

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及びオレフィン類重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、重合活性および立体規則性を高度に維持しながら、適度な分子量分布を有するオレフィン類重合体を高収率で得ることのできる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及びオレフィン類重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、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、チタン、電子供与性化合物およびハロゲンを必須成分として含有する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。

[0003] 例えば、特開昭57-63310号公報（特許文献1）には、特定の電子供与体が担持された固体状チタン触媒成分と、助触媒成分として有機アルミニウム化合物と、少なくとも一つのSi-OR（式中、Rは炭化水素基である）を有するケイ素化合物とを用いた場合に優れた重合活性と立体特異性を発現することが記載されている。

[0004] 上記特定の電子供与性成分として、特開昭58-83006号公報（特許文献2）にはフタル酸エステル、特開昭60-130607号公報（特許文献3）にはセロソルブエステルを用いることが、それぞれ開示されている。

[0005] しかしながら、これらの電子供与体を担持させた固体触媒成分は、重合活性および立体規則性の両面において、改良の余地を有していた。一方、別の試みとして、特表2005-539108号公報（特許文献4）にはコハク酸エステルを使用した固体触媒成分、国際公開2006/077945号公

報（特許文献5）にはコハク酸エステルと類似の構造を有する環状エステルを用いた固体触媒成分がそれぞれ開示され、これらの固体触媒成分からは分子量分布が広いオレフィン類重合体を得られることが示されている。

[0006] また、特開2005-187550号公報（特許文献6）には1, 3-ジエテルを内部電子供与体あるいは外部電子供与体として用いる技術が開示され、このような触媒系からは分子量分布が狭いオレフィン類重合体を得られることが示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開昭57-63310号公報
特許文献2：特開昭58-83006号公報
特許文献3：特開昭60-130607号公報
特許文献4：特表2005-539108号公報
特許文献5：国際公開2006/077945号公報
特許文献6：特開2005-187550号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] オレフィンの立体規則性重合に供される触媒としては、活性、立体規則性、分子量分布、活性の持続性、MFR制御性（水素応答性）、嵩密度等様々な重合性能が必要であり、その用途により必要な性能には違いがあるため、特徴の異なる様々な固体触媒成分、ならびに触媒が必要とされている。上記先行技術のような固体触媒成分を用いた場合、活性または立体規則性が不十分であったり、一部の固体触媒成分は分子量分布が狭いポリマーのみ、あるいは分子量分布が広いポリマーのみしか製造できず、得られるオレフィン類重合体の分子量分布を適度な範囲においてコントロールし難いといった問題を有していた。汎用的に用いられる重合体の分子量分布は、例えば M_w/M_n 値で4から6程度の間で制御できることが求められ、その範囲において他

の性能が優れていること、すなわちある程度以上の結晶性と、ある程度以上の高い重合活性を示す固体触媒成分であることがもっとも実用性が高いとされている。

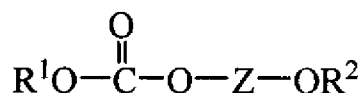
[0009] 従って、本発明の目的は、上記のニーズに応えるべく、成形性を損なわない適度な M_w/M_n 値の分子量分布および高立体規則性のオレフィン類重合体を得ることができる高い重合活性を有する新規のオレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒およびこれを用いたオレフィン類重合体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] かかる実情において、本発明者らは、鋭意検討を行った結果、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび特定のエーテル基とカーボネート基を有する化合物を含有する固体状チタン触媒成分（I）を必須の構成要素とするオレフィン類重合触媒が、高立体規則性、ならびに高い重合活性を有し、また分子量分布についても、上記化合物の置換基を含めた立体構造により M_w/M_n 値で4から6程度の間で制御できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下記一般式（1）；

[化1]

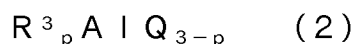


(1)

（式中、 R^1 および R^2 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、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、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、または炭素数 1 ～ 24 のケイ素含有炭化水素基を示し、同一でも異なってもよく、但し、該炭素数 2 ～ 24 の窒素原子含有炭化水素基は、結合末端が C = N 基であるもの、該炭素数 2 ～ 24 の酸素原子含有炭化水素基は、結合末端がカルボニル基であるもの、該炭素数 2 ～ 24 のリン含有炭化水素基は、結合末端が C = P 基であるものを除く。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。) で表される化合物を含有することを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分を提供するものである。

[0012] また、本発明は、(I) 前記固体触媒成分、(II) 下記一般式 (2) ；



(式中、 R^3 は炭素数 1 ～ 6 のヒドロカルビル基を示し、複数個ある場合は、同一でも異なってもよく、Q は水素原子、炭素数 1 ～ 6 のヒドロカルビルオキシ基、あるいはハロゲン原子を示し、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、および必要に応じて (III) 外部電子供与性化合物から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒を提供するものである。

[0013] さらに、本発明は、前記オレフィン類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

[0014] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分およびオレフィン類重合用触媒を用いれば、高い立体規則性と、広くも狭くもない適度な分子量分布を有し

たオレフィン類重合体を、高い収率で得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の重合触媒を調製する工程を示すフローチャート図である。

発明を実施するための形態

[0016] (オレフィン類重合用固体触媒成分の説明)

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分(以下、単に「成分(1)」)と
 言うことがある。)は、 π -グナシウム、チタン、ハロゲンおよび、電子供与
 性化合物として上記一般式(1)で表される電子供与性化合物(以下、単に
 「成分(A)」とすることがある。)を必須成分として含有する。

[0017] ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素の各原子が
 挙げられ、中でも好ましくは塩素、臭素またはヨウ素であり、特に好ましく
 は塩素またはヨウ素である。

[0018] 上記一般式(1)中の R^1 、 R^2 の炭素数1~20の直鎖状アルキル基とし
 ては、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る。好ましくは炭素数1~12の直鎖状アル
 キル基である。

[0019] また、前記 R^1 、 R^2 の炭素数3~20の分岐アルキル基としては、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る。好
 ましくは炭素数3~12の分岐アルキル基である。

[0020] また、前記 R^1 、 R^2 の炭素数3~20の直鎖状アルケニル基としては、 α -
 リル基、3-ブチニル基、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る。好ましくは炭素数3~12
 の直鎖状アルケニル基である。炭素数3~20の分岐アルケニル基として
 は、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る。好ましくは炭素数3~12の分岐アルケニル
 基である。

[0021] また、前記 R¹、R²の炭素数 1～20 の直鎖状ハロゲン置換アルキル基としては、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る。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である。また、炭素数 3～20 の分岐ハロゲン置換アルキル基としては、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る。好ましくは、炭素数 3～12 の分岐ハロゲン置換アルキル基である。

[0022] また、前記 R¹、R²の、炭素数 2～20 の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基としては、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る。好ましくは炭素数 2～12 のハロゲン置換アルケニル基である。また、炭素数 3～20 の分岐ハロゲン置換アルケニル基としては、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る。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である。

[0023] また、前記 R¹、R²の炭素数 3～20 のシクロアルキル基としては、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る。好ましくは炭素数 3～12 のシクロアルキル基である。また、炭素数 3～20 のシクロアルケニル基としては、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、等が挙げられる。好ましくは炭素数3～12のシクロアルケニル基である。

[0024] また、前記R¹、R²の炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルキル基としては、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る。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である。

[0025] また、前記R¹、R²の炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルケニル基としては、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る。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である。

[0026] また、前記R¹、R²の炭素数6～24の芳香族炭化水素基としては、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、1,8-ジメチルナフチル基等が挙げられる。好ましくは炭素数6～12の芳香族炭化水素基である。

[0027] また、前記R¹、R²の炭素数6～24のハロゲン置換芳香族炭化水素基としては、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る。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である。

[0028] なお、前記R¹、R²のハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アルケニル基、ハロゲン置換シクロアルキル基、ハロゲン置換シクロアルケニル基、およびハロゲン置換芳香族炭化水素基において、ハロゲン種としては、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられ、好ましくはフッ素、塩素または臭素である。

[0029] また、前記R¹、R²の結合末端がC=N基であるものを除く炭素数2～24の窒素原子含有炭化水素基は、結合末端が炭素原子である基であり、例えば、メチルアミノメチル基、ジメチルアミノメチル基、エチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、プロピルアミノメチル基、ジプロピルアミノメチル基、メチルアミノエチル基、ジメチルアミノエチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、プロピルアミノエチル基、ジプロピルアミノエチル基、ブチルアミノエチル基、ジブチルアミノエチル基、ペンチルアミノエチル基、ジペンチルアミノエチル基、ヘキシルアミノエチル基、ヘキシルメチルアミノエチル基、ヘプチルメチルアミノエチル基、ジヘプチルアミノメチル基、オクチルメチルアミノメチル基、ジオクチルアミノエチル基、ノニルアミノメチル基、ジノニルアミノメチル基、デシルアミノメチル基、ジデシルアミノ基、シクロヘキシルアミノメチル基、ジシクロヘキシルアミノメチル基などのアルキルアミノアルキル基；フェニルアミノメチル基、ジフェニルアミノメチル基、ジトリルアミノメチル基、ジナフチルアミノメチル基、メチルフェニルアミノエチル基などのアリールアミノアルキル基またはアルキルアリールアミノアルキル基；多環状アミノアルキル基；アニリノ基、ジメチルアミノフェニル基、ビスジメチルアミノフェニル基等のアミノ基含有芳香族炭化水素基；メチルイミノメチル基、エチルイミノエチル基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などのイミノアルキル基等が挙げられる。好ましくは炭素数2～12の窒素原子含有炭化水素基である。なお、結合末端とは、R¹、R²が結合する酸素原子側の原

子又は基を言う。

[0030] また、前記 R^1 、 R^2 の結合末端がカルボニル基であるものを除く炭素数 2 ～ 24 の酸素原子含有炭化水素基としては、結合末端が炭素原子である基であり、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、イソプロポキシメチル基、イソブトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、イソプロポキシエチル基、イソブトキシエチル基などのエーテル基含有炭化水素基；フェノキシメチル基、メチルフェノキシメチル基、ジメチルフェノキシメチル基、ナフトキシメチル基などのアリーロキシアルキル基；メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシアリール基；アセトキシメチル基などが挙げられる。好ましくは炭素数 2 ～ 12 の酸素原子含有炭化水素基である。なお、結合末端とは、 R^1 、 R^2 が結合する酸素原子側の原子又は基を言う。

[0031] また、前記 R^1 、 R^2 の炭素数 2 ～ 24 の結合末端が $C=P$ 基であるものを除くリン含有炭化水素基としては、結合末端が炭素原子である基であり、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；ジメチルホスフフィノフェニル基、ジエチルホスフフィノフェニル基等のフォスフィノ基置換アリール基などが挙げられる。好ましくは炭素数 2 ～ 12 のリン含有炭化水素基である。なお、結合末端とは、 R^1 、 R^2 が結合する酸素原子側の原子又は基を言う。

[0032] また、前記 R^1 、 R^2 の炭素数 1 ～ 24 のケイ素含有炭化水素基としては、例えば炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシアルキル基、炭化水素置換シリルアルキル基、炭化水素置換シリルアリール基などが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエ

チルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシロキシメチル基、トリメチルシリル、トリメチルシロキシアチル基、トリメチルシロキシフェニル基等のシロキシ炭化水素基、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基等が挙げられる。好ましくは、炭素数 1 ～ 12

のケイ素含有炭化水素基である。

[0033] 前記 R¹の中でも好ましい基は、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 の直鎖状ハロゲン置換アルキ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 のシクロアルケニル基、炭素数 3 ～ 12 のハロゲン置換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ケニル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基であり、

更に好ましい基は、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 のシクロアルケニル基、炭素数 3 ～ 12 の芳香族炭化水素基であり、特に好ましい基は、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、および炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基である。

[0034] 前記 R²の好ましい基は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状アルキル基、結合末端が

—C(H)₂—である炭素数 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、結合末端が—C(H)₂—である炭素数 3 ～ 12 の分岐アルケニル基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、結合末端が

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、炭素数3～12の直鎖状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の芳香族炭化水素基であり、更に好ましくは、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であり、特に好ましい基は、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、および結合末端が $-CH_2-$ である炭素数7～12の芳香族基炭化水素基である。なお、 R^2 における当該結合末端とは、 R^2 が結合する酸素原子側の基を言う。

[0035] 一般式(1)中、Zはカーボネート基とエーテル基(OR^2 基)を結合する二価の結合性基であり、好ましくは、Zが結合する2つの酸素原子間は炭素鎖で結合され、より好ましくは、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。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のような環状の基に

おける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。

[0036] 前記Zの好ましい基は、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、炭素数1～24のリン含有炭化水素基、または炭素数1～24のケイ素含有炭化水素基である。

[0037] また、前記Zの更に好ましい基は、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、炭素数2～12のリン含有炭化水素基、または炭素数2～12のケイ素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～

1 2 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。なお、2 座の結合性基とは、Z が結合する 2 つの酸素原子間は炭素鎖で結合され、当該炭素鎖が 2 個の炭素原子で構成されているものである。

[0038] 前記 Z の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状アルキレン基としては、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る。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である。

[0039] 前記 Z の炭素数 3 ～ 20 の分岐アルキレン基としては、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る。好ましくは、炭素数 3 ～ 12 の分岐アルキレン基である。更に好ましくは、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、1-エチルエチレン基である。

[0040] 前記 Z の炭素数 3 ～ 20 の直鎖状アルケニレン基としては、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る。好ましくは、炭素数 3 ～ 12 の直鎖状アルケニレン基である。

[0041] 前記 Z の炭素数 3 ～ 20 の分岐アルケニレン基としては、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る。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である。更に好ましくは、イソプロペニレン基、1-エチルエテニレン基、である。

[0042] 前記Zの炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基としては、ジクロロンメチレン基、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る。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である。更に好ましくは、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である。

[0043] 前記Zの炭素数1～20の分岐ハロゲン置換アルキレン基としては、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る。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である。更に好ましくは、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)エチレン基である。

[0044] 前記Zの炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基としては、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る。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である。更に好ましくは、ジクロロエテニレン基、ジフルオロエテニレン基、である。

[0045] 前記Zの炭素数1～20の分岐ハロゲン置換アルキレン基としては、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-プロピレン基などが挙げられる。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である。更に好ましくは、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-ブテニレン基である。

[0046] 前記Zの炭素数3～20のシクロアルキレン基としては、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る。好ましくは、炭素数3~12のシクロアルキレン基である。更に好ましくは、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である。

[0047] 前記Zの炭素数3~20のシクロアルケニレン基としては、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る。好ましくは、炭素数3~12のシクロアルケニレン基である。更に好ましくは、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である。

[0048] 前記Zの炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルキレン基としては、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る。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である。

[0049] 前記Zの炭素数3~20のハロゲン置換シクロアルケニレン基としては、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る。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である。

[0050] 前記Zの炭素数6~24の芳香族炭化水素基としては、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る。好ましくは、炭素数6～12の芳香族炭化水素基である。

[0051] 前記Zの炭素数6～24のハロゲン置換芳香族炭化水素基としては、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romo-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る。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である。

[0052] 前記Zの炭素数1～24の窒素原子含有炭化水素基としては、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る。好ましくは、炭素数2～12の窒素原子含有炭化水素基である。

[0053] 前記Zの炭素数1～24の酸素原子含有炭化水素基としては、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-tert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る。好ましくは、炭素数2～12の酸素原子含有炭化水素基である。

[0054] 前記Zの炭素数1～24のリン含有炭化水素基としては、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ー1, 3-プロパニレン基、2-tertブトキメチルフォスフィノー1, 3-プロパニレン基、2, 3-ビス(ジフェニルフォスフィノー2, 3-ブチレン基、4-メチルフォスフェートー1, 2-フェニレン基等が挙げられる。好ましくは、炭素数1~12のリン含有炭化水素基である。

[0055] 前記Zの炭素数1~24のケイ素含有炭化水素基としては、トリメチルシリルエチレン基、1, 2-ビス(トリメチルシリル)エチレン基、1, 2-ビス(トリメチルシロキシ)エチレン基、2, 2-ビス(4-トリメチルシリルフェニル)-1, 3-プロパニレン基、1, 2-ビス(モノメチルシラン)エチレン基等が挙げられる。好ましくは、炭素数1~12のケイ素含有炭化水素基である。

[0056] 一般式(1)の化合物のうち好ましいものは、前記R¹の好ましい例示の基と、前記Zの好ましい例示の基と、R²の好ましい例示の基を組み合わせたものであり、より好ましいものは、R¹の特に好ましい例示の基と、前記Zの好ましい例示の基と、前記R²の特に好ましい例示の基との組み合わせである。また、前記Zのより好ましい基は、2個の酸素原子間を結合する該炭素鎖が2個の炭素原子で構成されている結合性基、特に好ましくは炭素数2のアルキル鎖で結合する結合性基である。

[0057] 上記一般式(1)で表される電子供与性化合物は、エーテル基とカーボネート基を各々1個有するエーテルカーボネート化合物である。該エーテルカーボネート化合物は、配位力の強いカーボネート基のカルボニル酸素原子と、配位力の弱いエーテル基のエーテル酸素原子が、炭素結合性基を介して適当な距離と配位方向に制御されてマグネシウム化合物上のある適当な部位に選択的に配位し、真の活性点となるハロゲン化チタンを良好な位置に担持させる。これにより、活性点を形成するチタン化合物の担持位置にも規制が加わり、結果として立体規則性や高活性を発現するチタン活性点を選択的かつ多量に形成できる。また、エーテル基のエーテル酸素原子は配位力が弱いいため、一旦配位した部位から適度に外れやすいという特徴があり、そのためチ

タン活性点の環境にも適度な自由度が付与されて分子量分布が必要以上に狭くなる効果を防いでいる。これにより、本発明においては、固体触媒成分（１）が、電子供与性化合物として上記一般式（１）で表されるエーテルカーボネート化合物を含有することにより、広くも狭くもない適度な分子量分布を有するオレフィン類重合体が、高収率で得られる。

[0058] 上記一般式（１）で表される化合物をマグネシウム化合物上の特定部位に配位させるためには、エーテル基とカーボネート基の位置関係およびエーテル基とカーボネート基の配位力の強弱が重要である。このため、Z基を上記の更に好ましい基あるいは特に好ましい基とすると、エーテル基とカーボネート基の間の位置関係を好適なものとする点で好ましい。また、上記一般式（１）において、 R^1 および R^2 は、Z基ほどの制限はされず、種々の炭化水素基を採ることができる。すなわち、 R^1 および R^2 は、その基の大きさ（炭素の数）、不飽和結合の有無、ハロゲン基の有無については、カルボニル酸素原子とエーテル酸素原子の配位を阻害するような立体構造を有さないもの、すなわち、本発明の効果に悪影響を及ぼさず、多少の電子的あるいは立体的効果をもたらすものであっても、立体規則性、活性、分子量分布を適性範囲内で制御するために選択されるものであれば、特に限定されない。例えば、 R^1 および R^2 の炭素鎖を構成する炭素原子や水素原子の一部がハロゲン原子と置換し、ハロゲン置換炭化水素基となったような化合物についても、本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分化合物の電子供与性化合物として好適に用いることができる。なお、 R^2 は、酸素原子に結合する基が、 $-CH_2-$ であることが、エーテル酸素の配位のし易さの点で好ましい。

[0059] 一般式（１）で表される成分（A）の、好ましい具体例としては、２-メトキシエチルメチルカーボネート、２-エトキシエチルメチルカーボネート、２-プロポキシエチルメチルカーボネート、２-（２-エトキシエチルオキシ）エチルメチルカーボネート、２-ベンジルオキシエチルメチルカーボネート、（２-メトキシプロピル）メチルカーボネート、２-エトキシプロピルメチルカーボネート、２-メチル（２-メトキシ）ブチルメチルカ

ーボネート、2-メチル(2-エトキシ)ブチルメチルカーボネート、2-メチル(2-メトキシ)ペンチルメチルカーボネート、2-メチル(2-エトキシ)ペンチルメチルカーボネート、1-フェニル(2-メトキシ)プロピルカーボネート、1-フェニル(2-エトキシ)プロピルメチルカーボネート、1-フェニル(2-ベンジルオキシ)プロピルメチルカーボネート、1-フェニル(2-メトキシ)エチルメチルカーボネート、1-フェニル(2-エトキシ)エチルメチルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-メトキシ)エチルメチルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-エトキシ)エチルメチルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-ベンジルオキシ)エチルメチルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-(2-エトキシエチルオキシ))エチルメチルカーボネート、2-メトキシエチル-エチルカーボネート、2-エトキシエチル-エチルカーボネート、1-フェニル(2-メトキシ)エチル-エチルカーボネート、1-フェニル(2-エトキシ)エチル-エチルカーボネート、1-フェニル(2-プロポキシ)エチル-エチルカーボネート、1-フェニル(2-ブトキシ)エチル-エチルカーボネート、1-フェニル(2-イソブチルオキシ)エチル-エチルカーボネート、1-フェニル(2-(2-エトキシエチルオキシ))エチル-エチルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-メトキシ)エチル-エチルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-エトキシ)エチル-エチルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-プロポキシ)エチル-エチルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-ブトキシ)エチル-エチルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-イソブチルオキシ)エチル-エチルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-ベンジルオキシ)エチル-エチルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-(2-エトキシエチルオキシ))エチル-エチルカーボネート、2-メトキシエチルフェニルカーボネート、2-エトキシエチルフェニルカーボネート、2-プロポキシエチルフェニルカーボネート、2-ブトキシエチルフェニルカーボネート、2-イソブチルオキシエチルフェニルカーボネート、

ート、2-ベンジルオキシエチルフェニルカーボネート、2-(2-エトキシエチルオキシ)エチルフェニルカーボネート、2-メトキシエチルp-メチルフェニルカーボネート、2-エトキシエチルp-メチルフェニルカーボネート、2-プロポキシエチルp-メチルフェニルカーボネート、2-ブトキシエチルp-メチルフェニルカーボネート、2-イソブチルオキシエチルp-メチルフェニルカーボネート、2-ベンジルオキシエチルp-メチルフェニルカーボネート、2-(2-エトキシエチルオキシ)エチルp-メチルフェニルカーボネート、2-メトキシエチルo-メチルフェニルカーボネート、2-エトキシエチルo-メチルフェニルカーボネート、2-プロポキシエチルo-メチルフェニルカーボネート、2-ブトキシエチルo-メチルフェニルカーボネート、2-イソブチルオキシエチルo-メチルフェニルカーボネート、2-ベンジルオキシエチルo-メチルフェニルカーボネート、2-(2-エトキシエチルオキシ)エチルo-メチルフェニルカーボネート、2-メトキシエチルo, p-ジメチルフェニルカーボネート、2-エトキシエチルo, p-ジメチルフェニルカーボネート、2-プロポキシエチルo, p-ジメチルフェニルカーボネート、2-ブトキシエチルo, p-ジメチルフェニルカーボネート、2-イソブチルオキシエチルo, p-ジメチルフェニルカーボネート、2-ベンジルオキシエチルo, p-ジメチルフェニルカーボネート、2-(2-エトキシエチルオキシ)エチルo, p-ジメチルフェニルカーボネート、

[0060] 2-メトキシプロピルフェニルカーボネート、2-エトキシプロピルフェニルカーボネート、2-プロポキシプロピルフェニルカーボネート、2-ブトキシプロピルフェニルカーボネート、2-イソブチルオキシプロピルフェニルカーボネート、2-(2-エトキシエチルオキシ)プロピルフェニルカーボネート、2-フェニル(2-メトキシ)エチルフェニルカーボネート、2-フェニル(2-エトキシ)エチルフェニルカーボネート、2-フェニル(2-プロポキシ)エチルフェニルカーボネート、2-フェニル(2-ブトキシ)エチルフェニルカーボネート、2-フェニル(2-イソブチルオキシ)エチルフェニルカーボネート、2-フェニル(2-(2-エトキシエチル

オキシ)) エチルフェニルカーボネート、1-フェニル(2-メトキシ)プロピルフェニルカーボネート、1-フェニル(2-エトキシ)プロピルフェニルカーボネート、1-フェニル(2-プロポキシ)プロピルフェニルカーボネート、1-フェニル(2-イソブチルオキシ)プロピルフェニルカーボネート、1-フェニル(2-メトキシ)エチルフェニルカーボネート、1-フェニル(2-エトキシ)エチルフェニルカーボネート、1-フェニル(2-プロポキシ)エチルフェニルカーボネート、1-フェニル(2-ブトキシ)エチルフェニルカーボネート、1-フェニル(2-イソブチルオキシ)エチルフェニルカーボネート、1-フェニル(2-(2-エトキシエチルオキシ))エチルフェニルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-メトキシ)エチルフェニルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-エトキシ)エチルフェニルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-プロポキシ)エチルフェニルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-ブトキシ)エチルフェニルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-イソブチルオキシ)エチルフェニルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-ベンジルオキシ)エチルフェニルカーボネート、1-メチル-1-フェニル(2-(2-エトキシエチルオキシ))エチルフェニルカーボネート等が例示される。なお、一般式(1)で表わされる化合物は単独または2種類以上組み合わせて用いることもできる。

[0061] 本発明における固体触媒成分(1)中には、前記一般式(1)で示される成分(A)以外の電子供与性化合物(以下、成分(D)とも言う。)が含まれていてもよい。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有機酸エステルなどが挙げられる。上記の中でも、本発明の成分(A)と、コハク酸ジエステル類、シクロアルカンジカルボン酸ジエステル類、シクロアルケンジカルボン酸ジエステル類、マロン酸ジエステル、炭化水素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置換基を有するカルボン酸ジエステル、エステル基とエーテル基を有する化合物、また

はジエーテル化合物から選ばれる成分（D）を併用して調製した固体触媒成分を用いることは、固体触媒成分の重合活性や重合時に得られるオレフィン類重合体の立体規則性を向上し、また、分子量や分子量分布を、所望の程度に制御することができる点から、本発明の好ましい態様の一つである。特に好ましい成分（D）は、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどのマロン酸ジエステル、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、ベンジリデンマロン酸ジエチルなどの炭化水素置換マロン酸ジエステル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチルなど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などのシクロアルカンジカルボン酸ジエステルおよび、9,9-ビス（メトキシメチル）フルオレンなどの1,3-ジエーテルである。なお、このような成分（D）は、2種以上併用することもできる。

[0062] 本発明における固体触媒成分（I）中には、ポリシロキサン（以下、単に「成分（E）」とも言う。）が含まれていてもよい。ポリシロキサンを用いることにより生成ポリマーの立体規則性あるいは結晶性を向上させることができ、さらには生成ポリマーの微粉を低減することが可能となる。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総称され、25℃における粘度が0.02～100 cm²/s（2～10000センチストークス）、より好ましくは0.03～5 cm²/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。

[0063] 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。

[0064] また、本発明における固体触媒成分(1)中のチタン、バナジウム、ハ

ロゲン原子、成分(A)の含有量は特に規定されないが、好ましくは、チタ

ンが0.1~10重量%、好ましくは0.5

~8.0重量%、より好ましくは1.0~8.0重量%であり、バナジウ

ムが10~40重量%、より好ましくは10~30重量%、特に好ましくは

13~25重量%、ハロゲン原子が20~89重量%、より好ましくは30

~85重量%、特に好ましくは40~75重量%、また成分(A)(成分(

1)が電子供与性化合物(D)を含有しない場合)、または成分(A)と電

子供与性化合物(D)の合計量(成分(1)が電子供与性化合物(D)を含

有する場合)が0.5~40重量%、より好ましくは合計1~30重量%、

特に好ましくは合計2~25重量%であり、成分(1)が電子供与性化合物

(D)を含有する場合、成分(A)含有量に対する成分(D)含有量の比は

、成分(A)1モルに対し0.01~50モル、好ましくは0.1~10モ

ル、より好ましくは0.2~5モルである。

[0065] また、本発明における固体触媒成分(I)は、上記成分の他、更に、ケイ素

やリン、アルミニウム等の金属を含む反応試剤を含有するものであってもよ

い。これらの反応試剤としては、S!-O-C結合を有する有機ケイ素化合

物、S!-N-C結合を有する有機ケイ素化合物、P-O結合を有するリン

酸化合物、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアルミニウムクロライ

ド、アルコキシアルミニウムジハライド、トリアルコキシアルミニウム等の

有機アルミニウム化合物、及びアルミニウムトリハライドが挙げられ、好ま

しくは、S!-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、S!-N-C結合を

有する有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物である。このような

反応試剤を含む固体触媒成分(1)は、得られる固体触媒成分の重合活性や

立体規則性が改良できる点で好ましい。

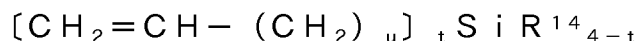
[0066] 上記S!-O-C結合を有する有機ケイ素化合物及びS!-N-C結合を

有する有機ケイ素化合物としては、後述する一般式(3)及び(4)で表わ

される有機ケイ素化合物の例示化合物及び具体的化合物と同様のものが挙げ

られるため、その記載を省略する。また、上記有機アルミニウム化合物は、後述する一般式（２）の有機アルミニウム化合物の具体例と同様のものが挙げられるため、その記載を省略する。これらの反応試剤は、１種又は２種以上含んでいてもよい。

[0067] また、反応試剤を含む固体触媒成分（１）は、更に、一般式（７）；



（７）

（式中、 R^{14} は水素原子または炭素数１～２０のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、ハロゲン原子を示し、同一または異なってもよく、 u は０または１～５の整数であり、 t は１～４の整数である。）で表わされる不飽和アルキル基を有する有機ケイ素化合物を含有するものであってもよい。これにより、得られる固体触媒成分のさらなる重合活性や水素応答性を向上できる。

[0068] 不飽和アルキル基とはビニル基あるいはアルケニル基のことであり、具体的には、ビニル基含有アルキルシラン、ビニル基含有アルコキシシラン、ビニル基含有シクロアルキルシラン、ビニル基含有フェニルシラン、ビニル基含有ハロゲン化シラン、ビニル基含有アルキルハロゲン化シラン、アルケニル基含有ビニルシラン、アルケニル基含有アルキルシラン、アルケニル基含有アルコキシシラン、アルケニル基含有シクロアルキルシラン、アルケニル基含有フェニルシラン、アルケニル基含有ハロゲン化シラン、アルケニル基含有アルキルハロゲン化シランである。なお、ビニル基とは $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 基のことで、アルケニル基とは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_u-$ 基のことである。上記の中でも、ビニルトリアルキルシラン、アリルトリアルキルシラン、ジビニルジアルキルシラン、ジアリルジアルキルシラン、トリビニルアルキルシランおよびトリアリルアルキルシランが好ましく、特に好ましくは、アリルジメチルビニルシラン、ジアリルジメチルシラン、トリアリルメチルシラン、ジ-３-ブテニルシランジメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、アリルトリエチルシランである。なお、上記の不飽和アルキル基を有する有機ケ

イ素化合物は1種あるいは2種以上含んでもよい。

[0069] (オレフィン類重合用固体触媒成分(1)の製造方法の説明)

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分(1)は、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物、必要に応じて前記チタン化合物以外のハロゲン化合物および前記一般式(1)の化合物(A)を、相互に接触させることで調製される。

[0070] 本発明の固体触媒成分の製造方法において使用されるマグネシウム化合物(B)(以下、単に「成分(B)」とも言う。)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い。

[0071] ジアルコキシマグネシウムとしては、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る。また、これらの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なるものでもよい。また、上記のジアルコキシマグネシウムは、一種以上併用することもできる。

[0072] 更に、本発明の固体触媒成分において、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ことが好ましく、その形状は不定形あるいは球状のものを使用し得る。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、重合時に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、重合操作時の生成重合体粉末の取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閉塞等の問題が解消される。

[0073] 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。具体的にその粒子の形状は、長軸径 l と短軸径 w との比 (l/w) が 3 以下であり、好ましくは 1 から 2 であり、より好ましくは 1 から 1.5 である。

[0074] 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 $1 \sim 200 \mu m$ のものが好ましく、 $5 \sim 150 \mu m$ のものがより好ましい。球状のジアルコキシマグネシウムの場合、その平均粒径は $1 \sim 100 \mu m$ が好ましく、 $5 \sim 50 \mu m$ がより好ましく、 $10 \sim 40 \mu m$ がさらに好ましい。また、その粒度については、微粉および粗粉の少ない、粒度分布の狭いものが望ましい。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、 $5 \mu m$ 以下の粒子が 20% 以下であるものが好ましく、10% 以下であるものがより好ましい。一方、 $100 \mu m$ 以上の粒子が 10% 以下であるものが好ましく、5% 以下であるものがより好ましい。

[0075] 更にその粒度分布を $ln(D_{90}/D_{10})$ (ここで、 D_{90} は体積積算粒度分布における積算粒度で 90% の粒径、 D_{10} 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。上記の如き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、同 62-51633 号公報、特開平 3-74341 号公報、同 4-368391 号公報、同 8-73388 号公報などに例示されている。

[0076] 本発明では、マグネシウム化合物 (B) 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も用いることができる。マグネシウム化合物 (B) が固体である場合には、マグネシウム化合物 (B) 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 (B) 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 (B) 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。

[0077] 固体のマグネシウム化合物（B）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。

[0078] 一方、マグネシウム化合物（B）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鎖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が、好ましく用いられる。また、これらは単独で用いても、2種以上混合して使用してもよい。

[0079] 本発明における成分 (I) の調製に用いられるチタン化合物 (C) (以下「成分 (C)」ということがある。) としては、例えば、一般式 (6) ; $Ti(OR^{13})_jX_{4-j}$ (6)

(R^{13} は、炭素数 1～10の炭化水素基であり、 OR^{13} 基が複数存在する場合、複数の R^{13} は同一であっても異なってもよく、 X はハロゲン基であり、 X が複数存在する場合、各 X は同一であっても異なってもよく、 j は 0 または 1～4 の整数である。) で表わされる 4 価のチタン化合物を挙げることができる。

[0080] 前記一般式 (6) で表わされる 4 価のチタン化合物は、アルコキシチタン、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 1 種あるいは 2 種以上である。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- 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- 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、特に好ましくはチタンテトラク

ロライドである。これらのチタン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。さらに、これら一般式(6)で表わされる4価のチタン化合物は、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。

[0081] 本発明の固体触媒成分(1)の調製において、必要に応じて、上記チタン化合物(C)以外のハロゲン化合物を使用してもよい。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られる。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-*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-*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が挙げられる。

[0082] 本発明の固体触媒成分(1)の調製で使用される成分(A)は、本発明の固体触媒成分(1)の成分(A)と同様であり、その説明を省略する。また、本発明の固体触媒成分(1)の調製で必要に応じて使用される上記成分(A)以外の電子供与性化合物(D)は、本発明の固体触媒成分(1)の電子供与性化合物(D)と同様であり、その説明を省略する。また、本発明の固体触媒成分(1)の調製で必要に応じて使用される成分(E)は、本発明の固体触媒成分(1)の成分(E)と同様であり、その説明を省略する。

[0083] 本発明において、好適な固体触媒成分(1)の調製方法としては、例えば、還元性を有しない固体マグネシウム化合物、成分(A)およびハロゲン化チタンを共粉碎する方法や、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、成分(A)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、ジアルコキシマグネシウム、成分(A)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、還元性を有するマグネシウム化合物、成分(A)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などが挙げられる。

[0084] 以下に、オレフィン類重合用固体触媒成分（I）の具体的な調製方法を例示する。なお、以下の（1）～（16）の方法において、成分（A）に加え、成分（A）以外の電子供与性化合物（D）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。

[0085] （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、次いで成分（A）を接触反応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。なおこの際、成分（I）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で予備的な重合処理を行なうこともできる。

（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、ハロゲン化チタン及び成分（A）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オレフィン類重合用固体触媒成分（I）を調製する方法。

（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、該固体生成物に成分（A）及びハロゲン化チタンを接触反応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。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、オレフィン類重合用固体触媒成分（I）を調製することもできる。

（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

チタン及び成分（Ａ）を接触反応させた後、更に四塩化チタンを接触させてオレフィン類重合用固体触媒成分（Ｉ）を得る方法。

（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、該固体物に成分（Ａ）を接触させ、更にハロゲン化チタンと反応させてオレフィン類重合用固体触媒成分（Ｉ）を得る方法。

（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、該固体生成物に成分（Ａ）を接触させ、更に四塩化チタンと反応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。

（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、成分（Ａ）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オレフィン類重合用固体触媒成分（Ｉ）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。

（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、ハロゲン化チタン及び成分（Ａ）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・反応させてオレフィン類重合用固体触媒成分（Ｉ）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。

（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、ハロゲン化チタン及び成分（Ａ）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オレフィン類重合用固体触媒成分（１）を調製する方法。

（１０）ジアルコキシマグネシウム及び成分（Ａ）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オレフィン類重合用固体触媒成分（１）を得る方法。

（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、ハロゲン化チタン及び成分（Ａ）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オレフィン類重合用固体触媒成分（１）を調製する方法。

（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、成分（Ａ）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（１）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オレフィン類重合用固体触媒成分（１）を調製する方法。

（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及び成分（Ａ）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、オレフィン類重合用固体触媒成分（１）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。

（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

素溶解中に懸濁させた後、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、該固体生成物に成分（A）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解媒で洗浄した後、炭化水素溶解媒の存在下、再度ハロゲン化チタンを接触させることによりオリフィン類重合用固体触媒成分（1）を得る方法。

（15）ジアルコキシマグネシウム、チタン化合物及び成分（A）を炭化水素溶解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、次の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オリフィン類重合用固体触媒成分（1）を得る方法。

（16）ジアルコキシマグネシウムと成分（A）を炭化水素溶解媒に懸濁させた後、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解媒で洗浄した後、炭化水素溶解媒の存在下、再度ハロゲン化チタンと接触させてオリフィン類重合用固体触媒成分（1）を調製する方法。なおこの際、該固体成分を、炭化水素溶解媒の存在下又は不存在下で加熱処理してもよい。

[0086] なお、オリ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、これら（1）～（16）の方法において、洗浄後の上記固体触媒成分（1）に、新たにハロゲン化チタンおよび炭化水素溶解媒を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解媒で洗浄する操作を1～10回繰り返し返してもよい。

[0087] 本発明における成分（1）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（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リ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。最も好ましい調製方法は、ジアルコキシマグネシウムおよび成分（A）を、直鎖状炭化水素または分岐鎖状脂

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オレフィン類重合用固体触媒成分（１）を得る方法である。

[0088] また、固体触媒成分の重合活性や水素応答性の改良の観点から、上記の方法で得られた固体触媒成分（１）を、上記 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する有機ケイ素化合物、 $\text{Si}-\text{N}-\text{C}$ 結合を有する有機ケイ素化合物、及び必要に応じて上記有機アルミニウム化合物、更に必要に応じて上記一般式（７）で表される有機ケイ素化合物と接触させることも、本発明の好ましい態様の一つである。これら化合物の接触方法は、炭化水素溶媒の存在下で行なう。また、各成分を接触させた後、不要な成分を除去するために炭化水素溶媒で十分に洗浄する。また、これら化合物の接触は繰り返し行なってもよい。各成分を接触させる時の温度は、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。接触時間は１分～１０時間、好ましくは１０分～５時間、特に好ましくは３０分～２時間である。各成分を接触させる際の使用量比は、効果に悪影響を及ぼさない限り任意であり、特に限定されるものではない。通常、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する有機ケイ素化合物、 $\text{Si}-\text{N}-\text{C}$ 結合を有する有機ケイ素化合物、及び上記一般式（７）で表される有機ケイ素化合物成分は、固体触媒成分（１）中のチタン原子１モルあたり、 $0.2\sim 20$ モル、好ましくは $0.5\sim 10$ モルの範囲、特に好ましくは $1\sim 5$ の範囲で、有機アルミニウム化合物は、固体触媒成分（１）中のチタン原子１モルあたり、 $0.5\sim 50$ モル、好ましくは $1\sim 20$ モル、特に好ましくは $1.5\sim 10$ モルの範囲で用いられる。

[0089] 得られた固体触媒成分（１）は、該固体成分に対する重量比で $1/3$ 以下、好ましくは $1/20\sim 1/6$ 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することが好ましい。

[0090] 前記固体触媒成分（１）を調製する際の各成分の使用量比は、調製法によ

り異なるため一概には規定できないが、例えばマグネシウム化合物（B）1モル当たり、4価のチタンハロゲン化合物（C）が0.5～100モル、好ましくは0.5～50モル、より好ましくは1～10モルであり、成分（A）（成分（I）が電子供与性化合物（D）を含有しない場合）、または成分（A）と電子供与性化合物（D）の合計量（成分（I）が電子供与性化合物（D）を含有する場合）が0.01～10モル、好ましくは0.01～1モル、より好ましくは0.02～0.6モルであり、溶媒が0.001～500モル、好ましくは0.001～100モル、より好ましくは0.005～10モルであり、ポリシロキサン（E）が0.01～100g、好ましくは0.05～80g、より好ましくは1～50gである。

[0091]（オレフィン類重合用触媒の説明）

本発明のオレフィン類重合用触媒は、（I）固体触媒成分、（II）有機アルミニウム化合物（以下、単に「成分（F）」ということがある。）および（III）外部電子供与性化合物（以下、単に「成分（G）」ということがある。）を接触させることでオレフィン重合用触媒を形成し、該触媒の存在下にオレフィン類の重合もしくは共重合を行うことができる。なお、固体触媒成分（I）が、上記Si—O—C結合を有する有機ケイ素化合物、Si—N—C結合を有する有機ケイ素化合物又は上記有機アルミニウム化合物（反応試剤）を含む場合、あるいは反応試剤を含む固体触媒成分が、更に一般式（7）で表される有機ケイ素化合物を含む場合、成分（G）の使用を省略することができる。成分（G）を使用せずとも、固体触媒成分と、有機アルミニウムで形成される触媒が、重合活性や水素応答性に優れた性能を示すからである。

[0092]（II）有機アルミニウム化合物としては、前記一般式（2）で表される化合物であれば、特に制限されないが、R³としては、エチル基、イソブチル基が好ましく、Qとしては、水素原子、塩素原子、臭素原子、エトキシ基、フェノキシ基が好ましく、pは、2、2.5又は3が好ましく、3であることが特に好ましい。

[0093] このような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-*i*-s-o-プロピルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム、トリ-*i*-s-o-ブチルアルミニウムなど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など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などが挙げられ、中でもジエチルアルミニウムクロライドなどのハロゲン化アルキルアルミニウム、またはトリエチルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムが好ましく用いられ、特に好ましくは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である。これらのアルミニウム化合物は、1種あるいは2種以上が使用できる。

[0094] 本発明のオレフィン類重合用触媒を形成する際に用いられる(111)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、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、*i*-s-o-シアネート類、有機ケイ素化合物、中でもS*i*-O-C結合を有する有機ケイ素化合物またはS*i*-N-C結合を有するアミノシラン化合物等が挙げられる。なお、外部電子供与性化合物として本発明のエーテルカーボネート化合物(A)を使用することも可能である。

[0095] 上記のなかでも、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、ジエーテル類、S*i*-O-C結合を含む有機ケイ素化合物、S*i*-N-C結合を含むアミノシラン化合物が好ましく、S*i*-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、S*i*-N-C結合を有するアミノシラン化合物、2位に置換基を有する1,3-ジエーテル類が、特に好ましい。

[0096] 上記(111)の外部電子供与性化合物のうち、S*i*-O-C結合を有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式(3)； $R^4_q Si(O R^5)_{4-q}$

(3)

(式中、 R^4 は炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基のいずれかで、同一または異なってもよい。 R^5 は炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基を示し、同一または異なってもよい。 q は $0 \leq q \leq 3$ の整数である。)で表わされるアルコキシシラン化合物が挙げられる。

[0097] 上記(111)の外部電子供与性化合物のうち、 $Si-N-C$ 結合を有するアミノシラン化合物としては、下記一般式(4)； $(R^6R^7N)_sSiR^8_4$ (4)

(式中、 R^6 と R^7 は水素原子、炭素数1～20の直鎖または炭素数3～20の分岐状アルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、アリール基であり、 R^6 と R^7 は同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。 R^8 は炭素数1～20の直鎖または炭素数3～20の分岐状アルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数1～20の直鎖または分岐状アルコキシ基、ビニルオキシ基、アリロキシ基、炭素数3～20のシクロアルキル基、アリール基、アリールオキシ基、およびそれらの誘導体を示し、 R^8 が複数ある場合、複数の R^8 は同一でも異なってもよい。 s は1から3の整数である。)で表わされるアミノシラン化合物が挙げられる。

[0098] このような有機ケイ素化合物の例示化合物としては、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、ジエチルアミノトリエトキシシラン等が好ましく用いられる。

[0099] また、2位に置換基を有する1, 3-ジエーテル類としては、下記一般式（5）；



（式中、 R^{10} および R^{11} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアル

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あるいはシクロアルケニル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基あるいはハロゲン置換芳香族炭化水素基、置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基、炭素数1～12のアルキルアミノ基または炭素数2～12のジアルキルアミノ基を示し、同一または異なっているとしてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。R⁹およびR¹²は炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基あるいはハロゲン置換芳香族炭化水素基または置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示し、同一または異なっているとしてもよい。)で表されるジエーテル化合物から選択される。

[0100] 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、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン等が挙げられ、中でも、2-イソプロピル-2イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン等が好ましく用いられ、これらの化合物を少なくとも1種または2種以上を用いることができる。

[0101] (オレフィン類の重合方法)

本発明においては、前記オレフィン類重合触媒の存在下に、オレフィン類の重合もしくは共重合を行なう。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が挙げられ、これらのオレフィン類は1種あるいは2種以上併用することができ、中でもエチレン、プロピレンおよび1-ブテンが好適に用いられる。特に好ましいものはプロピレンである。

- [0102] プロピレンの重合を行う場合、他のオレフィン類との共重合を行なうこともできる。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－１－ペンテン、ビニルシクロヘキサン等であり、これらのオレフィン類は１種あるいは２種以上併用することができる。とりわけ、エチレンおよび１－ブテンが好適に用いられる。
- [0103] 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、通常有機アルミニウム化合物（Ｆ）は固体触媒成分（Ｉ）中のチタン原子１モル当たり、１～２０００モル、好ましくは５０～１０００モルの範囲で用いられる。外部電子供与性化合物（Ｇ）は、成分（Ｆ）１モル当たり、０．００２～１０モル、好ましくは０．０１～２モル、特に好ましくは０．０１～０．５モルの範囲で用いられる。
- [0104] 各成分の接触順序は任意であるが、重合系内にまず有機アルミニウム化合物（Ｆ）を装入し、次いで成分（Ｉ）を接触させることが望ましい。本発明におけるオレフィンの重合は、有機溶媒の存在下でも不存在下でも行なうことができ、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、好ましくは１００℃以下であり、重合圧力は１０ＭＰa以下、好ましくは５ＭＰa以下である。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１段で行なってもよいし、２段以上で行なってもよい。
- [0105] 更に、本発明においてオレフィン類重合用固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、および外部電子供与性化合物を含有する触媒を用いてオレフィンを重合するにあたり（本重合ともいう。）、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なうことが望ましい。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る。
- [0106] 予備重合を行なうに際して、各成分およびモノマー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まず成分（F）を装入し、次いで固体触媒成分（I）を接触させた後、プロピレン等のオレフィン、またはプロピレンと1種あるいは2種以上の他のオレフィン類の混合物を接触させる。

[0107] なお、成分（G）を組み合わせる予備重合を行なう場合は、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まず成分（F）を装入し、次いで（G）を接触させ、更に固体触媒成分（I）を接触させた後、プロピレン等のオレフィン、またはプロピレンと1種あるいは2種以上の他のオレフィン類の混合物を接触させる方法が望ましい。

[0108] プロピレンブロック共重合体を製造する場合は、2段階以上の多段重合により行い、通常第1段目で重合用触媒の存在下にプロピレンを重合し、第2段目でエチレン及びプロピレンを共重合することにより得られる。第2段目あるいはこれ以降の重合時にプロピレン以外の α -オレフィンを共存あるいは単独で重合させることも可能である。 α -オレフィンの例としては、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-オクテン等が挙げられる。具体的には、第1段目でポリプロピレン部の割合が20～80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、次いで第2段目において、エチレンおよびプロピレンあるいは他の α -オレフィンを導入し、エチレン-プロピレンゴム（EPR）などのゴム部割合が20～80重量%になるように重合する。第1段目及び第2段目における重合温度は共に、200℃以下、好ましくは100℃以下であり、重合圧力は10MPa以下、好ましくは5MPa以下である。また、各重合段階での重合時間あるいは連続重合の場合、滞留時間は通常1分～5時間である。

[0109] 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が挙げられる。好ましい重合方法としては、バルク重合法、気相重合法である。

[0110] 上記一般式（1）で表されるエーテルカーボネート化合物は、配位力の強

いカーボネート基のカルボニル酸素原子と、配位力の弱いエーテル基のエーテル酸素原子が、立体障害を有する炭素を介して適当な距離と配位の方に制御されてマグネシウム化合物上のある適当な部位に選択的に配位すると推定される。また、その効果で活性点を形成するチタン化合物の担持位置にも規制が加わり、結果として立体規則性や高活性を発現するチタン活性点を選択的かつ多量に形成できることとなる。また、エーテル基のエーテル酸素原子は配位力が弱いため、一旦配位した部位から適度に外れやすいという特徴があり、そのためチタン活性点の環境にも適度な自由度が付与されて分子量分布が必要以上に狭くなる効果を防いでいると考えられる。そのため、本発明においては、電子供与性化合物として、固体触媒成分（I）が、上記一般式（1）で表されるエーテルカーボネート化合物を含有することにより、広くも狭くもない適当な分子量分布を有するオレフィン類重合体が、高収率で得られる。

実施例

[0111] 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。

[0112] （製造例1）

<2-エトキシエチル-1-フェニルカーボネートの合成>

クロロ蟻酸フェニル50gと2-エトキシエタノール33mlをジクロロメタン300mlに溶解させ、氷水にて0度に冷却した後、トリエチルアミン48mlを30分かけて滴下した。滴下終了後1時間かけてゆっくり室温まで昇温し、その後12時間反応させた。反応終了後、該反応物をカラム分離および蒸留により精製した結果、21gの反応生成物を得た。

[0113] $^1\text{H-NMR}$ による分析を行った結果、それぞれ $^1\text{H-NMR}$ ケミカルシフト値が、1.25(t, 3H), 3.58(q, 2H), 3.73(m, 2H), 4.40(t, 2H), 7.17~7.41(m, 5H)であったことから、得られた生成物は2-エトキシエチルフェニルカーボネートであることが確認された。なお、GCによる測定を行なった所、得られた2-エトキシエチル

[0114] (製造例 2)

１－フェニルカルボネートの純度は、96.9%であった。

<２－ベンジルオキシエチル－１－フェニルカルボネートの合成>

クロロ蟻酸フェニル５０ｇと２－ベンジルオキシエタノール５１.９ｇをジクロロメタン３００ｍｌに溶解させ、氷水にて０度に冷却した後、トリエチルアミン４８ｍｌを３０分かけて滴下した。滴下終了後１時間かけてゆっくり室温まで昇温し、その後１２時間反応させた。反応終了後、該反応物をラム分離および蒸留により精製した結果、２８ｇの反応生成物を得た。

[0115] １Ｈ－ＮＭＲによる分析を行った結果、それぞれ１Ｈ－ＮＭＲケミカルシフト値が、3.73 (m, 2H), 4.40~4.50 (m, 4H), 7.17~7.48 (m, 10H)であったことから、得られた生成物は２－ベンジルオキシエチル－１－フェニルカルボネートであることが確認された。なお、GCによる測定を行った所、得られた２－ベンジルオキシエチル－１－フェニルカルボネートの純度は、97.5%であった。

[0116] (製造例 3)

<２－エトキシエチル－１－メチルカルボネートの合成>

ジメチルカルボネート７００ｇと炭酸カリウム２３０ｇの混合液に２－エトキシエタノール１００ｇを窒素下、２５℃で滴下した。添加後、１６時間攪拌し、ろ過によりろ液を回収し、濃縮後、減圧蒸留により精製した結果、７４ｇの反応生成物を得た。

[0117] １Ｈ－ＮＭＲによる分析を行った結果、それぞれ１Ｈ－ＮＭＲケミカルシフト値が、1.16 (t, 3H), 3.49 (q, 2H), 3.60~3.63 (m, 2H), 3.74 (s, 3H), 4.22~4.27 (m, 2H)であったことから、得られた生成物は２－エトキシエチル－１－メチルカルボネートであることが確認された。なお、GCによる測定を行ったところ、得られた２－エトキシエチル－１－メチルカルボネートの純度は、99.0%であった。

[0118] (製造例 4)

<2-エトキシエチル-1-メチルカーボネートの合成>

ジメチルカーボネート830gと炭酸カリウム270gの混合液に2-エトキシエタノール100gを窒素下、25℃で滴下した。添加後、16時間攪拌し、ろ過によりろ液を回収し、濃縮後、減圧蒸留により精製した結果、61gの反応生成物を得た。

[0119] ¹H-NMRによる分析を行った結果、それぞれ¹H-NMRケミカルシフト値が、3.34 (s, 3H), 3.55~3.60 (m, 2H), 3.74 (s, 3H), 4.22~4.26 (m, 2H)であったことから、得られた生成物は2-エトキシエチル-1-メチルカーボネートであることが確認された。なお、GCによる測定を行った所、得られた2-エトキシエチル-1-メチルカーボネートの純度は、99.0%であった。

[0120] (製造例5)

<2-エトキシエチル-1- (p-メチルフェニル) カ-ボネートの合成>
2-エトキシエタノール29gとジクロロメタン1000mlとの溶液にピリジン62.7gを0℃で加えた。さらに、p-トルイルクロロ酢酸45gを0℃で滴下した。反応溶液は、20℃で16時間攪拌後、水で反応を停止し、ジクロロメタンで有機層を抽出した。抽出液は、塩水および炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、濃縮後、減圧蒸留により精製した結果、41gの反応生成物を得た。

[0121] ¹H-NMRによる分析を行った結果、それぞれ¹H-NMRケミカルシフト値が、1.27 (t, 3H), 2.37 (s, 3H), 3.60 (q, 2H), 3.72~3.76 (m, 2H), 4.38~4.43 (m, 2H), 7.06~7.10 (m, 2H), 7.19 (d, 2H)であったことから、得られた生成物は2-エトキシエチル-1- (p-メチルフェニル) カ-ボネートであることが確認された。なお、GCによる測定を行った所、得られた2-エトキシエチル-1- (p-メチルフェニル) カ-ボネートの純度は、98%であった。

[0122] (実施例1)

＜固体触媒成分（A）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）を分取し、トルエン55mlを加えて懸濁状態とし、次いで該懸濁液に四塩化チタン30ml、2-エトキシエチル-1-フェニルカーボネート15.3ミリモル（3.21g）を加え、さらに昇温して90℃とした。その後、90℃の温度を保持した状態で90分反応させた。反応終了後、上澄みを抜き出しTiCl₄を20ml追加し、さらに100℃で2時間反応させた。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。ついで40℃のn-ヘプタン75mlで6回洗浄して固体触媒成分（A）を得た。固液分離後、固体触媒成分中のチタン含有量を測定したところ3.2重量%であった。

[0123] ＜重合触媒の形成および重合評価＞

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、ジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPDMS）0.13ミリモルおよび前記固体触媒成分（A）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。この時の固体触媒成分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）、生成重合体のメルトフローレイトの値を（MFR）、および生成重合体の分子量分布を表1に示した。

[0124] ＜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。

$$\text{重合活性 (g-p p / g-触媒)} = \text{重合体の質量 (g)} / \text{固体触媒成分の質量 (g)}$$

[0125] ＜重合体のキシレン可溶分（XS）の測定＞

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、その重量を重合体(ポリプロピレン)に対する相対値(重量%)で求めた。

[0126] <重合体の溶解流れ性(MFR)>

重合体の溶解流れ性を示すマルチフローレート(MFR)は、ASTM D 1238、JIS K 7210に準じて測定した。

[0127] (重合体の分子量分布測定)

重合体の分子量分布は、ゲルパーミエシヨクログラフィ(GPC)(Waters社製 Alliance GPC/V2000)にて以下の条件で測定して求めた重量平均分子量 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：オージクロロベンゼン(ODCB)
測定温度：140℃
カラム：昭和電工社製 ST-806×3本、HT-803×1本
サンプリング濃度：1mg/mL-ODCB(10mg/10mL-ODCB)
DCB)

注入量：0.5mL
流量：1.0mL/min

[0128] (実施例2)

ジクロロベンチルジメトキシラン(DCPDMS)0.13ミリモルに代えて、ジイソプロピルジメトキシラン(DIPDMS)0.13ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成および重合評価を行なった。重合結果を表1に示した。

[0129] 比較例1

[固体触媒成分(B)の合成]

2-エトキシエチル-1-フェニルカーボネート 15.3ミリモルに代えて、市販の2-エトキシエチルベンゾエート 15.3ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様にして、固体触媒成分(B)を調製した。

[0130] [重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分(A)に代えて、固体触媒成分(B)を用いた以外は、実施例1と同様にして、重合触媒の形成および重合評価を行なった。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は3.5重量%であった。重合結果を表1に示した。

[0131] 比較例2

ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPS)に代えて、ジイソペンチルジメトキシシラン(DIPS)を用いた以外は、比較例1と同様にして重合触媒の形成および重合評価を行なった。重合結果を表1に示した。

[0132] (実施例3)

[固体触媒成分(C)の合成]

2-エトキシエチル-1-フェニルカーボネートに代えて、製造例2において得られた2-ベンジルオキシエチル-1-フェニルカーボネートを同モル用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分(C)を調製した。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分(A)に代えて、固体触媒成分(C)を用いた以外は、実施例1と同様にして、重合触媒の形成および重合を行なった。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は2.9重量%であった。重合結果を表1に示した。

[0133] (実施例4)

[重合用触媒の形成及び重合]

ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPS) 0.13ミリモルに代えて、ジイソプロピルジメトキシシラン(DIPS) 0.13ミリモルを用いた以外は、実施例3と同様にして重合触媒の形成および重合評価を

行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0134] (実施例 5)

[固体触媒成分 (D) の調製]

十分に窒素で置換した 500 ml 丸底フラスコに、精製した n-ヘプタン 120 ml を導入した。更に、無水塩化マグネシウム 15 g、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{n}-\text{Bs})_4$ を 106 ml 添加して、90℃で 1.5 時間反応させ均一な溶解液とした。次いで均一な溶解液を 40℃に冷却した。40℃に保持したままメチルヒドロジェンポリシロキサン (20 センチストークスのもの) を 24 ml 添加し、5 時間析出反応を行った。析出した固体生成物を精製した n-ヘプタンで十分に洗浄した。次いで、窒素で十分に置換した攪拌装置を備えた容量 500 ml 丸底フラスコに、析出した固体生成物を 40 g 導入し、更に精製した n-ヘプタンを導入して、固体生成物の濃度が 200 mg/ml となる様にした。ここに、 SiCl_4 を 12 ml 添加して、90℃で 3 時間反応を行った。反応生成物を精製した n-ヘプタンで十分に洗浄し、反応生成物の濃度が 100 mg/ml となる様に精製した n-ヘプタンを導入した。

[0135] 次いで、製造例 1 で得られた 2-エトキシエチルー 1-フェニルカーボネート 10 ミリモル添加し、70℃で 1 時間反応を行った。反応生成物を精製した n-ヘプタンで十分に洗浄し、精製した n-ヘプタンを 100 ml 導入した。ついで、 TiCl_4 を 20 ml 加えた後、95℃で 3 時間反応した。反応終了後、上澄みを抜き出し、さらに TiCl_4 を 20 ml 追加し、100℃で 2 時間反応した。反応生成物を精製した n-ヘプタンで十分に洗浄した。得られた固体生成物を減圧乾燥して粉末状の固体触媒成分 (D) を得た。得られた固体触媒成分 (D) 中のチタン含有量は 3.4 重量%であった。

[0136] [重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (D) を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、重合触媒の形成および重合を行なった。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 2.9 重量%であった。重合結果を表 1 に示した。

[0137] 比較例 3

[固体触媒成分 (E) の調製]

2-エトキシエチル-1-フエニルカーボネート 1.0 ミリモルに代えて、2-エトキシエチルベンゾエート 1.0 ミリモルを用いた以外は実施例 5 と同様にして固体触媒成分 (E) を調製した。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (E) を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、重合触媒の形成および重合を行なった。得られた固体触媒成分のチタン含有量は 3.7 重量%であった。重合結果を表 1 に示した。

[0138] (実施例 6)

[固体触媒成分 (F) の調製]

2-エトキシエチル-1-フエニルカーボネートに代えて、製造例 3 において得られた 2-エトキシエチル-1-メチルカーボネートを同モル用いた以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分 (F) を調製した。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (F) を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、重合触媒の形成および重合を行なった。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 1.7 重量%であった。重合結果を表 2 に示した。

[0139] (実施例 7)

[固体触媒成分 (G) の調製]

2-エトキシエチル-1-フエニルカーボネートに代えて、製造例 4 において得られた 2-メトキシエチル-1-メチルカーボネートを同モル用いた以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分 (G) を調製した。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (G) を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、重合触媒の形成および重合を行なった。得られ

た固体触媒成分中のチタン含有量は1.5重量%であった。重合結果を表2に示した。

[0140] (実施例8)

[固体触媒成分(H)の調製]

2-エトキシエチル-1-フェニルカーボネートに代えて、製造例5において得られた2-エトキシエチル-1-(p-メチルフェニル)カーボネートを同モル用いた以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分(H)を調製した。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分(A)に代えて、固体触媒成分(H)を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、重合触媒の形成および重合を行なった。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は2.7重量%であった。重合結果を表2に示した。

[0141] (実施例9)

[固体触媒成分(1)の調製]

攪拌装置を備え、窒素ガスで充分に置換された内容積200mlのフラスコに、実施例1で得られた固体触媒成分5.6gおよびヘプタン70mlを装入して懸濁液を形成し、30℃に加温した。そこに攪拌下、ジビニルジメチルシラン6mmol、トリエチルアルミニウム18mmolおよびジシクロペンチルジメトキシシラン6mmolを順次添加し、ヘプタン15mlを導入し、30℃で2時間反応を行った。反応終了後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、フラスコ内の固体成分を30℃のヘプタン150mlで3回洗浄し、固体触媒成分(1)を得た。この固体触媒成分を分析したところ、チタンが2.0重量%であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分(A)に代えて、固体触媒成分(1)を用い、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)0.13mmolの添加を省略した以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成及び重合を行なった。すなわ

ち、重合用触媒は、固体触媒成分(1)とトリエチルアルミニウムから形成されるものである。重合結果を表2に示した。

[0142] (実施例10)

[固体触媒成分(1)の合成]

攪拌装置を備え、窒素ガスで充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、ジイソブチルマクロン酸ジエチル15.3ミリモル(3.8g)を加え、昇温して100℃とした。その後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100mlと2-エトキシエチル-1-フエニルカーボネート有量、ジイソブチルマクロン酸ジエチル含有量および2-エトキシエチル-1-フエニルカーボネート含有量を測定したところ1.7重量%、7.7重量%および4.2重量%であった。

[0143] [重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分(A)に代えて、固体触媒成分(J)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成および重合評価を行なった。重合結果を表2に示した。

[0144] (実施例11)

[固体触媒成分(K)の合成]

攪拌装置を備え、窒素ガスで充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、ベンジリデンマクロン酸ジエチル15.3ミリモルおよび炭酸(2-エトキシエチル)(p-メチルフェニル)2.2ミリモ

ルを加え、昇温して100℃とした。その後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100mlを加えて、100℃に昇温し、15分間攪拌し反応させ、反応後、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75mlで6回洗浄して固体触媒成分(K)を得た。この固体触媒成分(K)の固液を分離して固体分中のチタン含有量、ベンジリジンプロン酸ジエチル含有量および炭酸(2-エトキシエチル)(p-メチルフェニル)含有量を測定したところ2.2重量%、9.2重量%、3.1重量%であった。

[0145] [重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分(A)に代えて、固体触媒成分(K)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成および重合評価を行なった。重合結果を表2に示した。

[0146] [表1]

実施例	内部ブナー種	外部ブナー種	重合活性 (g PP/g cat.)	XS (重量%)	MFR (g/10分)	Mw/Mn
実施例 1	2-エトキシフェニル カーボネート	DCPDMS	43, 500	0.9	2.1	5.2
実施例 2	2-エトキシフェニル カーボネート	DIPDMS	45, 800	1.1	4.2	4.7
比較例 1	2-エトキシフェニル ヘヴィーエート	DCPDMS	28, 700	3.3	8.5	6.3
比較例 2	2-エトキシフェニル ヘヴィーエート	DIPDMS	30, 400	3.5	16	5.5
実施例 3	2-ヘヴィーメチル フェニルカーボネート	DCPDMS	55, 000	0.8	2.5	5.5
実施例 4	2-ヘヴィーメチル フェニルカーボネート	DIPDMS	49, 500	1.0	5.1	4.9
実施例 5	2-エトキシフェニル カーボネート	DCPDMS	38, 500	1.0	2.7	4.7
比較例 3	2-エトキシフェニル ヘヴィーエート	DCPDMS	17, 000	2.8	5.3	5.7

[0147] [表2]

試験例	内部ドナー種	外部ドナー種	重合活性	XS (重量%)	MFR (g/10分)	Mw/Mn
実施例6	2-エトキシエチル-1-メチルカーボネート	DCPDMS	40,700	0.8	1.9	5.6
実施例7	2-エトキシエチル-1-メチルカーボネート	DCPDMS	32,600	0.8	1.8	5.4
実施例8	2-エトキシエチル-1-(p-メチルフェニル)カーボネート	DCPDMS	41,300	1.1	2.1	6.0
実施例9	2-エトキシエチル-1-フェニルカーボネート +DVDMS+TEA+DCPDMS	なし	56,800	2.5	4.0	6.0
実施例10	ジイソブチルマロニ酸ジエチル + 2-エトキシエチル-1-フェニルカーボネート	DCPDMS	53,900	1.4	3.0	5.5
実施例11	2-エトキシエチル-p-メチルフェニルカーボネート + ベンゾリデンマロニ酸ジエチル	DCPDMS	55,500	1.4	2.9	5.4

DVDMS:シクロニルジメチルシラン、TEA:トリエチルアルミニウム

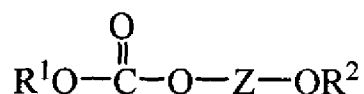
産業上の利用可能性

[0148] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、高い立体規則性を維持しながら、用途に応じた適度な分子量ならびに分子量分布を有するオレフィン類重合体を高い収率で得ることができる。従って、既存の成型機を活用可能な汎用ポリオレフィンを、低コストで提供し得ると共に、高機能性を有するオレフィン類の共重合体の製造においても有用性が期待される。

請求の範囲

[請求項1] チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下記一般式（１）；

[化1]



(1)

（式中、 R^1 および R^2 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、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、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、または炭素数１～２４のケイ素含有炭化水素基を示し、同一でも異なってもよく、但し、該炭素数２～２４の窒素原子含有炭化水素基は、結合末端が $\text{C}=\text{N}$ 基であるもの、該炭素数２～２４の酸素原子含有炭化水素基は、結合末端がカルボニル基であるもの、該炭素数２～２４のリン含有炭化水素基は、結合末端が $\text{C}=\text{P}$ 基であるものをそれぞれ除く。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。）で表される化合物を含有す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、炭素数1～24のリン含有炭化水素基、または炭素数1～24のケイ素含有炭化水素基であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項3]

前記Zは、炭素数2の直鎖状アルキレン基、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、炭素数2～12のリン含有炭化水素基、または炭素数2～12のケイ素含有炭化水素基であり、Zが結合する2つの酸素原子間には炭素鎖で結合され、当該炭素鎖が2個の炭素原子で構成されていることを特徴とする請求項1記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項4] 前記 R¹が、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であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 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。

[請求項5] 前記 R²が、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 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、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 2 ～ 12 の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基、炭素数 3 ～ 12 の分岐ハロゲン置換アルケニル基、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、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、炭素数 2 ～ 12 のリン含有炭化水素基、または炭素数 1 ～ 12 のケイ素含有炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項6] 前記 R²が、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 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 の芳香族炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項7] (1) 請求項 1 ～ 6 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、及び

(11) 下記一般式 (2) ; $R^3 A I Q_{3-r}$

(2)

(式中、 R^3 は炭素数 1 ～ 6 のヒドロカルビル基を示し、複数個ある場合は、同一でも異なってもよく、 Q は水素原子、炭素数 1 ～ 6 のヒドロカルビルオキシ基、あるいはハロゲン原子を示し、 p は $0 < p \leq 3$ の実数である。) で表わされる有機アルミニウム化合物から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

[請求項8] 更に、(111) 外部電子供与性化合物を接触させて得られることを特徴とする請求項 7 に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項9] 前記 (111) 外部電子供与性化合物が、下記一般式 (3) ;

$R^4_q Si (OR^5)_{4-q}$ (3)

(式中、 R^4 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、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あるいはシクロアルケニル基、炭素数 6 ～ 15 の芳香族炭化水素基あるいは置換基を有する芳香族炭化水素基を示し、同一または異なってもよい。 R^5 は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、ビニル基、炭素数 3 ～ 12 のアルケニル基、炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基、または炭素数 6 ～ 1

2の芳香族炭化水素基あるいは置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示し、同一または異なってもよく、 q は $0 \leq q \leq 3$ の整数である。)で表される有機ケイ素化合物および一般式(4) ;



(式中、 R^6 と R^7 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ビニル基、炭素数3～20のアルケニル基、炭素数3～20のシクロアルキル基あるいはシクロアルケニル基または炭素数6～20のアリール基を示し、 R^6 と R^7 は同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。 R^8 は炭素数1～20のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、ビニルオキシ基、炭素数3～20のアルケニルオキシ基、炭素数3～20のシクロアルキル基あるいはシクロアルキルオキシ基、または炭素数6～20のアリール基あるいはアリールオキシ基を示し、 R^1 が複数ある場合、複数の R^8 は同一でも異なってもよい。 s は1から3の整数である。)で表されるアミノシラン化合物から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項8記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項10]

前記(111)外部電子供与性化合物が、フェニルトリメトキシシラン、 n -ブチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 n -ブチルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、 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、ジ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、シクロヘキシルシクロペン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、ジシクロヘキシルビス（エチルアミノ）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、ジエチルアミノトリメトキシシランまたはジエチルアミノトリエトキシシランであることを特徴とする請求項8記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項11] 前記（111）外部電子供与性化合物が、下記一般式（5）；



（式中、 R^{10} および R^{11} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、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あるいはシクロアルケニル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基あるいはハロゲン置換芳香族炭化水素基、置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基、炭素数1～12のアルキルアミノ基または炭素数2～12のジアルキルアミノ基を示し、同一または異なっているとしてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。 R^9 および R^{12} は炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基あるいはハロゲン置換芳香族炭化水素基または置換基を有する炭素数7～12の芳香族炭化水素基を示し、同一または異なっているとしてもよい。）で表される1,3-ジエーテル化合物であることを特徴とする請求項8記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項12] 前記1,3-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、または9,9-ビス（メトキシメチル）フルオレンであることを特徴とする請求項11記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項13] 請求項7～請求項12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なうことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法。