3-エトキシ-2-イソプロピルプロピオン酸エチル含有量および（ジエステル化合物（B）に相当する）ベンジリデンマロン酸ジエチル含有量を測定したところ、それぞれ、3.0質量%、9.0質量%、3.

5質量%であった。また、(エステル化合物(A)の含有量(質量%)/ジエステル化合物(B)の含有量(質量%))から算出される含有量比は、2.6であった。

次いで、上記固体触媒成分を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMDMS)0.13ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)0.13ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様に重合を行った。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、生成重合体中のp-キシレン可溶分の割合(XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を(MFR)、重合体の分子量分布(Mw/Mn)を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0122] (実施例6)

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」において、ベンジリデンマロン酸ジエチル9.1ミリモル(1.8g)に代えて、1-エチル-3-メチルブチリデンマロン酸ジエチル9.1ミリモル(2.1g)を用いて固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量、(エステル化合物(A)に相当する)3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル含有量および(ジエステル化合物(B)に相当する)1-エチル-3-メチルブチリデンマロン酸ジエチル含有量を測定したところ、それぞれ、2.9質量%、10.0質量%、2.1質量%であった。また、(エステル化合物(A)の含有量(質量%)/ジエステル化合物(B)の含有量(質量%))から算出される含有量比は、4.8であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いた以外は、実施例1の「2. 重合触媒の形成および重合」と同様の方法で重合触媒の形成および重合を行った。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、生成重合体中のp-キシレン可溶分の割合(XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を(MFR)、重合体の分子量分布(Mw/Mn)を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0123] (実施例 7)

実施例 3 において、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジエチルアミノトリエトキシシラン (DEATES) 0.13 ミリモルを用いた以外は、実施例 3 と同様に重合を行った。このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、生成重合体中の p-キシレン可溶分の割合 (XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を (MFR)、重合体の分子量分布 (M_w/M_n) を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[0124] (実施例 8)

実施例 3 において、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、9,9-ビス (メトキシメチル) フルオレン (BMMF) 0.13 ミリモルを用いた以外は、実施例 3 と同様に重合を行った。このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、生成重合体中の p-キシレン可溶分の割合 (XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を (MFR)、重合体の分子量分布 (M_w/M_n) を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[0125] (実施例 9)

実施例 1 の「1. 固体触媒成分の合成」において、3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル 9.1 ミリモル (1.8 g) に代えて 11.8 ミリモル (2.4 g) 用いるとともに、ベンジリデンマロン酸ジエチル 4.0 ミリモル (1.0 g) に代えて 1.3 ミリモル (0.3 g) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量、(エステル化合物 (A) に相当する) 3-エトキシ-2-イソプロピルプロピオン酸エチル含有量および (ジエステル化合物 (B) に相当する) ベンジリデンマロン酸ジエチル含有量を測定したところ、それぞれ、2.9 質量%、11.2 質量%、0.5 質量%であった。また、(エステル化合物 (A) の含有量 (質量%) / ジエステル化合物 (B) の含有量 (質量%)) から算出される含有量比は、2

2. 4であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いて、実施例1と同様に重合を行った。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、生成重合体中のp-キシレン可溶分の割合(XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を(MFR)、重合体の分子量分布(Mw/Mn)を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0126] (実施例10)

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」において、3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル9.1ミリモル(1.8g)に代えて1.3ミリモル(0.3g)用いるとともに、ベンジリデンマロン酸ジエチル4.0ミリモル(1.0g)に代えて11.8ミリモル(2.9g)を用いた以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量、(エステル化合物(A)に相当する)3-エトキシ-2-イソプロピルプロピオン酸エチル含有量および(ジエステル化合物(B)に相当する)ベンジリデンマロン酸ジエチル含有量を測定したところ、それぞれ、2.7質量%、0.8質量%、8.2質量%であった。また、(エステル化合物(A)の含有量(質量%)/ジエステル化合物(B)の含有量(質量%))から算出される含有量比は、0.1であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いて、実施例1と同様に重合を行った。このときの固体触媒成分1g当たりの重合活性、生成重合体中のp-キシレン可溶分の割合(XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を(MFR)、重合体の分子量分布(Mw/Mn)を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0127] (実施例11)

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」において、3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル9.1ミリモル(1.8g)に代えて14.8ミリモル(3.0g)用いるとともに、ベンジリデンマロン酸ジエチル4.0

ミリモル（1.0 g）に代えて0.9ミリモル（0.2 g）を用いた以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量、（エステル化合物（A）に相当する）3-エトキシ-2-イソプロピルプロピオン酸エチル含有量および（ジエステル化合物（B）に相当する）ベンジリデンマロン酸ジエチル含有量を測定したところ、それぞれ、2.5質量%、13.5質量%、0.3質量%であった。また、（エステル化合物（A）の含有量（質量%）／ジエステル化合物（B）の含有量（質量%））で算出されるエステル化合物（A）の含有量比は、45.0であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いて、実施例1と同様に重合を行った。このときの固体触媒成分1 g当たりの重合活性、生成重合体中のp-キシレン可溶分の割合（XS）、生成重合体中のメルトフローレートの値を（MFR）、重合体の分子量分布（Mw／Mn）を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0128]（比較例1）

実施例1の「1. 固体触媒成分の合成」において、3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチルを加えずに、ベンジリデンマロン酸ジエチル13.1ミリモル（3.2 g）のみを加えた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量および（ジエステル化合物（B）に相当する）ベンジリデンマロン酸ジエチル含有量を測定したところ、それぞれ、2.6質量%および10.8質量%であった。また、（エステル化合物（A）の含有量（質量%）／ジエステル化合物（B）の含有量（質量%））から算出される含有量比は、0であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いて、実施例1と同様に重合を行った。このときの固体触媒成分1 g当たりの重合活性、生成重合体中のp-キシレン可溶分の割合（XS）、生成重合体中のメルトフローレートの値を（MFR）、重合体の分子量分布（Mw／Mn）を実施例1と同様の方法で測定した。結

果を表 1 に示す。

[0129] (比較例 2)

比較例 1 で得られた固体触媒成分を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に重合を行った。

このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、生成重合体中の p-キシレン可溶分の割合 (XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を (MFR)、重合体の分子量分布 (M_w/M_n) を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[0130] (比較例 3)

実施例 1 の「1. 固体触媒成分の合成」において、ベンジリデンマロン酸ジエチルを加えずに、3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル 13.1 ミリモル (2.6 g) のみを加えた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量および (ジエステル化合物 (A) に相当する) 3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチル含有量を測定したところ、それぞれ、2.7 質量%および 14.4 質量%であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いて、実施例 1 と同様に重合を行った。このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、生成重合体中の p-キシレン可溶分の割合 (XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を (MFR)、重合体の分子量分布 (M_w/M_n) を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[0131] (比較例 4)

比較例 3 で得られた固体触媒成分を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いた以外は、実施例 1

と同様に重合を行った。

このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、生成重合体中の p-キシレン可溶分の割合(XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を(MFR)、重合体の分子量分布(Mw/Mn)を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[0132] (参考例 1)

実施例 1 の「1. 固体触媒成分の合成」において、3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチルおよびベンジリデンマロン酸ジエチルに代えて、フタル酸ジ(n-ブチル) 13.1 ミリモル(3.6 g)を加えた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分を調製した。

得られた固体状の固体触媒成分中の、チタン含有量およびフタル酸ジ(n-ブチル)含有量を測定したところ、それぞれ、3.6 質量%および 11.3 質量%であった。

次いで、上記固体触媒成分を用いて、実施例 1 と同様に重合を行った。このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、生成重合体中の p-キシレン可溶分の割合(XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を(MFR)、重合体の分子量分布(Mw/Mn)を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[0133] (参考例 2)

比較例 1 で得られた固体触媒成分を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に重合を行った。

このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、生成重合体中の p-キシレン可溶分の割合(XS)、生成重合体中のメルトフローレートの値を(MFR)、重合体の分子量分布(Mw/Mn)を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[0134]

[表1]

試験例	(エステル(A)含有量(wt%)／ジエステル(B)含有量(wt%))*	重合活性 (g-pp/g-触媒)	XS (質量%)	MFR (g/10分)	Mw/Mn
実施例1	3.9(10.0/2.6)	60,100	2.0	8.1	4.6
実施例2	3.9(10.0/2.6)	56,600	1.3	3.3	5.3
実施例3	2.5(7.7/3.1)	56,900	2.2	6.9	4.8
実施例4	2.5(7.7/3.1)	53,600	1.4	2.8	5.4
実施例5	2.6(9.0/3.5)	43,400	1.7	2.9	5.3
実施例6	4.8(10.0/2.1)	54,300	1.6	3.3	4.2
実施例7	2.5(7.7/3.1)	40,800	2.9	84	5.0
実施例8	2.5(7.7/3.1)	42,100	2.2	35	4.1
実施例9	22.4(11.2/0.5)	54,900	1.2	3.1	5.8
実施例10	0.1(0.8/8.2)	56,600	2.0	2.6	5.5
実施例11	45.0(13.5/0.3)	57,500	1.3	3.9	5.6
比較例1	0	50,900	3.6	12	5.6
比較例2	0	58,800	2.5	1.8	5.4
比較例3	—	48,000	1.9	7.6	5.1
比較例4	—	44,700	1.2	3.1	5.8
参考例1	—	58,900	2.2	7.3	5.1
参考例2	—	56,800	1.8	3.5	4.8

* エステル(A)含有量(wt%)はエステル化合物(A)の含有量(質量%)を意味し、ジエステル(B)含有量(wt%)はジエステル化合物(B)の含有量(質量%)を意味する。

[0135] 表1より、実施例1～実施例11においては、オレフィン重合用固体触媒成分として、マグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子、一般式(1)で表されるエステル化合物(A)および一般式(2)で表されるジエステル化合物(B)を含み、(エステル化合物(A)の含有量(質量%)／ジエステル化合物(B)の含有量(質量%))で表される含有量比が、0.05～50であるものを用いていることから、フタル酸エステルを電子供与性化合物として用いた参考例1および参考例2と比較して、オレフィン類の重合活性が同等であるとともに、立体規則性や分子量分布(Mw/Mn)等の一次物性が同等な重合体を得られることが分かる。

[0136] 一方、表1より、比較例1～比較例2は、オレフィン重合用固体触媒成分

がジエステル化合物（B）とともに所定量のエステル化合物（A）を含まないことから、実施例1～実施例2と比較して、得られる重合体のXSが高く、立体規則性や結晶性に劣るものであることが分かる。

また、表1より、比較例3～比較例4は、オレフィン重合用固体触媒成分がエステル化合物（A）とともに所定量のジエステル化合物（B）を含まないことから、実施例1～実施例2と比較して、オレフィン類の重合活性に劣ることが分かる。

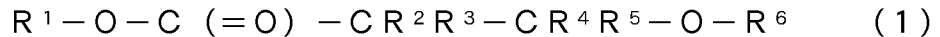
産業上の利用可能性

[0137] 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含む固体触媒成分であって、フタル酸エステルを電子供与性化合物として用いた場合と比較して、オレフィン類の重合活性が同等であるとともに、得られる重合体の立体規則性や分子量分布等の一次物性が同等なオレフィン重合用固体触媒成分を提供するとともに、係るオレフィン類重合用固体触媒成分を用いたオレフィン重合用触媒及びオレフィン類重合方法を提供することができる。

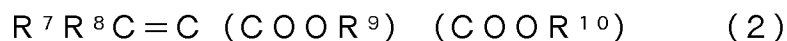
請求の範囲

[請求項1] マグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子、下記一般式（１）

；



（式中、 R^1 および R^6 は、炭素数１～２４の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよく、 $R^2\sim R^5$ は、水素原子または炭素数１～２４の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよい）で表されるエステル化合物（Ａ）および下記一般式（２）；



（式中、 R^7 および R^8 は、水素原子または炭素数１～２４の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数１～２４の炭化水素基であり互いに同一であっても異なってもよい）で表されるジエステル化合物（Ｂ）を含み、下記式

（エステル化合物（Ａ）の含有量（質量％）／ジエステル化合物（Ｂ）の含有量（質量％））

で表される比が、０．０５～５０である

ことを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。

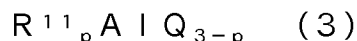
[請求項2] 前記 $R^1\sim R^{10}$ を構成する炭素数１～２４の炭化水素基の少なくとも一つが、炭素数１～２４の直鎖状アルキル基、炭素数３～２４の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数３～２０の直鎖状アルケニル基、炭素数３～２０の分岐鎖状アルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルケニル基および炭素数６～２０の芳香族炭化水素基から選ばれる基である請求項１に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項3] 前記 $R^3\sim R^5$ の少なくとも一つが水素原子である請求項１に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項4] 前記 R⁷ が芳香族炭化水素基である請求項 1 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項5] (I) 請求項 1 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

(II) 下記一般式 (3) ;



(式中、R¹¹は炭素数 1～6 のアルキル基であり、Q は水素原子あるいはハロゲン原子であり、p は $0 < p \leq 3$ の実数であって、R¹¹ が複数存在する場合各 R¹¹ は互いに同一であっても異なってもよく、Q が複数存在する場合各 Q は互いに同一であっても異なってもよい。) で表わされる有機アルミニウム化合物、および

(III) 外部電子供与性化合物を含む

ことを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

[請求項6] 前記 (III) 外部電子供与性化合物が、下記一般式 (4) ;



(式中、R¹²は、炭素数 1～12 の直鎖状アルキル基または炭素数 3～12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3～12 のアルケニル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 の芳香族炭化水素基のいずれかであり、q は $0 \leq q \leq 3$ の整数で、q が 2 以上の場合、複数の R¹² は互いに同一であっても異なってもよい。R¹³は炭素数 1～4 の直鎖状アルキル基または炭素数 3～4 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3～12 のアルケニル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 の芳香族炭化水素基、を示し、複数の R¹³ は同一であっても異なってもよい。) および下記一般式 (5) ;



(式中、R¹⁴と R¹⁵は、水素原子、炭素数 1～12 の直鎖状アルキル基または炭素数 3～12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3～12 のアルケニル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、炭素

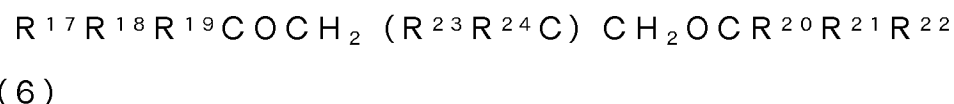
数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基のいずれかであり、 R^{14} および R^{15} は互いに同一であっても異なってもよく、また R^{14} と R^{15} が互いに結合して環を形成してもよい。

R^{16} は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状アルキル基または炭素数 3 ～ 12 の分岐鎖状アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ～ 12 のアルケニル基、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖アルコキシ基または炭素数 3 ～ 12 の分岐鎖状アルコキシ基、ビニルオキシ基、炭素数 3 ～ 12 のアリロキシ基、炭素数 6 ～ 12 のアリールオキシ基のいずれかであり、 R^{16} が複数存在する場合、各 R^{16} は互いに同一であっても異なってもよい。 s は 1 から 3 の整数である。) で表される有機ケイ素化合物から選ばれる一種以上である

請求項 5 に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項 7]

前記 (III) 外部電子供与性化合物が、下記一般式 (6) ；



(式中、 $R^{17} \sim R^{22}$ は、水素原子、炭素数 1 ～ 6 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ～ 6 の分岐鎖状アルキル基、炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基、フェニル基のいずれかで、互いに同一であっても異なってもよい。 R^{23} および R^{24} は、水素原子、炭素数 1 ～ 6 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ～ 6 の分岐鎖状アルキル基、炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基、フェニル基のいずれかで、互いに同一であっても異なってもよく、また R^{23} と R^{24} が互いに結合して環を形成してもよい。) で表わされるジエーテル化合物である請求項 5 に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項 8]

前記有機ケイ素化合物が、フェニルトリメトキシシラン、*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、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシ

シラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、*t*-ブチルメチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（エチルアミノ）ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランおよびジエチルアミノトリエトキシシランから選ばれる一種以上である請求項6に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項9] 前記ジエーテル化合物が、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一種以上である請求項7に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項10] 請求項5～請求項9のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合を行う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/JP2016/088680

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)

C08F4/654, C08F10/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/107708 A1 (Toho Titanium Co., Ltd.), 23 July 2015 (23.07.2015), entire text & US 2016/0326277 A1 entire text & EP 3098243 A1 & KR 10-2016-0110398 A	1-10
A	JP 2014-201602 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 27 October 2014 (27.10.2014), entire text (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 February 2017 (20.02.17)

Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)

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/JP2016/088680

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 2015/054951 A1 (YINGKOU XIANGYANG CATALYST CO., LTD.), 23 April 2015 (23.04.2015), entire text & US 2016/0229935 A1 entire text & CN 103554312 A	1-10

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. C08F4/654, C08F10/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

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
A	WO 2015/107708 A1 (東邦チタニウム株式会社) 2015.07.23, 全文 & US 2016/0326277 A1, 全文 & EP 3098243 A1 & KR 10-2016-0110398 A	1-10
A	JP 2014-201602 A (東邦チタニウム株式会社) 2014.10.27, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2015/054951 A1 (YINGKOU XIANGYANG CATALYST CO., LTD) 2015.04.23, 全文 & US 2016/0229935 A1, 全文 & CN 103554312 A	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

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)

藤代 亮

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3850