

明 細 書

発明の名称：

オレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法、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の製造方法、オレフィン類重合用触媒の製造方法およびオレフィン類重合体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、オレフィン類重合用触媒を用いてプロピレン等のオレフィン類を重合することが行われており、得られたオレフィン類重合体は、溶融された後、各種の成型機、延伸機等により成形されて、自動車部品、家電部品等の成型品の他、容器やフィルム等種々の用途に利用されている。

[0003] 上記オレフィン類重合用触媒の構成成分として、マグネシウム、チタン、電子供与性化合物およびハロゲン原子を必須成分として含有する固体触媒成分が知られており、上記固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物および有機ケイ素化合物とから成るオレフィン類重合用触媒が数多く提案されている。

[0004] ところで、オレフィン類重合体としては、各種の成型機や延伸機等により成形する際に、より流動性（メルトフローレート（MFR））の高いものが求められるようになっている。

[0005] オレフィン類重合体のMFRは、オレフィン類重合体の分子量に大きく依存し、分子量の低いオレフィン類重合体は、MFRが高い傾向がある。このため、MFRの高いオレフィン類重合体を得るために、重合の際に多量の水素を添加し、得られるオレフィン類重合体を低分子化することが一般的に行われている。

[0006] また、近年、大型家電部品や自動車部品、特にバンパーのような製品にお

いては、オレフィン類重合体として、MFRや立体規則性が高いことに加え、薄肉で高い物理的強度、すなわち優れた剛性を有するものが求められるようになっている。

[0007] このような状況下、本件出願人は、先に、特許文献1（特開2004-107462号公報）において、マグネシウム化合物、4価のチタンハロゲン化合物、マロン酸ジエステル類からなる内部電子供与性化合物およびフタル酸ジエステル類からなる内部電子供与性化合物を接触させて得られる固体触媒成分、有機アルミニウム化合物並びに有機ケイ素化合物より成るオレフィン類重合用触媒を提案し、該重合用触媒を用いたオレフィン類の重合方法を提案した。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004-107462号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1記載のオレフィン類重合用触媒は、従来の重合用触媒と比較して良好な対水素活性を示し、このような固体触媒成分を用いて得られたオレフィン類重合体は、熔融ポリマーの流動性（MFR）が高く、特に射出成形等で大型の成形品を製造する際に有用である。

[0010] しかしながら、本発明者等がさらに検討したところ、異なる2種以上の内部電子供与性化合物を同時に接触、反応させて、所望量の内部電子供与性化合物を固体触媒成分中に含有させるためには、それぞれの添加量を多めに設定する必要がある。このため、余剰の内部電子供与性化合物と4価のチタンハロゲン化合物との錯体が形成され易くなり、オレフィン類重合用触媒の構成成分として用いたときに、重合時の重合活性や得られるオレフィン類重合体の立体規則性が低下し易くなることが判明した。

[0011] また、オレフィン類重合用触媒として、さらに優れた剛性を発揮するオレ

フィン類重合体を製造し得るものが求められるようになっている。

[0012] ところで、射出成形等で大型の成形品を製造する際には、プロピレン等の単一のオレフィンからなるホモ重合体のみならず、プロピレンおよびエチレン等の二種以上の α -オレフィン類の共重合体が必要となる場合がある。

このため、オレフィン類重合用固体触媒成分やオレフィン類重合用触媒としては、プロピレン等の単一のオレフィン類を重合する場合に、重合活性を長時間持続可能であるとともに、各種オレフィン類を共重合および多段重合する場合においても重合活性を長時間持続可能な、重合活性持続性に優れるものが求められるようになっている。

[0013] しかしながら、従来公知の触媒を用いて、例えばプロピレンと他の α -オレフィン類との共重合を多段重合プロセスで行った場合、一段目のプロピレン重合段階（ホモ重合段階）で立体特異性の高い重合体を生成させると、二段目以降の共重合段階において重合活性が著しく低下するという技術課題が存在することが判明した。

[0014] このような状況下、本件発明は、オレフィン類の単独重合または共重合を行う場合に、オレフィン類の重合活性および重合時の対水素活性に優れるとともに、MFRや立体規則性が高く優れた剛性を有するオレフィン類重合体を高い重合活性持続性の下で製造し得る新規なオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法を提供するとともに、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

[0015] かかる実情において、本発明者等が鋭意検討を行った結果、マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および一種以上の第一の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させた後、洗浄する第一の工程を施し、得られた生成物に対し、一種以上の第二の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる第二の工程を施し、その後、得られた生成物に対し、四価のチタンハロゲン化合物と、第三の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる第三の工程を施すことによってオレフィン類重合用固体触媒成分を製造し、該固体

触媒成分を用いてオレフィン類重合用固体触媒を作製し、オレフィン類を反応させることにより、上記目的を達成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。

[0016] すなわち、本発明は、

(1) マグネシウム化合物と、四価のチタンハロゲン化合物と、一種以上の第一の内部電子供与性化合物とを接触させ、反応させた後、洗浄する第一の工程を施し、得られた生成物に対し、

一種以上の第二の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる第二の工程を施し、その後、得られた生成物に対し、

四価のチタンハロゲン化合物と、一種以上の第三の内部電子供与性化合物とを接触させ、反応させる第三の工程を施すことを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法、

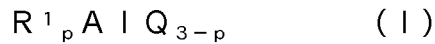
(2) 前記マグネシウム化合物に対する前記第二の内部電子供与性化合物の接触量が、前記第二の内部電子供与性化合物のモル量／前記マグネシウム化合物のモル量で表わされる比で0.001～10である上記(1)に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法、

(3) 前記マグネシウム化合物に対する前記第三の内部電子供与性化合物の接触量が、前記第三の内部電子供与性化合物のモル量／前記マグネシウム化合物のモル量で表わされる比で0.001～10である上記(1)または(2)に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法、

(4) 前記第一の内部電子供与性化合物、第二の内部電子供与性化合物および第三の内部電子供与性化合物を、第一の内部電子供与性化合物のモル量>第二の内部電子供与性化合物のモル量 $\geq$ 第三の内部電子供与性化合物のモル量の関係を満たすように接触させる上記(1)～(3)の何れかに記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法、

(5) 前記第二の内部電子供与性化合物を、四価のチタンハロゲン化合物の含有割合が0～5質量%に制御された不活性有機溶媒中で接触させる上記(1)～(4)の何れかに記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法

、
 (6) 上記 (1) ~ (5) の何れかに記載の製造方法により得られるオレフィン類重合用固体触媒成分、下記一般式 (I)

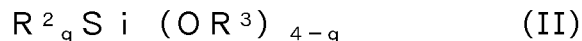


(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 Q は水素原子またはハロゲン原子であり、 p は $0 < p \leq 3$ の実数である。)

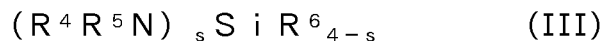
で表される有機アルミニウム化合物、および外部電子供与性化合物を接触させてなること

を特徴とするオレフィン類重合用触媒、

(7) 外部電子供与性化合物が、下記一般式 (II)



(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基またはアラルキル基であり、同一または異なってもよい。 R^3 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、アリル基またはアラルキル基であり、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。) および下記一般式 (III)



(式中、 R^4 と R^5 は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または炭素数 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、同一でも異なってもよく、また R^4 と R^5 が互いに結合して環を形成してもよい。 R^6 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または炭素数 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 の直鎖状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、アリール基またはアリールオキシ基であり、 R^6 が複数ある場合、複数の R^6 は同一でも異なってもよい。 s は 1 から 3 の整数である。) から選ばれる一種以上の有機ケイ素化合物である上記 (6) に記載のオレフィン類重合用触媒、

(8) 上記(6)または(7)に記載の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。

本発明は、特に、

(1)' マグネシウム化合物と、四価のチタンハロゲン化合物と、一種以上の第一の内部電子供与性化合物とを接触させ、反応させた後、洗浄する第一の工程を施し、得られた生成物に対し、

一種以上の第二の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる第二の工程を施し、その後、得られた生成物に対し、

四価のチタンハロゲン化合物と、一種以上の第三の内部電子供与性化合物とを接触させ、

反応させる第三の工程を施すことを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法、

(2)' 前記マグネシウム化合物に対する前記第二の内部電子供与性化合物の接触量が、前記第二の内部電子供与性化合物のモル量／前記マグネシウム化合物のモル量で表わされる比で0.001～10である上記(1)'に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法、

(3)' 前記マグネシウム化合物に対する前記第三の内部電子供与性化合物の接触量が、前記第三の内部電子供与性化合物のモル量／前記マグネシウム化合物のモル量で表わされる比で0.001～10である上記(1)'に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法。

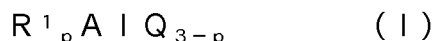
(4)' 前記第一の内部電子供与性化合物、第二の内部電子供与性化合物および第三の内部電子供与性化合物を、第一の内部電子供与性化合物のモル量>第二の内部電子供与性化合物のモル量 $\geq$ 第三の内部電子供与性化合物のモル量の関係を満たすように接触させる上記(1)'に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法、

(5)' 前記第二の内部電子供与性化合物を、四価のチタンハロゲン化合物

の含有割合が0～5質量％に制御された不活性有機溶媒中で接触させる上記

(1)'に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法、

(6)' 上記(1)'～(5)'の何れかに記載の製造方法により得られるオレフィン類重合用固体触媒成分、下記一般式(1)

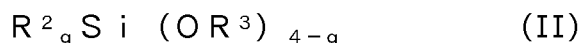


(式中、 R^1 は炭素数1～6のアルキル基であり、 Q は水素原子またはハロゲン原子であり、 p は $0 < p \leq 3$ の実数である。)

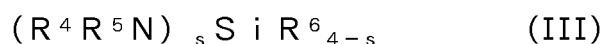
で表される有機アルミニウム化合物、および外部電子供与性化合物を接触させてなること

を特徴とするオレフィン類重合用触媒、

(7)' 外部電子供与性化合物が、下記一般式(II)



(式中、 R^2 は炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基またはアラルキル基であり、同一または異なってもよい。 R^3 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、アリル基またはアラルキル基であり、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。)および下記一般式(III)



(式中、 R^4 と R^5 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状または炭素数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、同一でも異なってもよく、また R^4 と R^5 が互いに結合して環を形成してもよい。 R^6 は炭素数1～20の直鎖状または炭素数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の直鎖状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、アリール基またはアリールオキシ基であり、 R^6 が複数ある場合、複数の R^6 は同一でも異なってもよい。 s は1から3の整数である。)から選ばれる一種以上の有機ケ

イ素化合物である上記（６）’に記載のオレフィン類重合用触媒、
（８）’ 上記（６）’に記載の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、
（９）’ 上記（７）’に記載の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

[0017] 本発明によれば、オレフィン類の単独重合または共重合を行う場合に、オレフィン類の重合活性および重合時の対水素活性に優れるとともに、MFRや立体規則性が高く優れた剛性を有するオレフィン類重合体を高い重合活性持続性の下で製造し得る新規な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とともに、オレフィン類重合用触媒の製造方法およ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

[0018] 先ず、本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法について説明する。

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法は、マグネシウム化合物と、四価のチタンハロゲン化合物と、一種以上の第一の内部電子供与性化合物とを接触させ、反応させた後、洗浄する第一の工程を施し、得られた生成物に対し、

一種以上の第二の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる第二の工程を施し、その後、得られた生成物に対し、

四価のチタンハロゲン化合物と、一種以上の第三の内部電子供与性化合物とを接触させ、反応させる第三の工程を施すことを特徴とするものである。

[0019] [第一の工程]

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、マグネシウム化合物としては、ジアルコキシマグネシウム、ジハロゲン化マグネシウムおよびアルコキシマグネシウムハライド等から選ばれる一種以上を挙げる

ことができる。

[0020] 上記マグネシウム化合物の内、ジアルコキシマグネシウムまたはマグネシウムジハライドが好ましく、具体的には、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、エトキシメトキシマグネシウム、エトキシプロポキシマグネシウム、ブトキシエトキシマグネシウム、マグネシウムジクロライド、マグネシウムジブROMAID、マグネシウムジイオDAID等が挙げられ、ジエトキシマグネシウムおよびマグネシウムジクロライドが特に好ましい。

[0021] 上記マグネシウム化合物のうち、ジアルコキシマグネシウムは、金属マグネシウムを、ハロゲンあるいはハロゲン含有金属化合物等の存在下にアルコールと反応させて得たものでもよい。

[0022] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、ジアルコキシマグネシウムは、顆粒状または粉末状であるものが好ましく、その形状は不定形あるいは球状のものを使用し得る。

[0023] ジアルコキシマグネシウムとして球状のものを使用した場合、より良好な粒子形状を有し（より球状で）狭い粒度分布を有する重合体粉末が得られ、重合操作時に生成した重合体粉末の取扱い操作性が向上し、生成した重合体粉末に含まれる微粉に起因する閉塞等の発生を抑制することができる。

[0024] 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を用いることもできる。具体的には、その粒子の円形度が、3以下であるものが好ましく、1～2であることがより好ましく、1～1.5であることがさらに好ましい。

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

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

により算出したときの算術平均値を意味し、粒子の形状が真円に近づくほど

、円形度は1に近い値を示す。

[0025] 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D50（体積積算粒度分布における積算粒度で50%の粒径）で1～200 μm であることが好ましく、5～150 μm であることがより好ましい。

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

[0026] また、ジアルコキシマグネシウムの粒度については、微粉及び粗粉の少ない、粒度分布の狭いものであることが好ましい。

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

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

[0027] 上記球状のジアルコキシマグネシウムの製造方法は、例えば特開昭58-41832号公報、特開昭62-51633号公報、特開平3-74341号公報、特開平4-368391号公報、特開平8-73388号公報等に例示されている。

[0028] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、マグネシウム化合物は、反応時に溶液状または懸濁液状であることが好ましく、溶液状または懸濁液状であることにより、反応を好適に進行させることができる。

[0029] 上記マグネシウム化合物が固体である場合には、マグネシウム化合物の可

溶化能を有する溶媒に溶解することにより溶液状のマグネシウム化合物とすることができ、またはマグネシウム化合物の可溶化能を有さない溶媒に懸濁することによりマグネシウム化合物懸濁液とすることができる。

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

[0030] 固体のマグネシウム化合物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から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

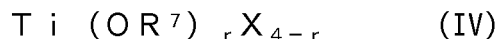
具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、エチレングリコールなどの炭素原子数が1～18のアルコール、トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数が1～18のハロゲン含有アルコール、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、エチルベンジルエーテル、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。

[0031] 一方、固体のマグネシウム化合物に対して可溶化能を有さない媒体としては、マグネシウム化合物を溶解することがない、飽和炭化水素溶媒または不

飽和炭化水素溶媒から選ばれる一種以上が挙げられる。

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、好適である。

[0032] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、第一の工程で使用する四価のチタンハロゲン化合物としては、特に制限されないが、下記一般式 (IV)



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

[0033] チタンハライドとしては、チタンテトラクロライド、チタンテトラブロマイド、チタンテトラアイオダイド等のチタンテトラハライドが挙げられる。

また、アルコキシチタンハライドとしては、メトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、プロポキシチタントリクロライド、 n -ブトキシチタントリクロライド、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジプロポキシチタンジクロライド、ジ- n -ブトキシチタンジクロライド、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリプロポキシチタンクロライド、トリ- n -ブトキシチタンクロライド等が挙げられる。

四価のチタンハロゲン化合物としては、チタンテトラハライドが好ましく

、チタンテトラクロライドがより好ましい。

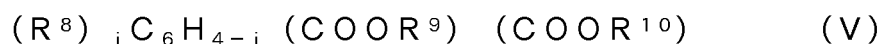
これらのチタン化合物は単独あるいは2種以上併用することもできる。

[0034] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第一の工程において、一種以上の第一の内部電子供与性化合物を使用する。

[0035] 第一の内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む有機化合物であることが好ましく、例えば、アルコール類、フェノール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、酸ハライド類、アルデヒド類、アミン類、アミド類、ニトリル類、イソシアネート類、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合または $\text{Si}-\text{N}-\text{C}$ 結合を含む有機ケイ素化合物等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0036] 第一の内部電子供与性化合物としては、モノエーテル類、ジエーテル類、エーテルカーボネート類等のエーテル化合物や、モノカルボン酸エステル類、ポリカルボン酸エステル類などのエステル類がより好ましく、芳香族ジカルボン酸ジエステル等の芳香族ポリカルボン酸エステル類、脂肪族ポリカルボン酸エステル類、脂環族ポリカルボン酸エステル類、ジエーテル類、およびエーテルカーボネート類から選ばれる一種以上がさらに好ましい。

[0037] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、芳香族ジカルボン酸ジエステルは、下記一般式(V)



(式中、 R^8 は炭素数1～8のアルキル基またはハロゲン原子を示し、 R^9 および R^{10} は炭素数1～12のアルキル基であり、同一であっても異なってもよく、また、置換基 R^8 の数 j は0、1または2であり、 j が2のとき、各 R^8 は同一であっても異なってもよい。)

で表される化合物を挙げることができる。

[0038] 一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルにおいて、 R^8 は、ハロゲン原子または炭素数1～8のアルキル基である。

[0039] R^8 がハロゲン原子である場合、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子から選ばれる一種以上の原子が挙げられる。

- [0040] R^8 が炭素数1～8のアルキル基である場合、炭素数1～8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、2,2-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルペンチル基、イソオクチル基、2,2-ジメチルヘキシル基から選ばれる一種以上が挙げられる。
- [0041] R^8 としては、メチル基、臭素原子、フッ素原子が好ましく、メチル基、臭素原子がより好ましい。
- [0042] 一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルにおいて、 R^9 および R^{10} は炭素数1～12のアルキル基であり、 R^9 および R^{10} は、互いに同一であってもよいし異なってもよい。
- [0043] 炭素数1～12のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、2,2-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルペンチル基、イソオクチル基、2,2-ジメチルヘキシル基、 n -ノニル基、イソノニル基、 n -デシル基、イソデシル基、 n -ドデシル基である。この中でもエチル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基、イソオクチル基を挙げることができ、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、ネオペンチル基であることが好ましい。
- [0044] 一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルにおいて、置換基 R^8 の数 j は0、1または2であり、 j が2のとき、各 R^8 (2つの R^8)は同一であっても異なってもよい。
- j が0である場合、一般式(V)で表わされる化合物はフタル酸ジエステルであり、 j が1または2である場合、一般式(V)で表わされる化合物は置換フタル酸ジエステルである。
- j が1の場合、一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルにおいて、 R^8 が、ベンゼン環の3位、4位または5位の位置の水素原子と置

換してなるものが好ましい。

j が 2 の場合、一般式 (V) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルにおいて、R⁸が、ベンゼン環の 4 位および 5 位の位置の水素原子と置換してなるものが好ましい。

[0045] 一般式 (V) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルの具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジイソペンチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシル、フタル酸ジテキシル、フタル酸メチルエチル、フタル酸(エチル)-n-プロピル、フタル酸エチルイソプロピル、フタル酸(エチル)-n-ブチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸(エチル)-n-ペンチル、フタル酸エチルイソペンチル、フタル酸エチルネオペンチル、フタル酸(エチル)-n-ヘキシル等のフタル酸ジエステル、4-クロロフタル酸ジエチル、4-クロロフタル酸ジ-n-プロピル、4-クロロフタル酸ジイソプロピル、4-クロロフタル酸ジ-n-ブチル、4-クロロフタル酸ジイソブチル、4-ブromoフタル酸ジエチル、4-ブromoフタル酸ジ-n-プロピル、4-ブromoフタル酸ジイソプロピル、4-ブromoフタル酸ジ-n-ブチル、4-ブromoフタル酸ジイソブチル等のハロゲン置換フタル酸ジエステル、4-メチルフタル酸ジエチル、4-メチルフタル酸ジ-n-プロピル、4-メチルフタル酸ジイソプロピル、4-メチルフタル酸ジ-n-ブチル、4-メチルフタル酸ジイソブチル等のアルキル置換フタル酸ジエステル等が挙げられる。

[0046] 上記芳香族ジカルボン酸ジエステルの中でも、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジイソペンチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシル、フタル酸(エチル)-n-プロピル、フタル酸エチルイソプロピル、フタル酸(エチル)-n-ブチル、フタル酸エチルイソブチル、4-メチルフタル酸ジエチル、4-メチルフタル酸ジ-n-プロ

ピル、4-メチルフタル酸ジイソブチル、4-ブロモフタル酸ジイソブチル、4-ブロモフタル酸ジイソペンチルおよび4-ブロモフタル酸ジネオペンチル等が好ましく、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸(エチル)-n-プロピル、フタル酸エチルイソプロピル、フタル酸(エチル)-n-ブチル、フタル酸エチルイソブチル、4-メチルフタル酸ジエチル、4-メチルフタル酸ジ-n-プロピル、4-メチルフタル酸ジイソブチル、4-ブロモフタル酸ジイソブチル、4-ブロモフタル酸ジイソペンチルおよび4-ブロモフタル酸ジネオペンチルがより好ましい。

[0047] 第一の内部電子供与性化合物として、脂肪族ポリカルボン酸エステル類を使用する場合、脂肪族ポリカルボン酸エステル類としては、飽和脂肪族ポリカルボン酸エステルや、不飽和脂肪族ポリカルボン酸エステルを挙げることができる。

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

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

[0048] 第一の内部電子供与性化合物としてコハク酸ジエステルを使用する場合、コハク酸ジエステルとしては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチル等が挙げられ、コハク酸ジエチルまたは2,3-ジイソプロピルコハク酸ジエチルが好ましい。

[0049] 第一の内部電子供与性化合物としてマレイン酸ジエステルを使用する場合、マレイン酸ジエステルとしては、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-n

ープロピル、マレイン酸ジイソプロピル、マレイン酸ジ-*n*-ブチル、マレイン酸ジイソブチル、マレイン酸ジ-*n*-ペンチル、マレイン酸ジネオペンチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジオクチル等を例示することができ、これらの中でも、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-*n*-ブチル、及びマレイン酸ジイソブチルが好ましい。

第一の内部電子供与性化合物としてアルキル置換マレイン酸ジエステルを使用する場合、アルキル置換マレイン酸ジエステルとしては、イソプロピルブROMマレイン酸ジエチル、ブチルブROMマレイン酸ジエチル、イソブチルブROMマレイン酸ジエチル、ジイソプロピルマレイン酸ジエチル、ジブチルマレイン酸ジエチル、ジイソブチルマレイン酸ジエチル、ジイソペンチルマレイン酸ジエチル、イソプロピルイソブチルマレイン酸ジエチル、イソプロピルイソペンチルマレイン酸ジメチル、(3-クロロ-*n*-プロピル)マレイン酸ジエチル、ビス(3-ブROM-*n*-プロピル)マレイン酸ジエチル、ジメチルマレイン酸ジブチル、ジエチルマレイン酸ジブチル等を例示することができ、これらの中でも、ジメチルマレイン酸ジブチル、ジエチルマレイン酸ジブチル及びジイソブチルマレイン酸ジエチルが好ましい。

[0050] 第一の内部電子供与性化合物としてマロン酸ジエステルを使用する場合、マロン酸ジエステルとしては、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ-*n*-プロピル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジ-*n*-ブチル、マロン酸ジイソブチル、マロン酸ジネオペンチル等が挙げられ、これらの中でもマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルまたはマロン酸ジイソブチルが好ましい。

また、第一の内部電子供与性化合物としては、置換マロン酸ジエステルが好適である。

第一の内部電子供与性化合物として置換マロン酸ジエステルを使用する場合、置換マロン酸ジエステルとしては、アルキル置換マロン酸ジエステル、ハロゲン置換マロン酸ジエステル、ハロゲン化アルキル置換マロン酸ジエステル等が挙げられ、上記の中でも、アルキル置換マロン酸ジエステルおよび

ハロゲン置換マロン酸ジエステルが好ましく、アルキル置換マロン酸ジエステルがより好ましい。

[0051] 上記アルキル置換マロン酸ジエステルとしては、メチルマロン酸ジメチル、メチルマロン酸ジエチル、メチルマロン酸ジプロピル、メチルマロン酸ジイソプロピル、メチルマロン酸ジブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジネオペンチル、エチルマロン酸ジメチル、エチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジプロピル、エチルマロン酸ジイソプロピル、エチルマロン酸ジブチル、エチルマロン酸ジイソブチル、エチルマロン酸ジネオペンチル、プロピルマロン酸ジメチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジプロピル、イソプロピルマロン酸ジイソプロピル、イソプロピルマロン酸ジブチル、イソプロピルマロン酸ジイソブチル、イソプロピルマロン酸ジネオペンチル、イソブチルマロン酸ジメチル、イソブチルマロン酸ジエチル、イソブチルマロン酸ジプロピル、イソブチルマロン酸ジイソプロピル、イソブチルマロン酸ジブチル、イソブチルマロン酸ジイソブチル、イソブチルマロン酸ジネオペンチル、イソペンチルマロン酸ジメチル、イソペンチルマロン酸ジエチル、イソペンチルマロン酸ジプロピル、イソペンチルマロン酸ジイソプロピル、イソペンチルマロン酸ジブチル、イソペンチルマロン酸ジイソブチル、イソペンチルマロン酸ジネオペンチル等のモノアルキルマロン酸ジエステル、またはシクロペンチルメチルマロン酸ジメチル、シクロペンチルメチルマロン酸ジエチル、シクロペンチルメチルマロン酸ジプロピル、シクロペンチルメチルマロン酸ジイソプロピル、シクロペンチルメチルマロン酸ジブチル、シクロペンチルメチルマロン酸ジイソブチル、シクロペンチルメチルマロン酸ジネオペンチル、シクロペンチルエチルマロン酸ジメチル、シクロペンチルエチルマロン酸ジエチル、シクロペンチルエチルマロン酸ジプロピル、シクロペンチルエチルマロン酸ジイソプロピル、シクロペンチルエチルマロン酸ジブチル、シクロペンチルエチルマロン酸ジイソブチル、シクロペンチルエチルマロン酸ジネオペンチル、シクロペンチルプロピルマロン酸ジメチル、シクロペンチルイソプロピルマロン酸ジ

エチル、シクロペンチルイソプロピルマロン酸ジプロピル、シクロペンチルイソプロピルマロン酸ジイソプロピル、シクロペンチルイソプロピルマロン酸ジブチル、シクロペンチルイソプロピルマロン酸ジイソブチル、シクロペンチルイソプロピルマロン酸ジネオペンチル、シクロペンチルイソブチルマロン酸ジメチル、シクロペンチルイソブチルマロン酸ジエチル、シクロペンチルイソブチルマロン酸ジプロピル、シクロペンチルイソブチルマロン酸ジイソプロピル、シクロペンチルイソブチルマロン酸ジブチル、シクロペンチルイソブチルマロン酸ジイソブチル、シクロペンチルイソブチルマロン酸ジネオペンチル、シクロペンチルイソペンチルマロン酸ジメチル、シクロペンチルイソペンチルマロン酸ジエチル、シクロペンチルイソペンチルマロン酸ジプロピル、シクロペンチルイソペンチルマロン酸ジイソプロピル、シクロペンチルイソペンチルマロン酸ジブチル、シクロペンチルイソペンチルマロン酸ジイソブチル、シクロペンチルイソペンチルマロン酸ジネオペンチル、シクロヘキシルメチルマロン酸ジメチル、シクロヘキシルメチルマロン酸ジエチル、シクロヘキシルメチルマロン酸ジプロピル、シクロヘキシルメチルマロン酸ジイソプロピル、シクロヘキシルメチルマロン酸ジブチル、シクロヘキシルメチルマロン酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジネオペンチル、シクロヘキシルエチルマロン酸ジメチル、シクロヘキシルエチルマロン酸ジエチル、シクロヘキシルエチルマロン酸ジプロピル、シクロヘキシルエチルマロン酸ジイソプロピル、シクロヘキシルエチルマロン酸ジブチル、シクロヘキシルエチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキシルエチルマロン酸ジネオペンチル、シクロヘキシルプロピルマロン酸ジメチル、シクロヘキシルイソプロピルマロン酸ジエチル、シクロヘキシルイソプロピルマロン酸ジプロピル、シクロヘキシルイソプロピルマロン酸ジイソプロピル、シクロヘキシルイソプロピルマロン酸ジブチル、シクロヘキシルイソプロピルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキシルイソプロピルマロン酸ジネオペンチル、シクロヘキシルイソブチルマロン酸ジメチル、イソブチルマロン酸ジエチル、シクロヘキシルイソブチルマロン酸ジプロピル、シクロヘキシルイソブチルマロン

酸ジイソプロピル、シクロヘキシルイソブチルマロン酸ジブチル、シクロヘキシルイソブチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキシルイソブチルマロン酸ジネオペンチル、シクロヘキシルイソペンチルマロン酸ジメチル、シクロヘキシルイソペンチルマロン酸ジエチル、シクロヘキシルイソペンチルマロン酸ジプロピル、シクロヘキシルイソペンチルマロン酸ジイソプロピル、シクロヘキシルイソペンチルマロン酸ジブチル、シクロヘキシルイソペンチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキシルイソペンチルマロン酸ジネオペンチル、フェニルメチルマロン酸ジメチル、フェニルメチルマロン酸ジエチル、フェニルメチルマロン酸ジプロピル、フェニルメチルマロン酸ジイソプロピル、フェニルメチルマロン酸ジブチル、フェニルメチルマロン酸ジイソブチル、フェニルメチルマロン酸ジネオペンチル、フェニルエチルマロン酸ジメチル、フェニルエチルマロン酸ジエチル、フェニルエチルマロン酸ジプロピル、フェニルエチルマロン酸ジイソプロピル、フェニルエチルマロン酸ジブチル、フェニルエチルマロン酸ジイソブチル、フェニルエチルマロン酸ジネオペンチル、フェニルプロピルマロン酸ジメチル、フェニルイソプロピルマロン酸ジエチル、フェニルイソプロピルマロン酸ジプロピル、フェニルイソプロピルマロン酸ジイソプロピル、フェニルイソプロピルマロン酸ジブチル、フェニルイソプロピルマロン酸ジイソブチル、フェニルイソプロピルマロン酸ジネオペンチル、フェニルイソブチルマロン酸ジメチル、フェニルイソブチルマロン酸ジエチル、フェニルイソブチルマロン酸ジプロピル、フェニルイソブチルマロン酸ジイソプロピル、フェニルイソブチルマロン酸ジブチル、フェニルイソブチルマロン酸ジイソブチル、フェニルイソブチルマロン酸ジネオペンチル、フェニルイソペンチルマロン酸ジメチル、フェニルイソペンチルマロン酸ジエチル、フェニルイソペンチルマロン酸ジプロピル、フェニルイソペンチルマロン酸ジイソプロピル、フェニルイソペンチルマロン酸ジブチル、フェニルイソペンチルマロン酸ジイソブチル、フェニルイソペンチルマロン酸ジネオペンチル、ジイソプロピルマロン酸ジメチル、ジイソプロピルマロン酸ジエチル、ジイソプロピルマロン酸ジプロピル、ジイソブ

ロピルマロン酸ジイソプロピル、ジイソプロピルマロン酸ジブチル、ジイソプロピルマロン酸ジイソブチル、ジイソプロピルマロン酸ジネオペンチル、ジイソブチルマロン酸ジメチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジプロピル、ジイソブチルマロン酸ジイソプロピル、ジイソブチルマロン酸ジブチル、ジイソブチルマロン酸ジイソブチル、ジイソブチルマロン酸ジネオペンチル、ジイソペンチルマロン酸ジメチル、ジイソペンチルマロン酸ジエチル、ジイソペンチルマロン酸ジプロピル、ジイソペンチルマロン酸ジイソプロピル、ジイソペンチルマロン酸ジブチル、ジイソペンチルマロン酸ジイソブチル、ジイソペンチルマロン酸ジネオペンチル、イソプロピルイソブチルマロン酸ジメチル、イソプロピルイソブチルマロン酸ジエチル、イソプロピルイソブチルマロン酸ジプロピル、イソプロピルイソブチルマロン酸ジイソプロピル、イソプロピルイソブチルマロン酸ジブチル、イソプロピルイソブチルマロン酸ジイソブチル、イソプロピルイソブチルマロン酸ジネオペンチル、イソプロピルイソペンチルマロン酸ジメチル、イソプロピルイソペンチルマロン酸ジエチル、イソプロピルイソペンチルマロン酸ジプロピル、イソプロピルイソペンチルマロン酸ジイソプロピル、イソプロピルイソペンチルマロン酸ジブチル、イソプロピルイソペンチルマロン酸ジイソブチル、イソプロピルイソペンチルマロン酸ジネオペンチル等のジアルキルマロン酸ジエステル、

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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*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、(

ジー t -ブチルメチレン) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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ー 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ー 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) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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) マロン酸ジー 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

[illegible]

ジー 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)マロン酸ジー 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)マロン酸ジー 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)マロン酸ジー 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)マロン酸ジー 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)マロン酸ジー 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)マロン酸ジー 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)マロン酸ジー 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)マロン酸ジー 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)マロン酸ジー 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)マロン酸ジー 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)マロン酸ジー 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)マロン酸ジー n-ブチル等のアルキリデンマロン酸ジエステルから選ばれる一種以上が挙げら

れる。

上記の中でも、ジアルキルマロン酸ジエステルまたはアルキリデンマロン酸ジエステルが好ましく、エチルシクロペンチルマロン酸ジメチル、エチルシクロペンチルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジメチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル等のジアルキルマロン酸ジエステルおよび、ベンジリデンマロン酸ジメチルまたはベンジリデンマロン酸ジエチル等のアルキリデンマロン酸ジエステルがより好ましい。

[0052] また、脂環族ポリカルボン酸エステルとしては、飽和脂環族ポリカルボン酸エステルおよび不飽和脂環族ポリカルボン酸エステルが挙げられる。具体的には、シクロアルカンジカルボン酸ジエステルやシクロアルケンジカルボン酸ジエステル等が挙げられる。

第一の内部電子供与性化合物としてシクロアルカンジカルボン酸ジエステルを使用する場合、シクロアルカンジカルボン酸ジエステルとしては、シクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロペンタン-1, 3-ジカルボン酸ジエステル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸ジエステル、シクロヘプタン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロヘプタン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロオクタン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロオクタン-1, 3-ジカルボン酸ジエステル、シクロノナン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロノナン-1, 3-ジカルボン酸ジエステル、シクロデカン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、シクロデカン-1, 3-ジカルボン酸ジエステルなどが挙げられる。

[0053] これらの中でも、シクロアルカンジカルボン酸ジエステルとしては、シクロアルカン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル構造を有する化合物が好ましく、シクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、シクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、シクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、シクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジヘプチル、シクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸ジデシル、シクロペンタン-1, 2-ジ

カルボン酸ジ-*n*-ブチル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジ-*n*-プロピル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジ-*n*-ブチル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジヘキシル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジヘプチル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジオクチル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジデシル、シクロヘプタン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、シクロヘプタン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、シクロヘプタン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、シクロヘプタン-1, 2-ジカルボン酸ジヘプチル、シクロオクタン-1, 2-ジカルボン酸ジエチルおよびシクロデカン-1, 2-ジカルボン酸ジエチルであることが好ましい。

[0054] また、第一の内部電子供与性化合物としては、シクロアルカンジカルボン酸ジエステルを構成するシクロアルキル基の水素原子の一部がアルキル基等に置換された、置換基を有するシクロアルカンジカルボン酸ジエステルを使用する場合、該置換基を有するシクロアルカンジカルボン酸ジエステルとしては、3-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、4-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、5-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、3, 6-ジメチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、3, 6-ジメチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジ-*n*-ブチルなどが挙げられる。

[0055] 第一の内部電子供与性化合物としてシクロアルケンジカルボン酸ジエステルを使用する場合、シクロペンテンジカルボン酸ジエステル、シクロヘキセンジカルボン酸ジエステル、シクロヘプテンジカルボン酸ジエステル、シクロオクテンジカルボン酸ジエステル、シクロデセンジカルボン酸ジエステル、ビフェニルジカルボン酸ジエステル等が挙げられ、具体的には、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジメチル、1-シクロヘキセン-1, 2-

ージカルボン酸ジエチル、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジn-プロピル、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジn-ブチル、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジヘキシル、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジヘプチル、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジオクチル、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジデシル、1-シクロヘキセン-1, 3-ジカルボン酸ジエチル、1-シクロヘキセン-1, 3-ジカルボン酸ジイソブチル等の1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、

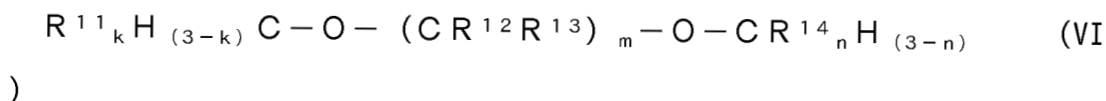
4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジメチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジn-プロピル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジn-ブチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジオクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジデシル、4-シクロヘキセン-1, 3-ジカルボン酸ジエチル、4-シクロヘキセン-1, 3-ジカルボン酸ジイソブチル等の4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、

3-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、3-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、3-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、3-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸ジヘプチル等の3-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、

3-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸ジデシル、3-シクロペンテン-1, 3-ジカルボン酸ジエチル、3-シクロペンテン-1, 3-ジカルボン酸ジイソブチル等の3-シクロペンテン-1, 3-ジカルボン酸ジエステル、

4-シクロヘプテン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、4-シクロヘプテン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、4-シクロヘプテン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、4-シクロヘプテン-1, 2-ジカルボン酸ジヘプチル、4-シクロヘプテン-1, 2-ジカルボン酸ジデシル等の4-シクロヘプテン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、4-シクロヘプテン-1, 3-ジカルボン酸ジエチル、4-シクロヘプテン-1, 3-ジカルボン酸ジイソブチル、5-シクロオクテン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、6-シクロデセン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル等が挙げられる。好ましいものは、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエステル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエステルから選ばれる1種または2種以上である。

[0056] 第一の内部電子供与性化合物としてジエーテル類を使用する場合、ジエーテル類としては、下記一般式 (VI) ；



(一般式 (VI) 中、 R^{11} と R^{14} は、ハロゲン原子または炭素数1～20の有機基であって、互いに同一であっても異なってもよく、 R^{12} と R^{13} は、水素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子または炭素数1～20の有機基であって、互いに同一であっても異なってもよい。炭素数1～20の有機基は、酸素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、およびホウ素原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよく、炭素数1～20の有機基が複数存在する場合、複数の有機基は互いに結合して環を形成していてもよく、 k は0～3の整数であり、 k が2以上の整数である場合、複数個存在する R^{11} は互いに同一でも異なってもよく、 m は1～10の整数であり、 m が2以上の整数である場合、複数個存在する R^{12} および R^{13} はそれぞれ同一でも異なってもよく、 n は0～3の整数であり、 n が2以上の整数である場合、複数個存在する R^{14} は互いに同一でも異なってもよい。)

で表わされる化合物を用いることができる。

[0057] 一般式 (VI) で表わされる化合物において、 R^{11} または R^{14} がハロゲン原子である場合、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子である。

また、 R^{11} または R^{14} が炭素数 1 ～ 20 の有機基である場合、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基である。

[0058] 一般式 (VI) で表わされる化合物において、炭素数 1 ～ 20 の有機基が複数存在する場合、複数の有機基は互いに結合して環を形成していてもよい。この場合、環を構成する複数の有機基としては、(1) R^{11} 同士 (k が 2 以上である場合)、(2) R^{14} 同士 (n が 2 以上である場合)、(3) R^{12} 同士 (m が 2 以上である場合)、(4) R^{13} 同士 (m が 2 以上である場合)、(5) R^{11} と R^{12} 、(6) R^{11} と R^{13} 、(7) R^{11} と R^{14} 、(8) R^{12} と R^{13} 、(9) R^{12} と R^{14} 、(10) R^{13} と R^{14} の組み合わせを挙げることができ、このうち、(8) R^{12} と R^{13} の組み合わせが好ましく、 R^{12} と R^{13} が互いに結合してフルオレン環等を形成しているものがより好ましい。

[0059] 一般式 (VI) で表される化合物として、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または 9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレン、9, 9-ビス(エトキシメチル)フルオレン、9-メトキシ-9-エトキシメチルフルオレン、9, 9-ビス(メトキシメチル)-2, 7-ジメチルフルオレン、9, 9-ビス(メトキシメチル)-2, 6-ジイソプロピルフルオレン、9, 9-ビス(メトキシメチル)-3, 6-ジイソブチルフルオレン、9, 9-ビス

(メトキシメチル) - 2 - イソブチル - 7 - イソプロピルフルオレン、9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 2, 7 - ジクロロフルオレン、9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 2 - クロロ - 7 - イソプロピルフルオレン等が挙げられ、好ましくは、2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - イソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - イソペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、3, 3 - ビス (メトキシメチル) - 2, 6 - ジメチルヘプタン、9, 9 - ビス (メトキシメチル) フルオレン等が挙げられ、より好ましくは、2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - イソペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、3, 3 - ビス (メトキシメチル) - 2, 6 - ジメチルヘプタン、9, 9 - ビス (メトキシメチル) フルオレンから選ばれる1種または2種以上が挙げられる。上記の中でも、2 - イソプロピル - 2 - イソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - イソペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、9, 9 - ビス (メトキシメチル) フルオレンが好ましい。

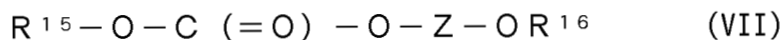
[0060] 一般式 (VI) で表わされる化合物において、 k は0～3の整数であり、0～2の整数であることが好ましく、0または1であることがより好ましい。 k が2以上の整数である場合、複数個存在する R^{11} は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

一般式 (VI) で表わされる化合物において、 m は1～10の整数であり、1～8の整数であることが好ましく、1～6であることがより好ましい。 m が2以上の整数である場合、複数個存在する R^{12} および R^{13} は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

一般式 (VI) で表わされる化合物において、 n は0～3の整数であり、0～2の整数であることが好ましく、0または1であることがより好ましい。 n が2以上の整数である場合、複数個存在する R^{14} は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0061] 第一の内部電子供与性化合物としてエーテルカーボネート類を使用する場

合、エーテルカーボネート類としては、下記一般式 (VII) ;



(一般式 (VII) 中、 R^{15} および R^{16} は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数 3 ~ 20 の直鎖状アルケニル基または分岐アルケニル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基、炭素数 3 ~ 20 の分岐ハロゲン置換アルケニル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルケニル基、炭素数 3 ~ 20 のハロゲン置換シクロアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のハロゲン置換シクロアルケニル基、炭素数 6 ~ 24 の芳香族炭化水素基、炭素数 6 ~ 24 のハロゲン置換芳香族炭化水素基、結合末端が炭素原子である炭素数 2 ~ 24 の窒素原子含有炭化水素基（但し、結合末端が $C=N$ 基であるものを除く）、結合末端が炭素原子である炭素数 2 ~ 24 の酸素原子含有炭化水素基（但し、結合末端がカルボニル基であるものを除く）、または結合末端が炭素原子である炭素数 2 ~ 24 のリン含有炭化水素基（但し、結合末端が $C=P$ 基であるものを除く）を示し、 R^{15} および R^{16} は同一であっても異なってもよく、 Z は、炭素原子又は炭素鎖を介して結合する結合性基を示す。）で表わされる化合物を用いることができる。

[0062] 一般式 (VII) で表わされる化合物において、 R^{15} または R^{16} が炭素数 1 ~ 20 の直鎖状アルキル基である場合、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ペンチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基が挙げられる。

[0063] R^{15} または R^{16} が炭素数 3 ~ 20 の分岐アルキル基である場合、例えばイソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの 2 級炭素または 3 級炭素を有するアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数 3 ~ 12 の分岐アルキル基が挙げられる。

[0064] R^{15} または R^{16} が炭素数 3 ~ 20 の直鎖状アルケニル基である場合、例え

ば、アリル基、3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基、10-ドデセニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数3～12の直鎖状アルケニル基が挙げられる。

[0065] R¹⁵またはR¹⁶が炭素数3～20の分岐アルケニル基である場合、例えば、イソプロペニル基、イソブテニル基、イソペンテニル基、2-エチル-3-ヘキセニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数3～12の分岐アルケニル基が挙げられる。

[0066] R¹⁵またはR¹⁶が炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルキル基である場合、例えば、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化エチル基、ハロゲン化n-プロピル基、ハロゲン化n-ブチル基、ハロゲン化n-ペンチル基、ハロゲン化n-ヘキシル基、ハロゲン化n-ペンチル基、ハロゲン化n-オクチル基、ハロゲン化ノニル基、ハロゲン化デシル基、ハロゲン置換ウンデシル基、ハロゲン置換ドデシル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数1～12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。

[0067] R¹⁵またはR¹⁶が炭素数3～20の分岐ハロゲン置換アルキル基である場合、例えば、ハロゲン化イソプロピル基、ハロゲン化イソブチル基、ハロゲン化2-エチルヘキシル基、ハロゲン化ネオペンチル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。

[0068] R¹⁵またはR¹⁶が炭素数2～20の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基である場合、例えば、2-ハロゲン化ビニル基、3-ハロゲン化アリル基、3-ハロゲン化-2-ブテニル基、4-ハロゲン化-3-ブテニル基、パーハロゲン化-2-ブテニル基、6-ハロゲン化-4-ヘキセニル基、3-トリハロゲン化メチル-2-プロペニル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数2～12のハロゲン置換アルケニル基が挙げられる。

[0069] R¹⁵またはR¹⁶が炭素数3～20の分岐ハロゲン置換アルケニル基である場合、例えば、3-トリハロゲン化-2-ブテニル基、2-ペンタハロゲン化エチル-3-ヘキセニル基、6-ハロゲン化-3-エチル-4-ヘキセニル基、3-ハロゲン化イソブテニル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数3

～ 12 の分岐ハロゲン置換アルケニル基が挙げられる。

[0070] R^{15} または R^{16} が炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基である場合、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ブチルシクロペンチル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基が挙げられる。

[0071] R^{15} または R^{16} が炭素数 3 ～ 20 のシクロアルケニル基である場合、例えば、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、ノルボルネン基、等が挙げられ、好ましくは、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルケニル基が挙げられる。

[0072] R^{15} または R^{16} が炭素数 3 ～ 20 のハロゲン置換シクロアルキル基である場合、例えば、ハロゲン置換シクロプロピル基、ハロゲン置換シクロブチル基、ハロゲン置換シクロペンチル基、ハロゲン置換トリメチルシクロペンチル基、ハロゲン置換シクロヘキシル基、ハロゲン置換メチルシクロヘキシル基、ハロゲン置換シクロヘプチル基、ハロゲン置換シクロオクチル基、ハロゲン置換シクロノニル基、ハロゲン置換シクロデシル基、ハロゲン置換ブチルシクロペンチル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数 3 ～ 12 のハロゲン置換シクロアルキル基が挙げられる。

[0073] R^{15} または R^{16} が炭素数 3 ～ 20 のハロゲン置換シクロアルケニル基である場合、例えば、ハロゲン置換シクロプロペニル基、ハロゲン置換シクロブテニル基、ハロゲン置換シクロペンテニル基、ハロゲン置換トリメチルシクロペンテニル基、ハロゲン置換シクロヘキセニル基、ハロゲン置換メチルシクロヘキセニル基、ハロゲン置換シクロヘプテニル基、ハロゲン置換シクロオクテニル基、ハロゲン置換シクロノネニル基、ハロゲン置換シクロデセニル基、ハロゲン置換ブチルシクロペンテニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数 3 ～ 12 のハロゲン置換シクロアルケニル基が挙げられる。

[0074] R^{15} または R^{16} が炭素数 6 ～ 24 の芳香族炭化水素基である場合、例えば

、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、1-フェニルブチル基、4-フェニルブチル基、2-フェニルヘプチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、1, 8-ジメチルナフチル基等が挙げられ、好ましくは炭素数6～12の芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0075] R^{15} または R^{16} が炭素数6～24のハロゲン置換芳香族炭化水素基である場合、ハロゲン化フェニル基、ハロゲン化メチルフェニル基、トリハロゲン化メチルフェニル基、パーハロゲン化ベンジル基、パーハロゲン化フェニル基、2-フェニル-2-ハロゲン化エチル基、パーハロゲン化ナフチル基、4-フェニル-2, 3-ジハロゲン化ブチル基等が挙げられ、好ましくは炭素数6～12のハロゲン置換芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0076] なお、前記一般式(VII)で表わされる化合物中、 R^{15} または R^{16} がハロゲン原子を含有する基である場合、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子が挙げられる。

[0077] また、 R^{15} または R^{16} が、結合末端が炭素原子である炭素数2～24のリン含有炭化水素基（但し、結合末端がC=P基であるものを除く）である場合、例えば、ジメチルホスフィンメチル基、ジブチルホスフィノメチル基、ジシクロヘキシルホスフィノメチル基、ジメチルホスフィンエチル基、ジブチルホスフィノエチル基、ジシクロヘキシルホスフィノエチル基などのジアルキルホスフィノアルキル基、ジフェニルホスフィノメチル基、ジトリルホスフィノメチル基などのジアリールホスフィノアルキル基、ジメチルホスフィノフェニル基、ジエチルホスフィノフェニル基等のフォスフィノ基置換アリール基などが挙げられ、好ましくは炭素数2～12のリン含有炭化水素基が挙げられる。

[0078] なお、 R^{15} または R^{16} の結合末端とは、一般式(VII)で表わされる化合物において、 R^{15} または R^{16} が結合する酸素原子側末端の原子又は基を意味す

る。

[0079] R^{15} としては、炭素数1～12の直鎖状アルキル基、炭素数3～12の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数3～12の直鎖状アルケニル基または分岐アルケニル基、炭素数1～12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数3～12の直鎖状ハロゲン置換アルケニル基または分岐ハロゲン置換アルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数3～12のシクロアルケニル基、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルキル基、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルケニル基、または炭素数6～12の芳香族炭化水素基が好ましく、

炭素数1～12の直鎖状アルキル基、炭素数3～12の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数3～12の直鎖状アルケニル基または分岐アルケニル基、炭素数1～12の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、炭素数3～12の分岐ハロゲン置換アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数3～12のシクロアルケニル基、または炭素数6～12の芳香族炭化水素基がより好ましく、

炭素数1～12の直鎖状アルキル基、炭素数3～12の分岐アルキル基、および炭素数6～12の芳香族炭化水素基がさらに好ましい。

[0080] R^{16} としては、炭素数1～12の直鎖状アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数3～12の分岐アルキル基、ビニル基、炭素数3～12の直鎖状アルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数3～12の分岐アルケニル基、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、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

芳香族炭化水素基が好ましく、

炭素数 1 ～ 12 の直鎖状アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 3 ～ 12 の分岐アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 3 ～ 12 の分岐アルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 1 ～ 12 の直鎖状ハロゲン置換アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 3 ～ 12 の分岐ハロゲン置換アルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 3 ～ 12 の分岐ハロゲン置換アルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 4 ～ 12 のシクロアルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 4 ～ 12 のシクロアルケニル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 4 ～ 12 のハロゲン置換シクロアルキル基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 4 ～ 12 のハロゲン置換シクロアルケニル基、または結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 7 ～ 12 の芳香族基炭化水素基がより好ましく、

炭素数 1 ～ 12 の直鎖状炭化水素基、結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 3 ～ 12 の分岐アルキル基、または結合末端が $-CH_2-$ である炭素数 7 ～ 12 の芳香族基炭化水素基がさらに好ましい。

[0081] なお、 R^{16} の結合末端とは、一般式 (VII) で表わされる化合物において、 R^{16} が結合する酸素原子側末端を意味する。

[0082] R^{15} および R^{16} の組み合わせとしては、上述した各基のうち、好ましいもの同士の組み合わせを挙げることができ、より好ましい同士の組み合わせであることが好ましい。

[0083] 一般式 (VII) で表わされる化合物において、Z は、カーボネート基とエーテル基 (OR^{16} 基) を結合する二価の結合性基である、炭素原子または炭素鎖を介して結合する結合性基であり、例えば、Z が結合する 2 つの酸素原子間を炭素鎖で結合する結合性基を挙げることができ、該炭素鎖が 2 個の炭素原子で構成されている結合性基であることが好ましい。

[0084] 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ル基、炭素数3～20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3～20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、炭素数1～24の窒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、炭素数1～24の酸素原子含有炭化水素基、または炭素数1～24のリン含有炭化水素基であることが好ましい。

[0085] 2は、炭素数2のエチル基、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2～12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6～12の芳香族炭化水素基、炭素数6～12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であり、

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

[0086] 2が炭素数1～20の直鎖状アルキル基である場合、例えば、エチル基、トリメチル基、テトラメチル基、ペンタメチル基、ヘキサメチル基、ヘプタメチル基、オクタメチル基、ノナメチル基、デカメチル基、ウンデカメチル基、ドデカメチル基、トリデカメチル基、テトラデカメチル基など挙げられ、好ましくは、炭素数2～12の直鎖状アル

キレン基である。更に好ましくはエチレン基が挙げられる。

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

[0087] Zが炭素数3～20の直鎖状アルケニレン基である場合、例えば、プロペニレン基、ブテニレン基、ヘキセニレン基、オクテニレン基、オクタデセニレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～12の直鎖状アルケニレン基が挙げられる。

[0088] Zが炭素数3～20の分岐アルケニレン基である場合、例えば、イソプロペニレン基、1-エチルエテニレン基、2-メチルプロペニレン基、2, 2-ジメチルブテニレン基、3-メチル-2-ブテニレン基、3-エチル-2-ブテニレン基、2-メチルオクテニレン基、2, 4-ジメチル-2-ブテニレン基などが挙げられ、好ましくは、連結部がエテニレン基である炭素数3～12の分岐アルケニレン基が挙げられ、より好ましくは、イソプロペニレン基、1-エチルエテニレン基が挙げられる。

[0089] Zが炭素数1～20の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基である場合、例えば、ジクロロメチレン基、クロロメチレン基、ジクロロメチレン基、テトラクロロエチレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～12の直鎖状ハロゲン置換アルキレン基が挙げられ、より好ましくは、クロロエチレン基、フルオロエチレン基、ジクロロエチレン基、ジフルオロエチレン基、テトラフルオロエチレン基が挙げられる。

[0090] Zが炭素数1～20の分岐ハロゲン置換アルキレン基である場合、例えば

、 1, 2-ビスクロロメチルエチレン基、 2, 2-ビス（クロロメチル）プロピレン基、 1, 2-ビスジクロロメチルエチレン基、 1, 2-ビス（トリクロロメチル）エチレン基、 2, 2-ジクロロプロピレン基、 1, 1, 2, 2-テトラクロロエチレン基、 1-トリフルオロメチルエチレン基、 1-ペンタフルオロフェニルエチレン基等が挙げられ、好ましくは、炭素数 3～12 の分岐ハロゲン置換アルキレン基が挙げられ、より好ましくは、1-クロロエチルエチレン基、 1-トリフルオロメチルエチレン基、 1, 2-ビス（クロロメチル）エチレン基が挙げられる。

[0091] Z が炭素数 1～20 の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基である場合、例えば、ジクロロエテニレン基、ジフルオロエテニレン基、 3, 3-ジクロロプロペニレン基、 1, 2-ジフルオロプロペニレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数 3～12 の直鎖状ハロゲン置換アルケニレン基が挙げられ、より好ましくは、ジクロロエテニレン基、ジフルオロエテニレン基が挙げられる。

[0092] Z が炭素数 1～20 の分岐ハロゲン置換アルキレン基である場合、例えば、 3, 4-ジクロロ-1, 2-ブチレン基、 2, 2-ジクロロ-1, 3-ブチレン基、 1, 2-ジフルオロ-1, 2-プロピレン基等が挙げられ、好ましくは、炭素数 3～12 の分岐ハロゲン置換アルキレン基が挙げられ、より好ましくは、クロロメチルエテニレン基、トリフルオロメチルエテニレン基、 3, 4-ジクロロ-1, 2-ブチレン基が挙げられる。

[0093] Z が炭素数 3～20 のシクロアルキレン基である場合、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロプロピレン基、 2-メチルシクロプロピレン基、シクロブチレン基、 2, 2-ジメチルシクロブチレン基、 2, 3-ジメチルシクロペンチレン基、 1, 3, 3-トリメチルシクロヘキシレン基、シクロオクチレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数 3～12 のシクロアルキレン基が挙げられ、より好ましくは、 1, 2-シクロアルキレン基、あるいは炭化水素基置換-1, 2-シクロアルキレン基が挙げられる。

- [0094] Zが炭素数3～20のシクロアルケニレン基である場合、例えば、シクロペンテニレン基、2, 4-シクロペンタジエニレン基、シクロヘキセニレン基、1, 4-シクロヘキサジエニレン基、シクロヘプテニレン基、メチルシクロペンテニレン基、メチルシクロヘキセニレン基、メチルシクロヘプテニレン基、ジシクロデシレン基、トリシクロデシレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～12のシクロアルケニレン基が挙げられ、より好ましくは、1, 2-シクロアルケニレン基、あるいは炭化水素基置換-1, 2-シクロアルケニレン基が挙げられる。
- [0095] Zが炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルキレン基である場合、例えば、3-クロロ-1, 2-シクロペンチレン基、3, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 2-シクロヘキシレン基、3, 3-ジクロロ-1, 2-シクロプロピレン基、2-クロロメチルシクロプロピレン基、3, 4-ジクロロ-1, 2-シクロブチレン基、3, 3-ビス(ジクロロメチル)-1, 2-シクロブチレン基、2, 3-ビス(ジクロロメチル)シクロペンチレン基、1, 3, 3-トリス(フルオロメチル)-1, 2-シクロヘキシレン基、3-トリクロロメチル-1, 2-シクロオクチレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルキレン基が挙げられる。
- [0096] Zが炭素数3～20のハロゲン置換シクロアルケニレン基である場合、例えば、5-クロロ-1, 2-シクロ-4-ヘキセニレン基、3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1, 2-シクロ-6-オクテニレン基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～12のハロゲン置換シクロアルケニレン基が挙げられる。
- [0097] Zが炭素数6～24の芳香族炭化水素基である場合、例えば、1, 2-フェニレン、3-メチル-1, 2-フェニレン、3, 6-ジメチル-1, 2-フェニレン、1, 2-ナフチレン、2, 3-ナフチレン、5-メチル-1, 2-ナフチレン、9, 10-フェナンスリレン、1, 2-アントラセニレン等が挙げられ、好ましくは、炭素数6～12の芳香族炭化水素基が挙げられる。

- [0098] Zが炭素数6～24のハロゲン置換芳香族炭化水素基である場合、例えば、3-クロロ-1, 2-フェニレン、3-クロロメチル-1, 2-フェニレン、3, 6-ジクロロ-1, 2-フェニレン、3, 6-ジクロロ-4, 5-ジメチル-1, 2-フェニレン、3-クロロ-1, 2-ナフチレン、3-フルオロ-1, 2-ナフチレン、3, 6-ジクロロ-1, 2-フェニレン、3, 6-ジフルオロ-1, 2-フェニレン、3, 6-ジブロモ-1, 2-フェニレン、1-クロロ-2, 3-ナフチレン、5-クロロ-1, 2-ナフチレン、2, 6-ジクロロ-9, 10-フェナンスリレン、5, 6-ジクロロ-1, 2-アントラセニレン、5, 6-ジフルオロ-1, 2-アントラセニレン等が挙げられ、好ましくは、炭素数6～12のハロゲン置換芳香族炭化水素基が挙げられる。
- [0099] Zが炭素数1～24の窒素原子含有炭化水素基である場合、例えば、1-ジメチルアミノエチレン基、1, 2-ビスジメチルミノエチレン基、1-ジエチルアミノエチレン基、2-ジエチルアミノ-1, 3-プロピレン基、2-エチルアミノ-1, 3-プロピレン基、4-ジメチルアミノ-1, 2-フェニレン基、4, 5-ビス（ジメチルアミノ）フェニレン基等が挙げられ、好ましくは、炭素数2～12の窒素原子含有炭化水素基が挙げられる。
- [0100] Zが炭素数1～24の酸素原子含有炭化水素基である場合、例えば、1-メトキシエチレン基、2, 2-ジメトキシ-1, 3-プロパニレン基、2-エトキシ-1, 3-プロパニレン基、2-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、好ましくは、炭素数2～12の酸素原子含有炭化水素基が挙げられる。
- [0101] Zが炭素数1～24のリン含有炭化水素基である場合、例えば、1-ジメチルフォスフィノエチレン基、2, 2-ビス（ジメチルフォスフィノ）-1, 3-プロパニレン基、2-ジエチルフォスフィノ-1, 3-プロパニレン基、2-tert-ブトキメチルフォスフィノ-1, 3-プロパニレン基、2, 3-ビス（ジフェニルフォスフィノ）-2, 3-ブチレン基、4-メチルフォス

フェートー 1, 2-フェニレン基等が挙げられ、好ましくは、炭素数 1 ~ 12 のリン含有炭化水素基が挙げられる。

[0102] なお、Z がシクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、ハロゲン置換シクロアルキレン基、ハロゲン置換シクロアルケニレン基、芳香族炭化水素基またはハロゲン置換芳香族炭化水素基等の環状の基である場合、Z が結合する 2 つの酸素原子間は炭素鎖で結合され、該炭素鎖が 2 個の炭素原子で構成されている結合性基とは、環状を構成する炭素鎖の中の隣接する 2 個の炭素鎖が、当該 Z が結合する 2 つの酸素原子間にある炭素鎖であることを意味する。

[0103] 一般式 (VII) で表される化合物の具体例としては、

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、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、

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、が挙げられ、特に好ましくは(2-エトキシエチル)メチルカーボネート、(2-エトキシエチル)エチルカーボネート、(2-プロポキシエチル)プロピルカーボネート、(2-ブトキシエチル)ブチルカーボネート、(2-ブトキシエチル)エチルカーボネート、(2-エトキシエチル)プロピルカーボネート、(2-エトキシエチル)フェニルカーボネート、(2-エトキシエチル)-p-メチルフェニルカーボネートから選ばれる1種または2種以上を挙げるができる。

上記の中でも、(2-エトキシエチル)メチルカーボネート、(2-エトキシエチル)エチルカーボネート、(2-エトキシエチル)フェニルカーボネートが特に好ましい。

[0104] 第一の内部電子供与性化合物としては、特に、ジイソブチルマロン酸ジメチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ベンジリデンマロン酸ジメチル、およびベンジリデンマロン酸ジエチルから選ばれる一種以上が好ましい。

[0105] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第一の工程において、マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および上

記の芳香族ジカルボン酸ジエステルを除く一種以上の第一の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させた後、洗浄する。

[0106] 第一の工程において、マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および上記の第一の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる処理は、不活性有機溶媒の存在下に行うことが好ましい。

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

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

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

[0107] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第一の工程において、マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および上記の第一の内部電子供与性化合物は、適宜不活性有機溶媒の存在下に混合することにより、接触させることができる。

[0108] 第一の工程においては、マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および上記の第一の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる。

上記反応時の温度は、0～130℃が好ましく、40～130℃がより好ましく、30～120℃がさらに好ましく、80～120℃が一層好ましい。また、反応時間は、1分間以上が好ましく、10分間以上がより好ましく、30分間～6時間がさらに好ましく、30分間～5時間が一層好ましく、1～4時間がより一層好ましい。

[0109] 第一の工程においては、上記反応に先だって低温熟成を施してもよい。

[0110] 低温熟成は、反応時の温度よりも低温で各成分を接触させる予備反応であって、低温熟成時の温度は、 $-20\sim 70^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。また、低温熟成時間は、1分間～6時間が好ましく、5分間～4時間がより好ましく、30分間～3時間がさらに好ましい。

[0111] 第一の工程において、マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および上記の第一の内部電子供与性化合物類を接触、反応させる際、マグネシウム化合物1モルに対する四価のチタンハロゲン化合物の使用量は、0.5～100モルであることが好ましく、1～50モルであることがより好ましく、1～10モルであることがさらに好ましい。

[0112] 第一の工程において、マグネシウム化合物、四価のチタンハロゲン化合物および上記の第一の内部電子供与性化合物を接触、反応させる際、マグネシウム化合物1モルに対する第一の内部電子供与性化合物の使用量は、0.01～10モルであることが好ましく、0.01～1モルであることがより好ましく、0.02～0.6モルであることがさらに好ましい。

また、第一の工程で不活性有機溶媒を使用する場合、不活性有機溶媒の使用量は、マグネシウム化合物1モルに対し、0.001～500モルであることが好ましく、0.5～100モルであることがより好ましく、1.0～20モルであることがさらに好ましい。

[0113] 第一の工程において、各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下、水分等を除去した状況下で、攪拌機を具備した容器中で、攪拌しながら行うことが好ましい。

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

[0114] 上記反応終了後、反応液を静置し、上澄み液を適宜除去した上で、得られた反応生成物を洗浄処理する。

上記洗浄処理は、通常洗浄液を用いて行われる。

洗浄液としては、第一の工程で適宜使用する上記不活性有機溶媒と同様のものを挙げることができ、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の常温下で液体、かつ、沸点が50～150℃の直鎖脂肪族炭化水素化合物や、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の常温下で液体、かつ、沸点が50～150℃の環式脂肪族炭化水素化合物、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、オルトジクロロベンゼン等の常温下で液体、かつ、沸点が50～150℃の芳香族炭化水素化合物等から選ばれる一種以上が好ましい。

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

[0115] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第一の工程における洗浄処理は、0～120℃の温度下で行うことが好ましく、0～110℃の温度下で行うことがより好ましく、30～110℃の温度下で行うことがさらに好ましく、50～110℃の温度下で行うことが一層好ましく、50～100℃の温度下で行うことがより一層好ましい。

[0116] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、洗浄処理は、反応生成物に対して所望量の洗浄液を加えて攪拌した後、フィルトレーション法（濾過法）もしくはデカンテーション法により、液相を除去することにより行うことが好ましい。

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

[0117] 第一の工程において、洗浄液の使用量は、反応生成物1gあたり1～500mLであることが好ましく、3～200mLであることがより好ましく、5～100mLであることがさらに好ましい。

洗浄回数は複数回であってもよく、洗浄回数は1～20回が好ましく、2～15回がより好ましく、2～10回がさらに好ましい。

洗浄回数が複数回である場合であっても、洗浄液は、洗浄ごとに上述した量を使用することが好ましい。

[0118] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第一の工程において各成分を接触、反応させた後、洗浄処理することにより、反応生成物中に残留する未反応原料成分や反応副生成物（アルコキシチタンハライドや四塩化チタン-カルボン酸錯体等）の不純物を除去することができる。

[0119] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、第一の工程には、上記洗浄処理後に適宜後処理を施す形態を含むものとする。

上記後処理を施す場合、例えば、上記反応終了後に得られた反応物や、上記洗浄処理後に得られた洗浄物に対し、四価のチタンハロゲン化合物をさらに接触させる態様や、四価のチタンハロゲン化合物をさらに接触させた後に洗浄する態様を挙げることができる。上記後処理における洗浄は、上述した反応生成物の洗浄と同様に行うことができる。

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第一の工程において上記後処理を施した上で、得られた生成物に対し以下に記述する第二の工程を施してもよいが、洗浄処理して得られた生成物に対し後処理を施すことなくそのまま第二の工程を施すことが好ましい。

第一の工程で得られた生成物は、通常、懸濁液状であり、当該懸濁液状の生成物は、静置し、上澄み液を除去してウェット状（スラリー状）としたり、さらに熱風乾燥等により乾燥状態にしてもよいし、懸濁液の状態のまま第二の工程に供してもよい。懸濁液の状態のまま第二の工程に供した場合には、乾燥処理を省略できるとともに、第二の工程において不活性有機溶媒を加えることを省略することができる。

[0120] [第二の工程]

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、上記第一の工程を施し、得られた生成物に対し、一種以上の第二の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる第二の工程を施す。

[0121] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、第二の工程で使用する第二の内部電子供与性化合物は、2以上の電子供与性部位を有

する珪素を含まない有機化合物から選ばれる一種以上であることが適当である。電子供与性部位の例として、水酸基 ($-\text{OH}$)、カルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$)、エーテル結合 ($-\text{OR}$)、アミノ基 ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NHR}_2$)、シアノ基 ($-\text{CN}$)、イソシアネート基 ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)、アミド結合 ($-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$) が挙げられる。カルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$) には、アルデヒド基 ($-(\text{C}=\text{O})\text{H}$)、カルボキシ基 ($-(\text{C}=\text{O})\text{OH}$)、ケト基 ($-(\text{C}=\text{O})\text{R}$)、カーボネート基 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)、エステル結合 ($-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$)、ウレタン結合 ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$) 等が含まれる。これらの中でも、ポリカルボン酸エステル類などのエステル類や、ジエーテル類、エーテルカーボネート類等のエーテル化合物が好ましい。これらの内部電子供与性化合物は単独あるいは2種以上併用することもできる。

[0122] 第二の工程で使用するポリカルボン酸エステル類としては、カルボン酸ジエステルや、分子骨格を形成する炭素原子に結合する水素原子の一部を他の基に置換した置換カルボン酸ジエステルを挙げることができる。

[0123] カルボン酸ジエステルとしては、具体的には、フタル酸ジエステル、イソフタル酸ジエステル類等の芳香族ジカルボン酸ジエステル、コハク酸ジエステル、マレイン酸ジエステル、マロン酸ジエステル、グルタル酸ジエステル等の脂肪族ジカルボン酸ジエステル類、シクロアルカンジカルボン酸ジエステル、シクロアルケンジカルボン酸ジエステルの脂環式ジカルボン酸ジエステル等が挙げられる。

また、置換カルボン酸ジエステルとしては、具体的には、水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたハロゲン置換カルボン酸ジエステル、水素原子が炭素数1～8のアルキル基で置換されたアルキル置換カルボン酸ジエステル、水素原子がハロゲン原子および炭素数1～8のアルキル基で置換されたハロゲン化アルキル置換カルボン酸ジエステル等が挙げられる。

置換カルボン酸ジエステルとしては、具体的には、シクロアルカンジカル

ボン酸ジエステルを構成するシクロアルキル基の水素原子の一部がアルキル基等に置換された、置換基を有するシクロアルカンジカルボン酸ジエステル、置換マロン酸ジエステル、アルキル置換マレイン酸ジエステル等が挙げられる。

[0124] 第二の内部電子供与性化合物として芳香族ジカルボン酸ジエステルを使用する場合、芳香族ジカルボン酸ジエステルとしては、上述した一般式（V）で規定される芳香族ジカルボン酸ジエステルと同様のものを挙げることができる。

[0125] 第二の内部電子供与性化合物としてコハク酸ジエステル、マレイン酸ジエステル、アルキル置換マレイン酸ジエステル、マロン酸ジエステル、置換マロン酸ジエステル、アルキリデンマロン酸ジエステル、シクロアルカンジカルボン酸ジエステル、シクロアルカンジカルボン酸ジエステルを構成するシクロアルキル基の水素原子の一部がアルキル基等に置換された、置換基を有するシクロアルカンジカルボン酸ジエステル、ジエーテル類、エーテルカーボネート類を用いる場合、これ等の具体例としては、第一の内部電子供与性化合物の具体例として挙げたものと同様のものを挙げることができる。なお、第二の電子供与性化合物としてジエーテル類を使用する場合、上述したジエーテル類のうちケイ素原子を含むものは除く。

第二の内部電子供与性化合物としては、特に、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-プロピル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル、ジイソブチルマロン酸ジメチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ベンジリデンマロン酸ジメチル、およびベンジリデンマロン酸ジエチルから選ばれる一種以上が好ましい。

[0126] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第二の工程において、第一の工程で得られた反応生成物に対し、第二の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる。

第二の工程において、第二の内部電子供与性化合物は、適宜、第一の工程で例示したものと同様の不活性有機溶媒の存在下に混合することにより、好

適に接触させることができる。

[0127] 第二の工程において各成分を接触させ、反応させる条件は、特に制限されないが、具体的には、第一の反応工程と同様の接触、反応条件を挙げることができる。

[0128] 第二の工程において、第一の工程で得られた反応生成物に対して、第二の内部電子供与性化合物を接触、反応させる際、（第一の工程で加えた）マグネシウム化合物 1 モルに対する第二の内部電子供与性化合物類の使用量のモル比（第二の内部電子供与性化合物のモル量／マグネシウム化合物のモル量）は、0.001～1.0であることが好ましく、0.002～1であることがより好ましく、0.003～0.6であることがさらに好ましい。

[0129] また、第二の工程において、第一の工程で得られた反応生成物に対して、第二の内部電子供与性化合物を接触、反応させる際、（第一の工程で加えた）第一の内部電子供与性化合物 1 モルに対する第二の内部電子供与性化合物類の使用量のモル比（第二の内部電子供与性化合物のモル量／第一の内部電子供与性化合物のモル量）は、0.01～0.9であることが好ましく、0.01～0.6であることがより好ましく、0.02～0.4であることがさらに好ましい。

[0130] 第二の内部電子供与性化合物のモル量／第一の内部電子供与性化合物のモル量で表わされる比が上記範囲内にあることにより、第二の内部電子供与性化合物と四価のチタンハロゲン化合物からなる錯化合物が過剰に形成されることを抑制し易くなり、得られる固体触媒成分を用いてオレフィン類を重合させたときに、重合活性や立体規則性を容易に向上させることができる。

[0131] また、第二の工程で不活性有機溶媒を使用する場合、不活性有機溶媒の使用量は、（第一の工程で加えた）マグネシウム化合物 1 モルに対し、0.001～500モルであることが好ましく、0.5～100モルであることがより好ましく、1.0～20モルであることがさらに好ましい。

[0132] 第二の工程において不活性有機溶媒を使用する場合、不活性有機溶媒中に含有される四価のチタンハロゲン化合物（未反応の四価のチタンハロゲン化

合物)の量が少ない程、第三の内部電子供与性化合物と四価のチタンハロゲン化合物との相互作用を抑制でき、かつ、得られる固体触媒成分中への第三の内部電子供与性化合物と四価のチタンハロゲン化合物から形成された錯体化合物の沈着を抑制できることから、不活性有機溶媒中に含有される四価のチタンハロゲン化合物の濃度を、0～5質量%に制御することが好ましく、0～3質量%に制御することがより好ましく、0～1質量%に制御することがさらに好ましい。

このように、本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、第二の工程においては、四価のチタンハロゲン化合物を加えないことが望まれる。

[0133] また、本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、反応の効率性等を考慮して、マグネシウム化合物は第一の工程で必要量の全量を反応系に加えることが好ましく、第二の工程においては、マグネシウム化合物を反応系に加えないことが好ましい。

[0134] 第二の工程において、各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下、水分等を除去した状況下で、攪拌機を具備した容器中で、攪拌しながら行うことが好ましい。

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

[0135] 第二の工程においては、上記反応終了後、得られた反応物を洗浄処理することが好ましい。

上記洗浄処理は、通常洗浄液を用いて行われる。洗浄液としては、第一の工程で例示したものと同様のものを挙げることができる。

また、第二の洗浄工程における処理温度、処理方法、洗浄液の使用量、洗浄回数等は、上述した第一の工程における洗浄処理と同様である。

[0136] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第二の工程において各成分を接触、反応させた後、洗浄処理することにより、反応

生成物中に残留する未反応原料成分や反応副生成物（アルコキシチタンハライドや四塩化チタン－カルボン酸錯体等）の不純物を容易に除去することができる。

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、第二の工程には、上記反応終了後に得られた反応物や、上記洗浄処理後に得られた洗浄物に対し、適宜後処理を施す形態を含むものとする。

上記後処理を施す場合、例えば、上記反応終了後に得られた反応物や、上記洗浄処理後に得られた洗浄物に対し、四価のチタンハロゲン化合物をさらに接触させる態様や、四価のチタンハロゲン化合物をさらに接触させた後に洗浄する態様を挙げることができる。上記後処理における洗浄は、上述した反応生成物の洗浄と同様に行うことができる。

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第二の工程において上記後処理を施して得られた生成物に対し以下に記述する第三の工程を施してもよいが、上記反応終了後に得られた反応物や上記洗浄処理後に得られた洗浄物に対し後処理を施すことなくそのまま第三の工程を施すことが好ましい。

[0137] 第二の工程で得られた生成物は、通常、懸濁液状を成し、当該懸濁液状の生成物は、適宜、静置し、上澄み液を除去してウェット状（スラリー状）としたり、さらに熱風乾燥等により乾燥状態にしてもよいし、懸濁液の状態のまま第三の工程に供してもよい。懸濁液の状態のまま第三の工程に付した場合には、乾燥処理を省略できるとともに、第三の工程において不活性有機溶媒を加えることを省略することができる。

[0138] [第三の工程]

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、上記第二の工程を施し、得られた生成物に対し、四価のチタンハロゲン化合物と、一種以上の第三の内部電子供与性化合物とを接触させ、反応させる第三の工程を施す。

[0139] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、第三の工

程で使用する四価のチタノハロゲン化合物としては、第一の工程で使用する四価のチタノハロゲン化合物と同様のものを挙げる事ができる。

[0140] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、第三の内部電子供与性化合物としては、第二の内部電子供与性化合物として挙げた上記化合物と同様のものを挙げる事ができる。

第三の内部電子供与性化合物は、第一の内部電子供与性化合物と同一のものであってもよいし、異なるものであってもよく、第二の内部電子供与性化合物と同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。

[0141] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第三の工程において、第二の工程で得られた反応生成物に対し、四価のチタノハロゲン化合物および第三の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる。

第三の工程において、四価のチタノハロゲン化合物および第三の内部電子供与性化合物は、適宜、第一の工程で例示した不活性有機溶媒の存在下に混合することにより、好適に接触させることができる。

[0142] 第三の工程において第三の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる条件は、特に制限されず、具体的には、第一の反応工程と同様の接触、反応条件を挙げることができる。

[0143] 第三の工程において、第二の工程で得られた反応生成物に対して四価のチタノハロゲン化合物および第三の内部電子供与性化合物を接触、反応させる際、(第一の工程で加えた)マグネシウム化合物1モルに対する四価のチタノハロゲン化合物の使用量は、0.1～50モルであることが好ましく、0.2～20モルであることがより好ましく、0.3～10モルであることがさらに好ましい。

[0144] 第三の工程において、第二の工程で得られた反応生成物に対して、第三の内部電子供与性化合物を接触、反応させる際、(第一の工程で加えた)マグネシウム化合物1モルに対する第三の内部電子供与性化合物の使用量の比(第三の内部電子供与性化合物のモル量/マグネシウム化合物のモル量)は、0.001～10であることが好ましく、0.002～1であることがより

好ましく、0.003～0.6であることがさらに好ましい。

- [0145] また、第三の工程において、第二の工程で得られた反応生成物に対して、四価のチタンハロゲン化合物および第三の内部電子供与性化合物を接触、反応させる際、（第一の工程で加えた）第一の内部電子供与性化合物 1 モルに対する第三の内部電子供与性化合物の使用量のモル比（第三の内部電子供与性化合物のモル量／第一の内部電子供与性化合物モル量）は、0.01～0.9であることが好ましく、0.01～0.6であることがより好ましく、0.02～0.4であることがさらに好ましい。

第三の内部電子供与性化合物のモル量／第一の内部電子供与性化合物のモル量で表わされる比が上記範囲内にあることにより、第三の内部電子供与性化合物と四価のチタンハロゲン化合物からなる錯化合物が過剰に形成されることを抑制し易くなり、得られる固体触媒成分を用いてオレフィン類を重合させたときに、重合活性や立体規則性を容易に向上させることができる。

- [0146] また、第三の工程で使用する第三の内部電子供与性化合物のモル量は、第一の工程で使用した第一の内部電子供与性化合物のモル量よりも少なく、第二の工程で使用した第二の内部電子供与性化合物のモル量と同じかまたは少ない（第一の内部電子供与性化合物のモル量＞第二の内部電子供与性化合物のモル量 $\geq$ 第三の内部電子供与性化合物のモル量である）ことが好ましい。

- [0147] さらに、第二の工程で使用する第二の内部電子供与性化合物と第三の工程で使用する第三の内部電子供与性化合物との合計量は、第一の工程で使用する第一の内部電子供与性化合物の量よりも少ない（第一の内部電子供与性化合物のモル量＞（第二の内部電子供与性化合物のモル量＋第三の内部電子供与性化合物のモル量）である）ことが好ましい。

このため、第一の工程で使用する第一の内部電子供与性化合物 1 モルに対する第二の工程で使用する第二の内部電子供与性化合物および第三の工程で使用する第三の内部電子供与性化合物との合計モル量の比（第二の工程で使用する第二の内部電子供与性化合物および第三の工程で使用する第三の内部電子供与性化合物の合計モル量／第一の工程で使用する第一の内部電子供与

性化合物のモル量)が、0.02~0.95であることが好ましく、0.02~0.9であることがより好ましく、0.02~0.8であることがさらに好ましい。

[0148] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、第一の工程で使用する第一の内部電子供与性化合物が、芳香族ジカルボン酸ジエステル、脂肪族ポリカルボン酸エステルまたは脂環族ポリカルボン酸エステルであり、第二の工程で使用する第二の内部電子供与性化合物がカルボン酸ジエステル類、第三の工程で使用する第三の内部電子供与性化合物がカルボン酸ジエステル類である場合、第一の内部電子供与性化合物のエステル残基の炭素数、第二の内部電子供与性化合物のエステル残基の炭素数、第三の内部電子供与性化合物のエステル残基の炭素数の合計が、互いに同一であっても異なってもよい。

[0149] 一般的に、エステル残基の炭素数が小さい内部電子供与性化合物は、担体への吸着力が高く、固体触媒成分の粒子を凝集させやすいものの、上記エステル残基の炭素数が小さい内部電子供与性化合物のみを担持させた固体触媒成分は、重合時の活性が低下しやすい傾向にある。

一方、エステル残基の炭素数が大きい内部電子供与性化合物は、担体への吸着力が弱いものの、重合活性を高める作用がある。このため、エステル残基の炭素数が大きく、担体への吸着力が弱い内部電子供与性化合物を優先的に固体触媒成分中に含有させた後に、エステル残基の炭素数が小さく、担体への吸着力が強い傾向にある内部電子供与性化合物を少量接触、反応させるか、または分割添加により接触、反応させることが、触媒粒子の凝集や、重合時の活性低下といった現象を緩和できる点から好ましい。

[0150] また、第三の工程で不活性有機溶媒を使用する場合、不活性有機溶媒の使用量は、(第一の工程で加えた)マグネシウム化合物1モルに対し、0.001~500モルであることが好ましく、0.5~100モルであることがより好ましく、1.0~20モルであることがさらに好ましい。

[0151] なお、上述したように、本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造

方法においては、反応の効率性等を考慮して、マグネシウム化合物は第一の工程で必要量の全量を反応系に加えることが好ましく、第三の工程においては、マグネシウム化合物を反応系に加えないことが好ましい。

[0152] 第三の工程において、各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下、水分等を除去した状況下で、攪拌機を具備した容器中で、攪拌しながら行うことが好ましい。

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

[0153] 第三の工程においては、上記反応終了後、得られた反応物を洗浄処理することが好ましい。

上記洗浄処理は、通常洗浄液を用いて行われる。洗浄液としては、第一の工程で例示したものと同様のものを挙げることができる。

また、第三の洗浄工程における処理温度、処理方法、洗浄液の使用量、洗浄回数等は、上述した第一の工程における洗浄処理と同様である。

[0154] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第三の工程において各成分を接触、反応させた後、洗浄処理することにより、反応生成物中に残留する未反応原料成分や反応副生成物（アルコキシチタンハライドや四塩化チタン-カルボン酸錯体等）の不純物を除去することができる。

[0155] 上記反応終了後、適宜、洗浄処理後の懸濁液を静置し、上澄み液を除去してウェット状（スラリー状）としたり、さらに熱風乾燥等により乾燥状態にしたりしてもよい。

また、洗浄処理終了後、得られた生成物をそのままオレフィン類重合用固体触媒成分としてもよいし、洗浄終了後、後処理として、得られた生成物に対し、さらに四価のチタンハロゲン化合物を接触させ、洗浄処理した上で、オレフィン類重合用固体触媒成分としてもよい。上記後処理時の洗浄は、第三の工程における洗浄と同様に行うことができる。

[0156] 得られたオレフィン類重合用固体触媒成分は、噴霧装置を用いて溶液あるいは懸濁液を噴霧・乾燥させる、いわゆるスプレードライ法により粒子状に成形してもよく、スプレードライ法により粒子状に成形することにより、第一の工程において球状のマグネシウム化合物を用いなくとも、球状でかつ粒度分布のシャープなオレフィン類重合用固体触媒成分を容易に得ることができる。

[0157] なお、第二の工程および第三の工程において、反応系内のアルミニウム化合物およびケイ素化合物は、少量であるか、全く加えないことが好ましい。特に、反応系内に対し、アルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物や、アルコキシシランなどの有機ケイ素化合物は、加えないことが好ましい。

アルキルアルミニウム化合物や、アルキルアルミニウムハライド等の有機アルミニウム化合物の共存下に第二の工程や第三の工程の反応を施すと、生成物に担持させた内部電子供与性化合物が引き抜かれる反応が生じ易く、アルコキシシラン等のケイ素化合物の共存下に第二の工程や第三の工程を施すと、添加した内部電子供与性化合物と Si 化合物との吸着が競合し、期待する効果が得られ難くなる。

[0158] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法における好ましい態様としては、以下の態様が挙げられる。

第一の工程において、球状のマグネシウム化合物を不活性有機溶媒に懸濁して懸濁液を調製し、次いでこの懸濁液に四価のチタンハロゲン化合物を接触させ、反応処理を行う。上記懸濁液に四価のチタンハロゲン化合物を接触させる前または接触させた後に、第一の内部電子供与性化合物を、 $-20 \sim 130^{\circ}\text{C}$ で接触させた後、不活性有機溶媒で洗浄し、固体状の反応生成物 (α) を得る。第一の内部電子供与性化合物を、接触させる前または後に、低温熟成反応を行なうことが好ましい。

次いで、第二の工程において、上記第一の工程で得られた固体状の反応生成物 (α) に、不活性有機溶媒の存在下、第二の内部電子供与性化合物を 2

0～130℃、好ましくは30～120℃、さらに好ましくは80℃～110℃で接触させ、反応処理を行った後、不活性有機溶媒で洗浄し、固体反応生成物(β)を得る。

次いで、第三の工程において、上記第二の工程で得られた固体状の反応生成物(β)に、不活性有機溶媒の存在下、四価のチタンハロゲン化合物および第三の内部電子供与性化合物を20～130℃、好ましくは30～120℃、さらに好ましくは80℃～110℃で接触させ、反応させる処理を行ない、目的とするオレフィン類重合用固体触媒成分を得る。

[0159] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、第一の内部電子供与性化合物、第二内部電子供与性化合物、第三の内部電子供与性化合物の好ましい組合せを表1に示す。

表1に示すように、第一の内部電子供与性化合物、第二の内部電子供与性化合物、第三の内部電子供与性化合物の組合せとしては、それぞれ、(1) 芳香族ジカルボン酸ジエステル、芳香族ジカルボン酸ジエステル、芳香族ジカルボン酸ジエステル、(2) 芳香族ジカルボン酸ジエステル、エーテルカーボネート類、芳香族ジカルボン酸ジエステル、(3) 芳香族ジカルボン酸ジエステル、アルキル置換マロン酸ジエステル、アルキル置換マロン酸ジエステル、(4) アルキル置換マロン酸ジエステル、アルキル置換マロン酸ジエステル、アルキル置換マロン酸ジエステル、(5) アルキル置換マロン酸ジエステル、アルキル置換マロン酸ジエステル、エーテルカーボネート類、(6) アルキル置換マロン酸ジエステル、エーテルカーボネート類、アルキル置換マロン酸ジエステル、(7) アルキル置換マロン酸ジエステル、芳香族カルボン酸ジエステル、芳香族カルボン酸ジエステルの組み合わせであることが好ましい。

[0160]

[表1]

	第一の内部電子供与性化合物	第二の内部電子供与性化合物	第三の内部電子供与性化合物
(1)	芳香族ジカルボン酸ジエステル	芳香族ジカルボン酸ジエステル	芳香族ジカルボン酸ジエステル
(2)	芳香族ジカルボン酸ジエステル	エーテルカーボネート類	芳香族ジカルボン酸ジエステル
(3)	芳香族ジカルボン酸ジエステル	アルキル置換マロン酸 ジエステル	アルキル置換マロン酸 ジエステル
(4)	アルキル置換マロン酸 ジエステル	アルキル置換マロン酸 ジエステル	アルキル置換マロン酸 ジエステル
(5)	アルキル置換マロン酸 ジエステル	アルキル置換マロン酸 ジエステル	エーテルカーボネート類
(6)	アルキル置換マロン酸 ジエステル	エーテルカーボネート類	アルキル置換マロン酸 ジエステル
(7)	アルキル置換マロン酸 ジエステル	芳香族ジカルボン酸ジエステル	芳香族ジカルボン酸ジエステル

[0161] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法において、第一の内部電子供与性化合物～第三の内部電子供与性化合物として、上記（１）～（７）のいずれかの組み合わせからなるものを使用した場合、MFRや立体規則性に優れたオレフィン類の単独重合体や共重合体を容易に製造することができる。

[0162] 本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法においては、第一の工程における各成分の接触および反応を、第三成分であるポリシロキサンが存在下に行ってもよい。

[0163] ポリシロキサンとは、主鎖にシロキサン結合（ $-Si-O-$ 結合）を有する重合体であるが、シリコンオイルとも総称され、 $25^{\circ}C$ における粘度が $0.02 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{s}$ （ $2 \sim 10000$ センチストークス）、より好ましくは $0.03 \sim 5 \text{ cm}^2/\text{s}$ （ $3 \sim 500$ 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。

[0164] 鎖状ポリシロキサンとしては、ジシロキサンとしてヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ヘキサプロピルジシロキサン、ヘキサフェニルジシロキサン、 $1,3$ -ジビニルテトラメチルジシロキサン、 $1,3$ -ジクロロテトラメチルジシロキサン、 $1,3$ -ジブromoテトラメチルジシロ

キサン、クロロメチルペンタメチルジシロキサン、1, 3-ビス（クロロメチル）テトラメチルジシロキサン、またジシロキサン以外のポリシロキサンとして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が、また変性ポリシロキサンとしては、高級脂肪酸基置換ジメチルシロキサン、エポキシ基置換ジメチルシロキサン、ポリオキシアルキレン基置換ジメチルシロキサンが例示される。これらの中で、デカメチルシクロペンタシロキサン、及びジメチルポリシロキサンが好ましく、デカメチルシクロペンタシロキサンが特に好ましい。

[0165] 本発明の製造方法で得られるオレフィン重合用固体触媒成分において、マグネシウム原子の含有量は、10～70質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましく、15～40質量%がさらに好ましく、15～25質量%が特に好ましい。

本発明の製造方法で得られるオレフィン重合用固体触媒成分において、チタン原子の含有量は、0.5～8.0質量%が好ましく、0.5～5.0質量%が好ましく、0.5～3.0質量%がさらに好ましい。

本発明の製造方法で得られるオレフィン重合用固体触媒成分において、ハロゲン原子の含有量は、20～88質量%が好ましく、30～85質量%がより好ましく、40～80質量%がさらに好ましく、45～75質量%が一層好ましい。

本発明の製造方法で得られるオレフィン重合用固体触媒成分において、第一の内部電子供与性化合物の含有量は、0.1～30質量%が好ましく、0.3～25質量%がより好ましく、1.0～20質量%がさらに好ましい。

本発明の製造方法で得られるオレフィン重合用固体触媒成分において、第二の内部電子供与性化合物の含有量は、0.1～30質量%が好ましく、0.

3～20質量% がより好ましく、0.5～10質量%がさらに好ましい。

本発明の製造方法で得られるオレフィン重合用固体触媒成分において、第三の内部電子供与性化合物の含有量は、0.1～30質量%が好ましく、0.3～20質量%がより好ましく、0.5～10質量%がさらに好ましい。

本発明の製造方法で得られるオレフィン重合用固体触媒成分において、第一の内部電子供与性化合物、第二の内部電子供与性化合物および第三の内部電子供与性化合物の合計量は、1.5～30質量%であることが好ましく、3.0～25質量%であることがより好ましく、6.0～25質量%であることがさらに好ましい。

[0166] 本発明の製造方法で得られるオレフィン重合用固体触媒成分は、例えば、マグネシウム原子の含有量が15～25質量%、チタン原子の含有量が0.5～3.0質量%、ハロゲン原子の含有量が45～75質量%、第一の内部電子供与性化合物の含有量が2～20質量%、第二の内部電子供与性化合物の含有量が0.3～10質量%、第三の内部電子供与性化合物の含有量が0.3～10質量%、第一の内部電子供与性化合物、第二の内部電子供与性化合物および第三の内部電子供与性化合物の合計量が6.0～25質量%である場合に、固体触媒成分としての性能をバランスよく発揮することができる。

[0167] 本出願書類において、固体触媒成分中のマグネシウム原子の含有量は、固体触媒成分を塩酸溶液で溶解し、EDTA溶液で滴定するEDTA滴定方法により測定した値を意味するものとする。

本出願書類において、固体触媒成分中のチタン原子の含有量は、JIS 8311-1997「チタン鉱石中のチタン定量方法」に記載の方法（酸化還元滴定）に準じて測定した値を意味するものとする。

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

本出願書類において、固体触媒成分中の、第一の内部電子供与性化合物の

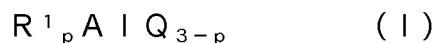
含有量、第二の内部電子供与性化合物の含有量、第三の内部電子供与性化合物の含有量、第一の内部電子供与性化合物～第三の内部電子供与性化合物の合計含有量は、後述する方法により測定した値を意味するものとする。

[0168] 本発明によれば、オレフィン類の単独重合または共重合を行う場合に、オレフィン類の重合活性および重合時の対水素活性に優れるとともに、MFRや立体規則性が高く優れた剛性を有するオレフィン類重合体を高い重合活性持続性の下で製造し得る新規なオレフィン類重合用固体触媒成分を簡便に製造する方法を提供することができる。

[0169] [オレフィン類重合用触媒]

次に、本発明のオレフィン類重合用触媒について説明する。

本発明のオレフィン類重合用触媒は、本発明の製造方法により得られるオレフィン類重合用固体触媒成分、下記一般式(1)



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

で表される有機アルミニウム化合物、および外部電子供与性化合物を接触させてなることを特徴とするものである。

[0170] 本発明のオレフィ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。

[0171] 一般式(1)で表わされる有機アルミニウム化合物において、 R^1 は炭素数1～6のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基等を挙げることができる。

[0172] 上記一般式(1)で表わされる有機アルミニウム化合物において、 Q は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、 Q がハロゲン原子である場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

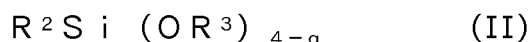
[0173] 一般式(1)で表わされる有機アルミニウム化合物として、具体的には、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、トリイソブチ

ルアルミニウム、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムハイドライドから選ばれる一種以上を挙げることができ、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好適である。

[0174] 本発明のオレフィン類重合用触媒において、外部電子供与性化合物としては、酸素原子あるいは窒素原子を含有する有機化合物が挙げられ、具体的には、例えばアルコール類、フェノール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、酸ハライド類、アルデヒド類、アミン類、アミド類、ニトリル類、イソシアネート類、有機ケイ素化合物、中でも $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する有機ケイ素化合物または $\text{Si}-\text{N}-\text{C}$ 結合を有するアミノシラン化合物等が挙げられる。

[0175] 上記外部電子供与性化合物のなかでも、安息香酸エチル、*p*-メトキシ安息香酸エチル、*p*-エトキシ安息香酸エチル、*p*-トルイル酸メチル、*p*-トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル等のエステル類、1,3-ジエーテル類、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を含む有機ケイ素化合物、 $\text{Si}-\text{N}-\text{C}$ 結合を含むアミノシラン化合物が好ましく、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する有機ケイ素化合物、 $\text{Si}-\text{N}-\text{C}$ 結合を有するアミノシラン化合物類が特に好ましい。

[0176] 上記外部電子供与性化合物のうち、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式 (II)



(式中、 R^2 は炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基またはアラルキル基であり、同一または異なってもよい。 R^3 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、アリル基またはアラルキル基であり、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。)で表される有機ケイ素化合物が挙げられる。

[0177] また、上記外部電子供与性化合物のうち、 $\text{Si}-\text{N}-\text{C}$ 結合を有するアミノシラン化合物としては、前記一般式 (III)



(式中、 R^4 と R^5 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状または炭素数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、同一でも異なってもよく、また R^4 と R^5 が互いに結合して環を形成してもよい。 R^6 は炭素数1～20の直鎖状または炭素数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の直鎖状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、アリール基またはアリールオキシ基であり、 R^6 が複数ある場合、複数の R^6 は同一でも異なってもよい。 s は1から3の整数である。)で表わされる有機ケイ素化合物が挙げられる。

[0178] 上記一般式(II)または一般式(III)で表わされる有機ケイ素化合物としては、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る。具体的には、 n -プロピ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、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 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、ビス(エチルアミノ) t-ブチルメチルシラン、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、n-プロピルトリエトキシシラン、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から選ばれる一種以上が挙げられる。

[0179] 本発明のオレフィン類重合用触媒において、本発明の製造方法で得られる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の含有割合は、本発明の効果が得られる範囲において任意に選定することができ、特に限定されるものではないが、本発明の製造方法で得られるオレフィン類重合用固体触媒成分中のチタン原子1モルあたり、有機アルミニウム化合物が、1~2000モルであることが好ましく、50~1000モルであることがより好ましい。また、有機アルミニウム化合物1モルあたり、外部電子供与性化合物が、0.002~10モルであることが好ましく、0.01~2モルであることがより好ましく、0.01~0.5モルであることがさらに好ましい。

[0180] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、(α) 本発明の製造方法で得られたオレフィン類重合用固体触媒成分、(β) 有機アルミニウム化合物および(

γ) 外部電子供与性化合物を、公知の方法で接触させることにより作製することができる。

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

(i) (α) 本発明の製造方法で得られたオレフィン類重合用固体触媒成分
→ (γ) 外部電子供与性化合物 → (β) 有機アルミニウム化合物

(ii) (β) 有機アルミニウム化合物 → (γ) 外部電子供与性化合物 → (α)
本発明の製造方法で得られたオレフィン類重合用固体触媒成分

(iii) (γ) 外部電子供与性化合物 → (α) 本発明の製造方法で得られたオ
レフィン類重合用固体触媒成分 → (β) 有機アルミニウム化合物

(iv) (γ) 外部電子供与性化合物 → (β) 有機アルミニウム化合物 → (α)
本発明の製造方法で得られたオレフィン類重合用固体触媒成分

上記接触例 (i) ~ (iv) において、接触例 (ii) が好適である。

なお、上記接触例 (i) ~ (iv) において、「→」は接触順序を意味し、
例えば、「(α) 本発明の製造方法で得られたオレフィン類重合用固体触媒
成分 → (β) 有機アルミニウム化合物 → (γ) 外部電子供与性化合物」は、

(α) 本発明の製造方法で得られたオレフィン類重合用固体触媒成分中に (β) 有機アルミニウム化合物を添加して接触させた後、(γ) 外部電子供与性化合物を添加して接触させることを意味する。

[0181] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、本発明の製造方法で得られた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、オレフィン類不存在下で接触させてなるものであってもよいし、オレフィン類の存在下で（重合系内で）接触させてなるものであってもよい。

[0182] 本発明によれば、オレフィン類の単独重合または共重合を行う場合に、オレフィン類の重合活性および重合時の対水素活性に優れるとともに、MFRや立体規則性が高く優れた剛性を有するオレフィン類重合体を高い重合活性持続性の下で製造し得る新規なオレフィン類重合用触媒を提供することがで

きる。

[0183] 次に、本発明のオレフィン類重合体の製造方法について説明する。

本発明のオレフィン類重合体の製造方法は、本発明の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ものである。

[0184] 本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等から選ばれる一種以上を挙げることができ、エチレン、プロピレンまたは1-ブテンが好適であり、プロピレンがより好適である。

[0185] プロピレンを重合する場合、他のオレフィン類との共重合を行ってもよく、プロピレンと他の α -オレフィンとのブロック共重合であることが好ましい。ブロック共重合により得られるブロック共重合体とは、2種以上のモノマー組成が連続して変化するセグメントを含む重合体であり、モノマー種、コモノマー種、コモノマー組成、コモノマー含量、コモノマー配列、立体規則性などポリマーの一次構造の異なるポリマー鎖（セグメント）が1分子鎖中に2種類以上繋がっている形態のものをいう。

共重合されるオレフィン類としては、炭素数2～20の α -オレフィン（炭素数3のプロピレンを除く）であることが好ましく、具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等を挙げることができ、これ等のオレフィン類は一種以上併用することができる。とりわけ、エチレンおよび1-ブテンが好適に用いられる。

[0186] 本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類の重合は、有機溶媒の存在下でも不存在下でも行うことができる。

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

[0187] オレフィン類の重合は、例えば、オートクレーブ等の反応炉内において、本発明のオレフィン類重合用触媒の存在下、オレフィン類導入し、加熱、加圧状態下に行う。

[0188] 本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、重合温度は、通常 200℃以下であるが、100℃以下が好ましく、活性や立体規則性の向上の観点からは、60～100℃がより好ましく、70～90℃がさらに好ましい。本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、重合圧力は、10MPa以下が好ましく、5MPa以下がより好ましい。

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

[0189] 本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、プロピレンと他のオレフィン類とのブロック共重合反応は、通常、本発明のオレフィン類重合用触媒の存在下、前段でプロピレン単独あるいは、プロピレンと少量の α -オレフィン（エチレン等）とを接触させ、次いで後段でプロピレンと α -オレフィン（エチレン等）とを接触させることにより実施することができる。なお、上記前段の重合反応を複数回繰り返し実施してもよいし、上記後段の重合反応を複数回繰り返し多段反応により実施してもよい。

[0190] プロピレンと他のオレフィン類とのブロック共重合反応は、具体的には、前段で（最終的に得られる共重合体に占める）ポリプロピレン部の割合が20～90重量%になるように重合温度および時間を調整して重合を行ない、次いで後段において、プロピレンおよびエチレンあるいは他の α -オレフィンを導入し、（最終的に得られる共重合体に占める）エチレン-プロピレンゴム（EPR）などのゴム部割合が10～80重量%になるように重合する。

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

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

また、重合時間（反応炉内の滞留時間）は、前段または後段の各重合段階

のそれぞれの重合段階で、あるいは連続重合の際においても、1分～5時間であることが好ましい。

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

[0191] 本発明のオレフィン類重合体の製造方法において、オレフィン類を重合（以下、適宜、本重合と称する。）するにあたり、重合対象となるオレフィン類に対して本発明のオレフィン類重合用触媒の構成成分の一部または全部を接触させることにより、予備的な重合（以下、適宜、予備重合と称する。）を行ってもよい。

[0192] 予備重合を行うに際して、本発明のオレフィン類重合用触媒の構成成分およびオレフィン類の接触順序は任意であるが、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内に先ず有機アルミニウム化合物を装入し、次いで本発明の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一種以上接触させることが好ましい。または、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内に先ず有機アルミニウム化合物を装入し、次いで外部電子供与性化合物を接触させ、更に本発明の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一種以上接触させることが好ましい。

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

[0193] 上記予備重合を行うことにより、触媒活性を向上させ、得られる重合体の立体規則性および粒子性状等を一層改善し易くなる。

[0194] 本発明によれば、MFRや立体規則性が高く優れた剛性を有するオレフィン類重合体を高い重合活性持続性の下で製造する新規な方法を提供すること

ができる。

[0195] 次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これらは例示であって、本発明を制限するものではない。

なお、以下に示す実施例および比較例において、ジアルコキシマグネシウム粒子の円形度、固体触媒成分中のマグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子および内部電子供与性化合物の含有量は、以下の方法により測定したものである。

[0196] (ジアルコキシマグネシウム粒子の円形度)

ジアルコキシマグネシウム粒子の円形度は、ジアルコキシマグネシウム粒子を走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製、J S M - 7 5 0 0 F）により、500～1000個の粒子が一画面に表示される程度の倍率で撮影し、撮影した粒子の中から無作為に500個以上を抽出し、画像解析処理ソフト（株式会社M O U N T E C H 製、M a c V i e w バージョン4.0）により各粒子の面積Sと周囲長Lを測定した後、各ジアルコキシマグネシウム粒子の円形度を下記式により算出したときの算術平均値として求めた。

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

[0197] (固体触媒成分中のマグネシウム原子の含有量)

固体触媒成分中のマグネシウム原子の含有量は、予め加熱減圧乾燥により溶媒成分を完全に除去した固体触媒成分を秤量後、塩酸溶液で溶解し、指示薬のメチルオレンジと飽和塩化アンモニウム溶液を加え、アンモニア水で中和後に加熱し、冷却後に一定容としたものをろ別して沈殿物（Tiの水酸化物）を除去し、得られたろ液を一定量分取し、加熱後に緩衝液とE B T 混合指示薬を加え、E D T A 溶液で滴定するE D T A 滴定方法により測定した。

[0198] (固体触媒成分中のチタン原子含有量)

固体触媒成分中のチタン原子含有量は、J I S 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。

[0199] (固体触媒成分中のハロゲン原子含有量)

固体触媒成分中のハロゲン原子含有量は、予め加熱減圧乾燥により溶媒成分を完全に除去した固体触媒成分を秤量し、硫酸と純水の混合溶液で処理して水溶液とした後に一定容としたものを所定量分取し、自動滴定装置（平沼産業株式会社製、COM-1500）を用い、硝酸銀標準溶液でハロゲン原子を滴定する硝酸銀滴定法により測定した。

[0200]（固体触媒成分中の内部電子供与性化合物の含有量）

固体触媒成分中に含まれる第一の内部電子供与性化合物～第三の内部電子供与性化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製、GC-14B）を用いて下記の条件にて測定することで求めた。また、各成分（各内部電子供与性化合物）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（ $\phi 2.6 \times 2.1$ m, Silicone SE-30 10%, Chromosorb WAWDMCS 80/100、ジーエルサイエンス（株）社製）

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

キャリアガス：ヘリウム、流量 40 ml / 分

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

[0201]（実施例 1）

<固体触媒成分の調製>

（1）第一の工程

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量 500 ml の丸底フラスコに、四塩化チタン 40 ml（364 ミリモル）およびトルエン 60 ml（565 ミリモル）を装入して、混合溶液を形成した。

次いで、球状のジエトキシマグネシウム（球形度 $1/w : 1.10$ ）20 g（175 ミリモル）とトルエン 80 ml（753 ミリモル）および、フタ

ル酸ジ-*n*-プロピル 1.8 ml (7.8 mmol) を用いて形成された懸濁液を、前記混合溶液中に添加した。その後、 -5°C で 1 時間攪拌し、 110°C まで昇温した。昇温途中で、フタル酸ジ-*n*-プロピル 5.4 ml (23.4 mmol) を分割添加した。 110°C に維持し、2 時間攪拌しながら反応させた後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

上記スラリー状の反応生成物に対し、 100°C のトルエン 187 ml を添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を 4 回繰り返すことにより洗浄した後、上記スラリー状の反応生成物に対し、トルエン 170 ml (1600 mmol) および四塩化チタン 30 ml (273 mmol) を加えて 110°C まで昇温し、2 時間攪拌しながら反応させた後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の固体成分 (I) を含む反応生成物を得た。

[0202] (2) 第二の工程

上記スラリー状の固体成分 (I) を含む反応生成物に、トルエンを加え、反応液中の四塩化チタンの濃度を 0.2 質量% に調整した上で昇温し、昇温途中で (2-エトキシエチル) エチルカーボネート 0.4 ml (2.5 mmol) を添加した後、 100°C で 1 時間攪拌しながら反応させ、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の固体成分 (II) を含む反応生成物を得た。

[0203] (3) 第三の工程

上記スラリー状の固体成分 (II) を含む反応生成物に、トルエン 170 ml (1600 mmol) および四塩化チタン 30 ml (273 mmol) を加えて 110°C まで昇温し、1 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、トルエンの上澄みを除去し、さらにトルエン 180 ml および四塩化チタン 20 ml (182 mmol) を加えて昇温し、(2-エトキシエチル) エチルカーボネート 0.4 ml (2.5 mmol) を添加した後、 110°C で 2 時間攪拌しながら反応させ、反応終了後、得られた反応液を静置し、上澄み

液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

反応終了後、得られたスラリー状の反応生成物に対し、100℃のトルエン187mlを添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を2回繰り返す、得られたスラリー状の反応生成物を、さらに60℃のn-ヘプタン150ml添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を5回繰り返すことにより洗浄して、オレフィン類重合用固体触媒成分(A1)約20gを得た。

なお、この固体触媒成分中(A1)のマグネシウム原子の含有率は20.3質量%、チタン原子の含有率は1.3質量%、ハロゲン原子の含有率は61.2質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は15.8質量%、(2-エトキシエチル)エチルカーボネートの含有量は1.9質量%であった。

[0204] <プロピレン重合触媒の形成およびプロピレン重合>

窒素ガスで完全に置換された内容積2.0リットルの攪拌機付オートクレーブに、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ミリモルおよび上記固体触媒成分(A1)をチタン原子として0.0013ミリモル装入して、オレフィン類重合用触媒を調製した。

上記内容積2.0リットルの攪拌機付オートクレーブに、さらに水素ガス9.0リットル、液化プロピレン1.4リットルを装入し、20℃、1.1MPaで5分間予備重合を行なった後に昇温し、70℃、3.5MPaで1時間重合反応を行なうことにより、プロピレン重合体(ポリプロピレン)を得た。

上記重合反応時における固体触媒成分1g当たりのプロピレン重合活性を以下の方法で測定するとともに、重合体のメルトフローレイト(MFR)、重合体のp-キシレン可溶分の割合(XS)および重合体のアイソタクチック・ペンタッド分率(NMR-mmm)を以下の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0205] <プロピレン重合活性>

固体触媒成分 1 g 当たりのプロピレン重合活性を、下記式により求めた。

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

[0206] <重合体の溶融流れ性 (MFR)>

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

[0207] <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、4.0 g の重合体 (ポリプロピレン) と、200 ml の p-キシレンを装入し、外部温度をキシレンの沸点以上 (約 150℃) とすることにより、フラスコ内部の p-キシレンの温度を沸点下 (137~138℃) に維持しつつ、2 時間かけて重合体を溶解した。その後 1 時間かけて液温を 23℃ まで冷却し、不溶解成分と溶解成分とを濾過分別した。上記溶解成分の溶液を採取し、加熱減圧乾燥により p-キシレンを留去し、得られた残留物の重量を求め、生成した重合体 (ポリプロピレン) に対する相対割合 (質量%) を算出して、キシレン可溶分 (XS) とした。

[0208] <重合体のアイソタクチック・ペンタッド分率 (NMR-mmmm)>

アイソタクチック・ペンタッド分率 (NMR-mmmm) は、A. Zambelli らによって *Macromolecules*, 6, 925 (1973) に記載されている方法によって測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖 (換言すればプロピレンモノマー単位が 5 個連続してメソ結合した連鎖) の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率 (%) であり、¹³C-NMR を用いて算出する。具体的には、¹³C-NMR スペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピークに対する mmmm ピークの面積分率を、アイソタクチック・ペンタッド分率として求めた。

重合体のアイソタクチック・ペンタッド分率 (NMR-mmmm) は、日本電子 (株) 製 JNM-ECA400 を用いて、以下の条件で ¹³C-NMR

測定を行うことにより、算出した。

(^{13}C - NMR 測定条件)

測定モード : プロトンデカップリング法

パルス幅 : $7.25 \mu\text{sec}$

パルス繰り返し時間 : 7.4sec

積算回数 : 10,000回

溶媒 : テトラクロロエタン- d_2

試料濃度 : $200 \text{mg} / 3.0 \text{ml}$

[0209] <曲げ弾性率 (FM)>

JIS K 7171に従い、上記重合体を用いて物性測定用の試験片を射出成形し、 23°C に調節された恒温室内で、状態調節を144時間以上行なった後、表面に液体や粉体の滲出が認められなかったものを試験片として用い、試験片の曲げ弾性率 (FM) (MPa) を測定した。

[0210] <共重合触媒の形成およびエチレン・プロピレンブロック共重合>

上記で得られた固体触媒成分 (A1) を用いて以下のとおり共重合触媒を調製した後、以下の方法により多段重合を実施して共重合体を作製し、以下の方法により、共重合時におけるエチレン・プロピレンブロック共重合活性 (ICP (インパクトコポリマー) 重合活性) を測定して重合活性持続性を評価するとともに、さらに得られたエチレン・プロピレンブロック共重合体のブロック率、曲げ弾性率 (FM)、アイゾッド衝撃強度を測定した。

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2.4ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.24ミリモルおよび上記固体触媒成分 (A1) をチタン原子換算で0.003ミリモル装入し、エチレン-プロピレン共重合触媒 (B1) を調製した。

上記エチレン-プロピレン共重合触媒 (B1) を含む攪拌機付オートクレーブに、さらに液化プロピレン15モルと水素ガス0.20MPa (分圧) を装入し、 20°C で5分間予備重合を行なった後、 70°C で75分間、一段

目のプロピレン（ホモ段）重合反応を行なった後、常圧に戻し、次いでオートクレーブ内を窒素置換してからオートクレーブの計量を行なった。次に、エチレン／プロピレン／水素を、それぞれモル比が1.0／1.0／0.043となるように上記攪拌機付オートクレーブ内に装入した後、70℃まで昇温し、エチレン／プロピレン／水素を、それぞれリットル／分が2／2／0.086の割合となるように導入しつつ、1.2MPa、70℃、1時間の条件で反応させることにより、エチレン－プロピレン共重合体を得た。

エチレン－プロピレン共重合活性（kg－ICP／（g－cat・時間））を以下の方法により測定するとともに、得られたエチレン－プロピレン共重合体について、上述した方法により曲げ弾性率（FM）を測定し、さらに、以下の方法により、ブロック率（質量％）およびアイゾット衝撃強度を測定した。結果を表3に示す。

[0211] <エチレン・プロピレンブロック共重合活性（ICP活性）（kg－ICP／（g－cat・時間））>

エチレン・プロピレンブロック共重合体形成時におけるエチレン・プロピレンブロック共重合活性（ICP活性）は、以下の式により算出した。

エチレン・プロピレンブロック共重合活性（kg－ICP／（g－cat・時間））＝（（I（kg）－G（kg））／オレフィン類重合用触媒に含まれる固体触媒成分の質量（g））／1.0（時間）

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

[0212] <ブロック率（質量％）>

得られた共重合体のブロック率は、以下の式により算出した。

ブロック率（質量％）＝{（I（kg）－G（kg））／（I（kg）－F（kg））} × 100

ここで、Iは共重合反応終了後のオートクレーブ質量（kg）、Gはホモ

PP重合終了後、未反応モノマーを除去した後のオートクレーブ質量（kg）、Fはオートクレーブ質量（kg）である。

[0213] <アイゾット衝撃強度>

得られたエチレン-プロピレン共重合体に対し、IRGANOX 1010（BASF社製）0.10重量%、IRGAFOS 168（BASF社製）0.10重量%、およびステアリン酸カルシウム0.08重量%を配合し、単軸押出機にて混練造粒してペレット状のエチレン-プロピレン共重合体を得た。

次いで、上記ペレット状の共重合体を、金型温度60℃、シリンダー温度230℃に保持した射出成形機に導入し、射出成形により物性測定用の試験片を射出成形した。

成型後の試験片について、23℃に調節された恒温室内で、状態調節を144時間以上行った後、IZOD試験機（株式会社東洋精機製作所製、アイゾット衝撃試験機 型番A-121804405）を用い、JISK7110「アイゾット衝撃強さの試験方法」に従い、23℃と-30℃における試験片のアイゾット衝撃強度を測定した。

試験片形状：ISO 180/4A、厚さ3.2mm、幅12.7mm、長さ63.5mm

ノッチ形状：タイプAノッチ（ノッチ半径0.25mm）、ノッチ付き金型にて形成

温度条件：23℃および-30℃

衝撃速度：3.5m/s

公称振り子エネルギー：23℃測定時 5.5J、-30℃測定時 2.75J

[0214] （実施例2）

第三の工程において、（2-エトキシエチル）エチルカーボネート0.4ml（2.5ミリモル）の代わりにフタル酸ジ-n-プロピル0.5ml（2.2ミリモル）を用いる以外は、実施例1と同様に処理して固体触媒成分

(A 2) を調製し、オレフィン類重合用固体触媒成分 (A 2) 約 20 g を得た。

なお、この固体触媒成分中 (A 1) のマグネシウム原子の含有率は 20.3 質量%、チタン原子の含有率は 1.6 質量%、ハロゲン原子の含有率は 60.5 質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は 16.1 質量%、(2-エトキシエチル) エチルカーボネートの含有量は 1.1 質量%であった。

固体触媒成分 (A 1) の代わりに上記固体触媒成分 (A 2) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、プロピレン重合触媒およびエチレン-プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合 (ICP) 活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 2 および表 3 に示す。

[0215] (実施例 3)

実施例 2 において得られた固体触媒成分 (A 2) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルおよび 0.24 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルビス (エチルアミノ) シラン (DCPEAS) 0.13 ミリモルおよび 0.24 ミリモルを用いた以外は実施例 2 と同様に処理して、プロピレン重合触媒およびエチレン-プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合 (ICP) 活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 2 および表 3 に示す。

[0216] (実施例 4)

実施例 2 において得られた固体触媒成分 (A 2) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルおよび 0.24 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 ミリモルおよび 0.24 ミリモルを用いた以外は実施例 2 と同様に処理

して、プロピレン重合触媒およびエチレン-プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合（ICP）活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表2および表3に示す。

[0217]（実施例5）

実施例2の第二の工程における（2-エトキシエチル）エチルカーボネートの添加量を0.4 ml（2.5ミリモル）から0.6 ml（3.7ミリモル）に変更し、さらに、第三の工程におけるフタル酸ジ-n-プロピルの添加量を0.5 ml（2.2ミリモル）から0.6 ml（2.6ミリモル）に変更した以外は、実施例2と同様に処理して、オレフィン類重合用固体触媒成分（A3）約20 gを得た。

なお、この固体触媒成分中（A3）のマグネシウム原子の含有率は19.9質量%、チタン原子の含有率は1.3質量%、ハロゲン原子の含有率は61.3質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は15.7質量%、（2-エトキシエチル）エチルカーボネートの含有量は2.0質量%であった。

固体触媒成分（A1）の代わりに上記で得られた固体触媒成分（A3）を用いた以外は実施例1と同様にして、プロピレン重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンを調製して、プロピレン重合活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0218]（実施例6）

実施例2の第二の工程において、（2-エトキシエチル）エチルカーボネート0.4 ml（2.5ミリモル）の代わりに同モルの3,3-ビス（メトキシメチル）-2,6-ジメチルヘプタンを用いる以外は、実施例2と同様に処理して固体触媒成分（A4）を調製した。

なお、この固体触媒成分（A4）中、マグネシウム原子の含有率は20.4質量%、チタン原子の含有率は1.3質量%、ハロゲン原子の含有率は6

0.8質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は14.6質量%、3,3-ビス(メトキシメチル)-2,6-ジメチルヘプタンの含有量は1.8質量%であった。

固体触媒成分(A1)の代わりに上記で得られた固体触媒成分(A4)を用いた以外は実施例1と同様にして、プロピレン重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンを調製して、プロピレン重合活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0219] (実施例7)

実施例6の第三の工程において、フタル酸ジ-n-プロピル0.5ml(2.2ミリモル)の代わりに同モルの3,3-ビス(メトキシメチル)-2,6-ジメチルヘプタンを用いる以外は、実施例6と同様に処理して固体触媒成分(A5)を調製した。なお、この固体触媒成分中(A5)中、マグネシウム原子の含有率は20.2質量%、チタン原子の含有率は1.2質量%、ハロゲン原子の含有率は61.6質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は15.3質量%、3,3-ビス(メトキシメチル)-2,6-ジメチルヘプタンの含有量は3.7質量%であった。

固体触媒成分(A1)の代わりに上記で得られた固体触媒成分(A5)を用いた以外は実施例1と同様にして、プロピレン重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンを調製して、プロピレン重合活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0220] (実施例8)

<固体触媒成分の調製>

(1) 第一の工程

窒素ガスで十分に置換した容量500mlの丸底フラスコに、n-ヘプタン120ml(819ミリモル)を導入し、更に、無水塩化マグネシウム15g(158ミリモル)、テトラブトキシチタン106ml(274ミリモル)を添加して、90℃で1.5時間反応させて均一な溶解液とした後、40℃に冷却し、40℃の温度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24m l（88ミリモル）添加し、5時間析出反応を行った。得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た後、得られた反応生成物をn-ヘプタンで十分に洗浄した。

次いで、窒素ガスで十分に置換した、攪拌装置を備えた容量500m lの丸底フラスコに、上記反応生成物を40g導入し、更にn-ヘプタンを導入して、反応生成物の濃度が200mg/m lになる様に調整した後、さらに SiCl_4 を12m l（105ミリモル）添加して、90℃で3時間反応を行った。得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た後、得られた反応生成物をn-ヘプタンで十分に洗浄した。

次いで、得られた反応生成物のスラリー濃度が100mg/m lになる様にn-ヘプタンを導入し、 TiCl_4 を20m l（182ミリモル）加えた後、フタル酸ジブチル7.2m l（27.1ミリモル）を添加し、95℃で3時間反応させた後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

上記スラリー状の反応生成物に対し、n-ヘプタン120m lを添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を7回繰り返すことにより洗浄して、スラリー状の固体成分（I）を含む反応生成物を得た。

[0221] （2）第二の工程

上記スラリー状の固体成分（I）を含む反応生成物に、n-ヘプタン100m l（695ミリモル）を導入した。次いで、（2-エトキシエチル）エチルカーボネート0.6m l（3.8ミリモル）を添加した後、95℃で3時間反応させ、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の固体成分（II）を含む反応生成物を得た。

[0222] （3）第三の工程

上記スラリー状の固体成分（II）を含む反応生成物に、トルエン187m l（1760ミリモル）および、四塩化チタン20m l（182ミリモル）

を加えて昇温し、80℃でフタル酸ジエチル1.0m l（5.0ミリモル）を添加した後、還流下で1時間攪拌しながら反応させ、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

反応終了後、得られたスラリー状の反応生成物に対し、100℃のトルエン187m lを添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を2回繰り返し、さらに60℃のn-ヘプタン150m l添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を5回繰り返すことにより洗浄して、オレフィン類重合用固体触媒成分（A6）約20gを得た。

なお、この固体触媒成分（A6）中の中、マグネシウム原子の含有率は19.7質量%、チタン原子の含有率は2.0質量%、ハロゲン原子の含有率は62.1質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は12.6質量%、（2-エトキシエチル）エチルカーボネートの含有量は1.4質量%であった。

[0223] <プロピレン重合触媒の形成およびプロピレン重合>

固体触媒成分（A1）に代えて上記固体触媒成分（A6）を用いる以外は実施例1と同様にして、プロピレン重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンを調製して、プロピレン重合活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0224] （比較例1）

<固体触媒成分の合成>

以下に示すように、第三の工程を施すことなく、固体触媒成分を調製した。

（1）第一の反応工程

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量500m lの丸底フラスコに四塩化チタン20m l（182ミリモル）およびトルエン40m l（376ミリモル）を装入して、混合溶液を形成した。

次いで、球状ジエトキシマグネシウム（球形度1/w：1.10）10g（88ミリモル）およびトルエン47m l（442ミリモル）により形成さ

れた懸濁液を、上記混合溶液中に添加した。その後、4℃で1時間攪拌し、フタル酸ジ-n-ブチル2.7m l (10.2ミリモル)を加えた後、105℃に昇温し、2時間攪拌しながら反応させた後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

上記スラリー状の反応生成物に対し、100℃のトルエン87m lを添加、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を4回繰り返すことにより洗浄した後、さらに四塩化チタン20m lおよびトルエン80m lを加え、100℃に昇温し、2時間攪拌しながら反応させた後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

上記スラリー状の反応生成物に対し、100℃のトルエン87m lを添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を4回繰り返すことにより洗浄して、スラリー状の固体成分(I)を含む反応生成物を得た。

[0225] (2) 第二の反応工程

上記スラリー状の固体成分(I)を含む反応生成物に、四塩化チタン20m l (182ミリモル)、トルエン47m l (442ミリモル)およびフタル酸ジ-n-ブチル0.54m l (2.0ミリモル)を加えて100℃まで昇温し、2時間攪拌しながら反応させ、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の固体成分(II)を含む反応生成物を得た。

反応終了後、得られたスラリー状の反応生成物に対し、100℃のトルエン87m lを添加、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を4回繰り返す、さらに40℃のn-ヘプタン67m lを添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を10回繰り返すことにより洗浄して、スラリー状の固体触媒成分(a1)を得た。

なお、この固体触媒成分(a1)中のマグネシウム原子の含有率は18.8質量%、チタン原子の含有率は1.9質量%、ハロゲン原子の含有率は64.0質量%であり、フタル酸ジエステルの合計含有量は14.9質量%であった。

[0226] <オレフィン重合触媒の形成およびオレフィン重合>

固体触媒成分（A 1）に代えて上記固体触媒成分（a 1）を用いた以外は、実施例 1 と同様に、プロピレン重合触媒およびエチレン-プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合（ICP）活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 2 および表 3 に示す。

[0227] （比較例 2）

上記比較例 1 の（2）第二の反応工程において、フタル酸ジ-n-ブチル 0.54 ml（2.0 ミリモル）をジイソブチルマロン酸ジメチル 3.3 ml（13.4 ミリモル）に変更した以外は、比較例 1 と同様に処理して、固体触媒成分（a 2）を調製した。

なお、この固体触媒成分（a 2）中のマグネシウム原子の含有率は 18.6 質量%、チタン原子の含有率は 1.5 質量%、ハロゲン原子の含有率は 64.9 質量%であり、フタル酸ジエステルとジイソブチルマロン酸ジエステルの合計含有量は 13.8 質量%であった。

固体触媒成分（A 1）に代えて上記固体触媒成分（a 2）を用いた以外は実施例 1 と同様に、プロピレン重合触媒およびエチレン-プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合（ICP）活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 2 および表 3 に示す。

[0228] （実施例 9）

第二の工程の（2-エトキシエチル）エチルカーボネート 0.4 ml（2.5 ミリモル）をフタル酸ジ-n-プロピル 0.7 ml（3.0 ミリモル）、第三の工程の（2-エトキシエチル）エチルカーボネート 0.4 ml（2.5 ミリモル）をフタル酸ジ-n-プロピル 0.7 ml（3.0 ミリモル）とした以外は、実施例 1 と同様に処理して固体触媒成分（A 7）を調製し、

オレフィン類重合用固体触媒成分（A 7）約 20 g を得た。

なお、この固体触媒成分中（A 7）のマグネシウム原子の含有率は 18.6 質量%、チタン原子の含有率は 2.3 質量%、ハロゲン原子の含有率は 59.0 質量%であり、フタル酸ジエステルの合計含有量は 20.0 質量%であった。

固体触媒成分（A 1）の代わりに上記で得られた固体触媒成分（A 7）を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン（CMDMS）0.13 ミリモルおよび 0.24 ミリモルの代わりに、それぞれ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 0.24 ミリモルを用いた以外は実施例 1 と同様にして、プロピレン重合触媒およびエチレン・プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合（ICP）活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 2 および表 3 に示す。

[0229] （実施例 10）

第二の工程の（2-エトキシエチル）エチルカーボネート 0.4 ml（2.5 ミリモル）をジイソブチルマロン酸ジメチル 0.8 ml（3.2 ミリモル）、第三の工程の（2-エトキシエチル）エチルカーボネート 0.4 ml（2.5 ミリモル）をジイソブチルマロン酸ジメチル 0.8 ml（3.2 ミリモル）とした以外は、実施例 1 と同様に処理して固体触媒成分（A 8）を調製し、オレフィン類重合用固体触媒成分（A 8）約 20 g を得た。

なお、この固体触媒成分中（A 8）のマグネシウム原子の含有率は 19.0 質量%、チタン原子の含有率は 2.1 質量%、ハロゲン原子の含有率は 60.1 質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は 18.8 質量%、ジイソブチルマロン酸ジメチルの含有量は 4.7 質量%であった。

固体触媒成分（A 7）に代えて上記固体触媒成分（A 8）を用いた以外は実施例 9 と同様にして、プロピレン重合触媒およびエチレン・プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロ

ック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合（ICP）活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表2および表3に示す。

[0230]（実施例11）

第二の工程の（2-エトキシエチル）エチルカーボネート0.4m l（2.5ミリモル）をベンジリデンマロン酸ジエチル0.4m l（1.8ミリモル）、第三の工程の（2-エトキシエチル）エチルカーボネート0.4m l（2.5ミリモル）をベンジリデンマロン酸ジエチル0.4m l（1.8ミリモル）とした以外は、実施例1と同様に処理して固体触媒成分（A9）を調製し、オレフィン類重合用固体触媒成分（A9）約20gを得た。

なお、この固体触媒成分中（A9）のマグネシウム原子の含有率は19.4質量%、チタン原子の含有率は1.7質量%、ハロゲン原子の含有率は61.3質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は16.9質量%、ベンジリデンマロン酸ジエチルの含有量は6.0質量%であった。

固体触媒成分（A1）に代えて上記固体触媒成分（A9）を用いた以外は実施例1と同様にして、プロピレン重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンを調製して、プロピレン重合活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0231]（実施例12）

<固体触媒成分の調製>

（1）第一の工程

窒素ガスで十分に置換した、容量500m lの丸底フラスコに、n-ヘプタン120m l（819ミリモル）を導入し、更に、無水塩化マグネシウム15g（158ミリモル）、テトラブトキシチタン106m l（274ミリモル）を添加して、90℃で1.5時間反応させて均一な溶解液とした後、40℃に冷却し、40℃の温度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24m l（88ミリモル）添加し、5時間析出反応を行った。得られた反応液を静置し、上澄み液を除去す

ることにより、スラリー状の反応生成物を得た後、得られた反応生成物を *n*-ヘプタンで十分に洗浄した。

次いで、窒素ガスで十分に置換した、攪拌装置を備えた容量 500 ml の丸底フラスコに、上記反応生成物を 40 g 導入し、更に *n*-ヘプタンを導入して、反応生成物の濃度が 200 mg/ml になる様に調整した後、さらに SiCl_4 を 12 ml (105 ミリモル) 添加して、90℃で3時間反応を行った。得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た後、得られた反応生成物を *n*-ヘプタンで十分に洗浄した。

次いで、得られた反応生成物のスラリー濃度が 100 mg/ml になる様に *n*-ヘプタンを導入し、 TiCl_4 を 20 ml (182 ミリモル) 加えた後、フタル酸ジブチル 7.2 ml (27.1 ミリモル) を添加し、95℃で3時間反応させた後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

上記スラリー状の反応生成物に対し、*n*-ヘプタン 120 mL を添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を 7 回繰り返すことにより洗浄して、スラリー状の固体成分 (I) を含む反応生成物を得た。

[0232] (2) 第二の工程

上記スラリー状の固体成分 (I) を含む反応生成物に、*n*-ヘプタン 100 ml (695 ミリモル) を導入した。次いで、フタル酸ジ-*n*-プロピル 1.0 ml (4.4 ミリモル) を添加した後、95℃で3時間反応させ、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の固体成分物 (II) を含む反応生成物を得た。

[0233] (3) 第三の工程

上記スラリー状の固体成分 (II) を含む反応生成物に、トルエン 187 ml (1760 ミリモル) および、四塩化チタン 20 ml (182 ミリモル) を加えて昇温し、フタル酸ジエチル 1.0 ml (5.0 ミリモル) を添加した後、還流下で1時間攪拌しながら反応させ、得られた反応液を静置し、

上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

反応終了後、得られたスラリー状の反応生成物に対し、100℃のトルエン187mlを添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を2回繰り返し、さらに60℃のn-ヘプタン150ml添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を5回繰り返すことにより洗浄して、オレフィン類重合用固体触媒成分(A10)約20gを得た。

なお、この固体触媒成分(A10)中のマグネシウム原子の含有率は18.9質量%、チタン原子の含有率は1.8質量%、ハロゲン原子の含有率は63.6質量%であり、カルボン酸ジエステルの合計含有量は15.4質量%、フタル酸ジエチルの含有量は2.5質量%であった。

[0234] <重合触媒の形成およびプロピレン重合>

固体触媒成分(A7)に代えて上記固体触媒成分(A10)を用い、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)0.13ミリモルの代わりに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、さらに水素ガス添加量を9.0リットルから6.0リットルに変更した以外は、実施例9と同様にして、プロピレン重合用触媒の形成およびプロピレン重合を行い、重合活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0235] (実施例13)

実施例12において得られた固体触媒成分(A10)を用い、ジエチルアミノトリエトキシシラン(DEATES)0.13ミリモルの代わりにジシクロペンチルビス(エチルアミノ)シラン(DCPEAS)0.13ミリモルを用いた以外は、実施例12と同様にして、重合用触媒の形成およびプロピレン重合を行い、重合活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0236]

[表2]

	重合活性 (kg-pp/g-cat)	MFR (g/10 分)	XS (質量%)	NMR-mmmm (%)
実施例 1	42.2	4.0	0.6	99.1
実施例 2	56.9	4.4	0.9	98.9
実施例 3	53.5	33	0.9	99.0
実施例 4	50.7	28	1.0	98.9
実施例 5	45.5	4.9	0.7	—
実施例 6	55.0	5.1	0.6	99.0
実施例 7	48.4	7.3	0.6	99.0
実施例 8	41.6	6.6	0.9	—
実施例 9	64.3	2.6	0.5	98.8
実施例 10	56.2	5.7	1.0	98.6
実施例 11	58.8	3.0	0.7	—
実施例 12	44.2	34	0.8	—
実施例 13	48.3	39	0.7	—
比較例 1	57.6	29	0.9	97.7
比較例 2	63.1	46	0.9	97.6

[0237] [表3]

	ICP 共重合活性 (kg-ICP/g-cat・h)	MFR (g/10 分)	ブロック率 (質量%)	FM (MPa)	アイゾット衝撃 強度(23°C) (J/m)	アイゾット衝撃 強度(-30°C) (J/m)
実施例 1	17.0	9.3	27	1200	破断せず	7.7
実施例 2	16.3	12	24	1250	16.5	6.7
実施例 3	18.6	20	28	1050	破断せず	9.2
実施例 4	12.5	24	22	1400	10.5	4.6
実施例 9	21.6	10	23	1300	12.0	4.8
実施例 10	18.3	15	23	1350	11.5	4.6
比較例 1	11.3	9.8	20	1050	8.5	4.9

[0238] 表 2 および表 3 の結果から、実施例 1 ～実施例 13 で得られた固体触媒成分を用いて調製されたオレフィン類重合用触媒は、オレフィン類の重合活性が高く、ICP 重合活性が高いことから共重合時におけるオレフィン類の重合持続性に優れ、また、得られたプロピレン重合体は、溶融流れ性 (MFR) が良好であることから成形性に優れるとともに、キシレン可溶分 (XS)

およびアイソタクチック・ペンタッド分率（NMR－mmmm）が良好であることから立体規則性に優れ、さらに、得られた共重合体のブロック率が良好であることから、インパクトコポリマー（ICP）共重合性能に優れることが分かる。また、剛性と耐衝撃性のバランスも改善されていることが分かる。

一方、表2および表3の結果から、比較例1および比較例2で得られたオレフィン類重合用触媒は、第二の工程または第三の工程を施すことなく調製された固体触媒成分を用いてなるものであり、得られたプロピレン重合体は、キシレン可溶分（XS）およびアイソタクチック・ペンタッド分率（NMR－mmmm）が低いことから、立体規則性に劣ることが分かる。また、ICP重合活性が低いことから共重合時におけるオレフィン類の重合持続性に劣り、得られた共重合体のブロック率が低いことから共重合活性に劣り、さらに得られた共重合体は、曲げ弾性率（FM）およびアイゾット衝撃強度のバランスに改善の余地があり、十分な剛性を有さないものであることが分かる。

[0239]（実施例14）

<固体触媒成分の調製>

（1）第一の工程

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量500mlの丸底フラスコに、四塩化チタン40ml（364ミリモル）およびトルエン60ml（565ミリモル）を装入して、混合溶液を形成した。

次いで、球状のジエトキシマグネシウム（円形度：1.10）20g（175ミリモル）とトルエン80ml（753ミリモル）、およびジイソブチルマロン酸ジエチル2.2ml（7.8ミリモル）を用いて形成された懸濁液を、前記混合溶液中に添加してから－5℃で1時間攪拌後、110℃まで昇温した。昇温途中で、ジイソブチルマロン酸ジエチル6.6ml（23.4ミリモル）を分割添加した。110℃に維持し、2時間攪拌しながら反応させた後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラ

リー状の反応生成物を得た。

上記スラリー状の反応生成物に対し、 100°C のトルエン 187 ml を添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を4回繰り返すことにより洗浄して、スラリー状の固体成分(I)を含む反応生成物を得た。

[0240] (2) 第二の工程

上記スラリー状の固体成分(I)を含む反応生成物に、トルエンを加え反応液中の四塩化チタンの濃度を 0.2 質量%に調整した上で昇温し、 80°C でジイソブチルマロン酸ジメチル 0.8 ml (3.2 ミリモル)を添加し、 80°C を維持しつつ1時間攪拌しながら反応させた後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の固体成分(II)を含む反応生成物を得た。

[0241] (3) 第三の工程

上記スラリー状の固体成分(II)を含む反応生成物に、トルエン 170 ml (1600 ミリモル)および四塩化チタン 30 ml (273 ミリモル)を加えて 110°C まで昇温し、2時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、トルエンの上澄みを除去し、さらにトルエン 180 ml および四塩化チタン 20 ml (182 ミリモル)を加えて昇温し、 80°C でジイソブチルマロン酸ジメチル 0.8 ml (3.2 ミリモル)を添加した後、 110°C まで昇温し、1時間攪拌しながら反応させた。

反応終了後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

得られたスラリー状の反応生成物に対し、 100°C のトルエン 187 ml を添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を2回繰り返し、さらに 60°C のn-ヘプタン 150 ml 添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を5回繰り返すことにより洗浄し、減圧乾燥により溶媒成分を留去して、オレフィン類重合用固体触媒成分(C1)約 20 g を得た。

なお、この固体触媒成分中(C1)のマグネシウム原子の含有率は 18 。

1 質量%、チタン原子の含有率は 2. 8 質量%、ハロゲン原子の含有率は 2. 8 質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は 1 8. 0 質量%、ジイソブチルマロン酸ジメチルの含有量は 6. 5 質量%であった。

[0242] <プロピレン重合触媒の形成およびプロピレン重合>

窒素ガスで完全に置換された内容積 2. 0 リットルの攪拌機付オートクレーブに、トリエチルアルミニウム 1. 3 2 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0. 1 3 ミリモルおよび上記固体触媒成分 (C 1) をチタン原子として 0. 0 0 1 3 ミリモル装入して、オレフィン類重合用触媒を調製した。

上記内容積 2. 0 リットルの攪拌機付オートクレーブに、さらに水素ガス 1. 5 リットル、液化プロピレン 1. 4 リットルを装入し、2 0 °C、1. 1 MP a で 5 分間予備重合を行なった後に昇温し、7 0 °C、3. 5 MP a で 1 時間重合反応を行なうことにより、プロピレン重合体 (ポリプロピレン) を得た。

上記重合反応時における固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性を上述した方法で測定するとともに、重合体の p-キシレン可溶分の割合 (XS)、重合体のメルトフローレイト (MFR)、重合体のアイソタクチック・ペンタッド分率 (NMR-mm mm) および、重合体の曲げ弾性率 (FM) を以上述した方法で測定した。結果を表 4 に示す。

[0243] <共重合触媒の形成およびエチレン・プロピレンブロック共重合>

上記固体触媒成分を用いて以下のとおり共重合触媒を調製した後、以下の方法により多段重合により共重合体を作製し、共重合時における、エチレン・プロピレンブロック共重合活性 (ICP (インパクトコポリマー) 活性) を測定して重合活性持続性を評価するとともに、さらに得られたエチレン・プロピレンブロック共重合体のメルトフローレイト (MFR)、ブロック率、曲げ弾性率 (FM)、アイゾッド衝撃強度を測定した。

[0244] 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 2. 4 ミリモル、ジシクロペンチルジメチ

キシラン（DCPDMS）0.24ミリモルおよび上記固体触媒成分（C1）をチタン原子換算で0.003ミリモル装入し、エチレン／プロピレン共重合触媒（D1）を調製した。

上記エチレン／プロピレン共重合触媒（D1）を含む攪拌機付オートクレーブに、さらに液化プロピレン15モルと水素ガス0.20MPa（分圧）を装入し、20℃で5分間予備重合を行なった後、70℃で75分間、一段目のプロピレン重合反応（ホモ段）を行なった後、常圧に戻した。

次に、エチレン／プロピレン／水素を、それぞれモル比が1.0／1.0／0.043となるように上記攪拌機付オートクレーブ内に投入した後、70℃まで昇温し、エチレン／プロピレン／水素を、それぞれリットル／分が2／2／0.086の割合となるように導入しつつ、1.2MPa、70℃、1時間の条件で反応させることにより、エチレン／プロピレン共重合体を得た。

得られたエチレン／プロピレン共重合体において、上述した方法により、エチレン・プロピレン共重合（ICP）活性（g-ICP／（g-cat・時間））、メルトフローレート（MFR）、ブロック率（質量%）、曲げ弾性率（FM）およびアイゾット衝撃強度を上述した方法により測定した。結果を表5に示す。

[0245]（実施例15）

実施例14の第一の工程において、昇温途中で分割添加するジイソブチルマロン酸ジエチルの添加量を、6.6ml（23.4ミリモル）から5.9ml（21.1ミリモル）に変更し、第二の工程におけるジイソブチルマロン酸ジメチルの添加量を0.8ml（3.2ミリモル）から0.4ml（1.6ミリモル）に変更し、さらに、第三の工程におけるジイソブチルマロン酸ジメチルの添加量を0.8ml（3.2ミリモル）から0.4ml（1.6ミリモル）に変更した以外は、実施例14と同一の条件にて処理して、オレフィン類重合用固体触媒成分（C2）約20gを得た。

なお、この固体触媒成分中（C2）のマグネシウム原子の含有率は18.

3質量%、チタン原子の含有率は2.9質量%、ハロゲン原子の含有率は61.1質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は17.1質量%、ジイソブチルマロン酸ジメチルの含有量は3.1質量%であった。

固体触媒成分(C1)の代わりに上記で得られた固体触媒成分(C2)を用いた以外は実施例14と同様にして、プロピレン重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンを調製して、プロピレン重合活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。

結果を表4に示す。

[0246] (実施例16)

実施例14の第一の工程において、ジイソブチルマロン酸ジエチルの代わりに同モルのベンジリデンマロン酸ジエチルを用い、第二の工程において、ジイソブチルマロン酸ジメチルの代わりに同モルのベンジリデンマロン酸ジエチルを用い、さらに第三の工程において、ジイソブチルマロン酸ジメチルの代わりに同モルのベンジリデンマロン酸ジエチルを用いる以外は実施例14と同様に処理して、オレフィン類重合用固体触媒成分(C3)約20gを得た。

なお、この固体触媒成分中(C3)のマグネシウム原子の含有率は21.3質量%、チタン原子の含有率は1.9質量%、ハロゲン原子の含有率は64.6質量%であり、ベンジリデンマロン酸ジエチルの合計含有量は10.5質量%であった。

固体触媒成分(C1)の代わりに上記で得られた固体触媒成分(C3)を用いた以外は実施例14と同様にして、プロピレン重合触媒およびエチレン-プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合(ICP)活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表4および表5に示す。

[0247] (実施例17)

<固体触媒成分の調製>

実施例 14 の第一の工程において、懸濁液の調製時、ジイソブチルマロン酸ジエチル 2.2 ml (7.8 mmol) を用いる代わりにジイソブチルマロン酸ジエチル 1.1 ml (3.9 mmol) およびベンジリデンマロン酸ジエチル 0.9 ml (4.0 mmol) の混合物を用い、第二の工程において、ジイソブチルマロン酸ジメチル 0.8 ml (3.2 mmol) の代わりにジイソブチルマロン酸ジエチル 0.2 ml (0.7 mmol) およびベンジリデンマロン酸ジエチル 0.2 ml (0.9 mmol) の混合物を用い、さらに第三の工程において、ジイソブチルマロン酸ジメチル 0.8 ml (3.2 mmol) の代わりにジイソブチルマロン酸ジエチル 0.2 ml (0.7 mmol) およびベンジリデンマロン酸ジエチル 0.2 ml (0.9 mmol) の混合物を用いた以外は実施例 14 と同様に処理して、オレフィン類重合用固体触媒成分 (C4) 約 20 g を得た。

なお、この固体触媒成分中 (C4) のマグネシウム原子の含有率は 21.0 質量%、チタン原子の含有率は 2.1 質量%、ハロゲン原子の含有率は 64.1 質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は 11.9 質量%、ベンジリデンマロン酸ジエチルの含有量は 3.9 質量%であった。

固体触媒成分 (C1) の代わりに上記で得られた固体触媒成分 (C4) を用いた以外は実施例 14 と同様に、プロピレン重合触媒およびエチレン・プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合 (ICP) 活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 4 および表 5 に示す。

[0248] (実施例 18)

実施例 14 の第一の工程において、ジイソブチルマロン酸ジエチルの代わりに同モルの (2-エトキシエチル) エチルカーボネートを用いる以外は実施例 14 と同様に処理して、オレフィン類重合用固体触媒成分 (C5) 約 20 g を得た。

なお、この固体触媒成分中 (C5) のマグネシウム原子の含有率は 21.

9質量%、チタン原子の含有率は1.7質量%、ハロゲン原子の含有率は63.9質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は11.5質量%、ジイソブチルマロン酸ジメチルの含有量は6.5質量%であった。

固体触媒成分(C1)の代わりに上記で得られた固体触媒成分(C5)を用いる以外は実施例14と同様にして、プロピレン重合触媒の形成およびプロピレン重合を行い、重合活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表4に示す。

[0249] (実施例19)

第一の工程において添加する第一の内部電子供与性化合物を、ジイソブチルマロン酸ジエチル合計8.8ml(31.2ミリモル)から2/3のモル量の3,3-ビス(メトキシメチル)-2,6-ジメチルヘプタン合計5.3ml(20.8ミリモル)に変更し、さらに第二の工程と第三の工程において、それぞれ、ジイソブチルマロン酸ジメチル0.8ml(3.2ミリモル)の代わりにベンジリデンマロン酸ジエチル0.4ml(1.8ミリモル)を用いた以外は実施例14と同様に処理して、オレフィン類重合用固体触媒成分(C6)約20gを得た。

なお、この固体触媒成分中(C6)のマグネシウム原子の含有率は21.6質量%、チタン原子の含有率は2.1質量%、ハロゲン原子の含有率は63.3質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は12.6質量%、ベンジリデンマロン酸ジエチルの含有量は3.2質量%であった。

固体触媒成分(C1)の代わりに上記で得られた固体触媒成分(C6)を用いた以外は実施例14と同様にして、プロピレン重合触媒の形成およびプロピレン重合を行い、重合活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表4に示す。

[0250] (比較例3)

第二の工程において、ジイソブチルマロン酸ジメチル0.8ml(3.2ミリモル)の代わりにジイソブチルマロン酸ジメチル1.6ml(6.5ミリモル)を用い、第三の工程を行なわなかったこと以外は、実施例14と同

様に処理して、オレフィン類重合用固体触媒成分（c 1）約20gを得た。

なお、この固体触媒成分中（c 1）のマグネシウム原子の含有率は16.4質量%、チタン原子の含有率は4.2質量%、ハロゲン原子の含有率は59.0質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は20.1質量%、ジイソブチルマロン酸ジメチルの含有量は7.4質量%であった。

固体触媒成分（C 1）に代えて上記固体触媒成分（c 1）を用いた以外は実施例14と同様にして、プロピレン重合触媒およびエチレン-プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合（ICP）活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表4および表5に示す。

[0251]（比較例4）

第三の工程において、ジイソブチルマロン酸ジメチル0.8ml（3.2ミリモル）の代わりにジイソブチルマロン酸ジメチル1.6ml（6.5ミリモル）を用い、第二の工程を行なわなかったこと以外は、実施例14と同様に処理して、オレフィン類重合用固体触媒成分（c 2）約20gを得た。

なお、この固体触媒成分（c 2）中のマグネシウム原子の含有率は17.4質量%、チタン原子の含有率は3.7質量%、ハロゲン原子の含有率は59.5質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は19.2質量%、ジイソブチルマロン酸ジメチルの含有量は6.4質量%であった。

固体触媒成分（C 1）に代えて上記固体触媒成分（c 2）を用いた以外は実施例14と同様にして、プロピレン形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合（ICP）活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表4に示す。

[0252]（実施例20）

<固体触媒成分の調製>

（1）第一の工程

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量500m lの丸底フラスコに、四塩化チタン40m l（364ミリモル）およびトルエン60m l（565ミリモル）を装入して、混合溶液を形成した。

次いで、球状のジエトキシマグネシウム（球形度 l/w : 1.10）20g（175ミリモル）とトルエン80m l（753ミリモル）および、ジイソブチルマロン酸ジメチル1.9m l（7.7ミリモル）を用いて形成された懸濁液を、前記混合溶液中に添加した。その後、 -5°C で1時間攪拌し、 110°C まで昇温した。昇温途中で、ジイソブチルマロン酸ジメチル5.7m l（23.1ミリモル）を分割添加した。 110°C に維持し、2時間攪拌しながら反応させた後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

上記スラリー状の反応生成物に対し、 100°C のトルエン187m lを添加、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を4回繰り返すことにより洗浄した後、上記スラリー状の反応生成物に対し、トルエン170m l（1600ミリモル）および四塩化チタン30m l（273ミリモル）を加えて 110°C まで昇温し、2時間攪拌しながら反応させた後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

上記スラリー状の反応生成物に対し、 100°C のトルエン187m lを添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を4回繰り返すことにより洗浄し、スラリー状の固体成分（I）を含む反応生成物を得た。

[0253] （2）第二の工程

上記スラリー状の固体成分（I）を含む反応生成物に、トルエンを加え、反応液中の四塩化チタンの濃度を0.2質量％に調整した上で昇温し、 80°C で（2-エトキシエチル）エチルカーボネート0.4m l（2.5ミリモル）を添加し、 100°C で1時間攪拌しながら反応させ、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の固体成分（II）を含む反応生成物を得た。

[0254] (3) 第三の工程

上記スラリー状の固体成分 (II) を含む反応生成物に、トルエン 170 ml (1600 ミリモル) および四塩化チタン 30 ml (273 ミリモル) を加えて 110℃ まで昇温し、1 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、トルエンの上澄みを除去し、さらにトルエン 180 ml および四塩化チタン 20 ml (182 ミリモル) を加えて昇温し、80℃ でジイソブチルマロン酸ジメチル 0.8 ml (3.2 ミリモル) を添加した後、110℃ まで昇温し、2 時間攪拌しながら反応させ、反応終了後、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去することにより、スラリー状の反応生成物を得た。

反応終了後、得られたスラリー状の反応生成物に対し、100℃ のトルエン 187 ml を添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を 2 回繰り返し、得られたスラリー状の反応生成物を、さらに 60℃ の n-ヘプタン 150 ml 添加し、攪拌し、静置した後、上澄み液を除去する処理を 5 回繰り返すことにより洗浄して、オレフィン類重合用固体触媒成分 (C7) 約 20 g を得た。

なお、この固体触媒成分中 (C7) のマグネシウム原子の含有率は 18.9 質量%、チタン原子の含有率は 2.1 質量%、ハロゲン原子の含有率は 61.6 質量% であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は 16.1 質量%、ジイソブチルマロン酸ジメチルの含有量は 14.5 質量% であった。

[0255] <オレフィン重合触媒の形成および重合評価>

固体触媒成分 (C1) の代わりに、上記で得られた固体触媒成分 (C7) を用いた以外は実施例 14 と同様にして、プロピレン重合触媒およびエチレン-プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合 (ICP) 活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 4 および表 5 に示す。

[0256] (実施例 21)

実施例 20 の第一の工程において、ジイソブチルマロン酸ジメチルの代わ

りに、同モルのジイソブチルマロン酸ジエチルを用いた以外は、実施例 20 と同様に処理して固体触媒成分（C 8）約 20 g を調製した。

なお、この固体触媒成分中（C 8）のマグネシウム原子の含有率は 18.6 質量%、チタン原子の含有率は 2.2 質量%、ハロゲン原子の含有率は 60.8 質量%であり、内部電子供与性化合物の合計含有量は 16.3 質量%、ジイソブチルマロン酸ジエチルの含有量は 1.5 質量%、（2-エトキシエチル）エチルカーボネートの含有量は 1.1 質量%であった。

固体触媒成分（C 1）の代わりに、上記で得られた固体触媒成分（C 8）を用いた以外は実施例 14 と同様にして、プロピレン重合触媒の形成およびプロピレン重合を行い、重合活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 4 に示す。

[0257] [表4]

	重合活性 (kg-pp/g-cat)	MFR (g/10 分)	XS (質量%)	NMR-mmmm (%)	FM (MPa)
実施例 14	54.0	16	1.8	97.4	1510
実施例 15	59.6	13	1.9	—	—
実施例 16	49.7	1.8	1.2	97.7	1460
実施例 17	51.5	13	1.5	97.5	1500
実施例 18	44.2	4.3	0.6	—	—
実施例 19	50.4	4.9	0.7	—	—
実施例 20	46.6	25	1.3	97.7	1540
実施例 21	51.3	15	1.5	—	—
比較例 3	38.3	60	3.3	95.5	1420
比較例 4	18.4	58	3.5	95.3	1460

[0258]

[表5]

	ICP 重合活性 (kg-ICP/g-cat·h)	MFR (g/10 分)	ブロック率 (質量%)	FM (MPa)	アイゾット 衝撃強度 (23°C) (J/m)	アイゾット 衝撃強度 (-30°C) (J/m)
実施例 14	15.9	12	24	1050	16.9	6.3
実施例 16	11.1	8	22	1100	11.5	5.7
実施例 17	14.1	10	23	1050	12.8	5.9
実施例 20	13.8	26	26	1070	破断せず	7.5
比較例 3	7.9	24	18	1120	7.2	3.9
比較例 4	5.6	26	19	1090	8.0	4.1

[0259] (実施例 2 2)

第一の工程において添加する第一の内部電子供与性化合物を、ジイソブチルマロン酸ジエチルから同モルのジイソブチルマロン酸ジメチルに変更し、第二の工程の工程において添加する第二の内部電子供与性化合物を、ジイソブチルマロン酸ジメチルから同モルのマレイン酸ジエチルに変更し、さらに第三の工程の工程において添加する第三の内部電子供与性化合物も、ジイソブチルマロン酸ジメチルから同モルのマレイン酸ジエチルに変更した以外は、実施例 1 4 と同一の条件にて固体触媒成分 (C 9) を調製した。

なお、この固体触媒成分 (C 9) 中のマグネシウム原子の含有率は 1 9. 3 質量%、チタン原子の含有率は 2. 4 質量%、ハロゲン原子の含有率は 6 0. 3 質量%であり、内部電子供与性化合物 (カルボン酸ジエステル化合物) の合計含有量は 1 4. 9 質量%、マレイン酸ジエチルの含有量は 4. 1 質量%であった。

固体触媒成分 (A 7) の代わりに上記で得られた固体触媒成分 (C 9) を用いた以外は実施例 9 と同様にして、プロピレン重合触媒およびエチレン・プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合 (ICP) 活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 6 および表 7 に示す。

[0260] (実施例 2 3)

第一の工程において添加する第一の内部電子供与性化合物を、フタル酸ジ-*n*-プロピルから同モルのシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエチルに変更し、第二の工程の工程において添加する第二の内部電子供与性化合物を、(2-エトキシエチル)エチルカーボネートから同モルのシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエチルに変更し、第三の工程の工程において添加する第三の内部電子供与性化合物も、(2-エトキシエチル)エチルカーボネートから同モルのシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエチルに変更した以外は、実施例 1 と同一の条件にて固体触媒成分 (C 1 0) を調製した。

なお、この固体触媒成分 (C 1 0) 中のマグネシウム原子の含有率は 1 9 . 4 質量%、チタン原子の含有率は 2 . 2 質量%、ハロゲン原子の含有率は 6 0 . 0 質量%であり、内部電子供与性化合物 (カルボン酸ジエステル化合物) の合計含有量は 1 3 . 3 質量%であった。

固体触媒成分 (A 7) の代わりに上記で得られた固体触媒成分 (C 1 0) を用いた以外は実施例 9 と同様にして、プロピレン重合触媒およびエチレン・プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合 (ICP) 活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 6 および表 7 に示す。

[0261] (実施例 2 4)

第一の工程において添加する第一の内部電子供与性化合物を、フタル酸ジ-*n*-プロピルから同モルのシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジプロピルに変更し、第二の工程の工程において添加する第二の内部電子供与性化合物を、(2-エトキシエチル)エチルカーボネートから同モルのシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジプロピルに変更し、第三の工程の工程において添加する第三の内部電子供与性化合物も、(2-エトキシエチル)エチルカーボネートから同モルのシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジプロ

ピルに変更した以外は、実施例 1 と同一の条件にて固体触媒成分 (C 1 1) を調製した。

なお、この固体触媒成分 (C 1 1) 中のマグネシウム原子の含有率は 1 9 . 8 質量%、チタン原子の含有率は 2 . 5 質量%、ハロゲン原子の含有率は 6 0 . 1 質量%であり、内部電子供与性化合物 (カルボン酸ジエステル化合物) の合計含有量は 1 1 . 9 質量%であった。

固体触媒成分 (A 7) の代わりに上記で得られた固体触媒成分 (C 1 1) を用いた以外は実施例 9 と同様にして、プロピレン重合触媒およびエチレン・プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合 (ICP) 活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 6 および表 7 に示す。

[0262] (実施例 2 5)

実施例 9 の第二の工程に代えて、第二の工程として、第一の工程で得られたスラリー状の固体成分を含む反応生成物にトルエンを加え、反応液中の四塩化チタン濃度を 0 . 2 質量%に調整し調整した上で昇温し、昇温途中でフタル酸ジ n - プロピル 0 . 7 m l (3 . 0 ミリモル) を添加し、1 0 0 °C で 1 時間攪拌しながら反応させ、得られた反応液を静置し、上澄み液を除去したのち、さらにトルエンを加え、反応液中の四塩化チタン濃度を 0 . 1 質量%に調整することにより、固体成分を含む反応生成物を得る処理を施したこと以外は、実施例 9 と同一の条件にて固体触媒成分 (C 1 2) を調製した。

なお、この固体触媒成分 (C 1 2) 中のマグネシウム原子の含有率は 2 0 . 2 質量%、チタン原子の含有率は 1 . 9 質量%、ハロゲン原子の含有率は 5 9 . 6 質量%であり、内部電子供与性化合物 (カルボン酸ジエステル化合物) の合計含有量は 1 8 . 9 質量%であった。

固体触媒成分 (A 7) の代わりに上記で得られた固体触媒成分 (C 1 2)

を用いた以外は実施例 9 と同様にして、プロピレン重合触媒およびエチレン・プロピレン共重合触媒を形成し、さらにポリプロピレンおよびエチレン・プロピレンブロック共重合体を調製して、プロピレン重合活性およびエチレン・プロピレンブロック共重合（ＩＣＰ）活性の評価を実施するとともに、得られた重合体の評価を実施した。結果を表 6 および表 7 に示す。

[0263] [表6]

	重合活性 (kg-pp/g-cat)	MFR (g/10 分)	XS (質量%)	NMR-mmmm (%)	FM (MPa)
実施例22	47.2	13	1.3	97.8	1550
実施例23	51.2	2.5	0.9	98.1	1570
実施例24	56.1	3.0	1.2	97.7	1550
実施例25	66.4	2.4	0.4	98.9	1590

[0264] [表7]

	ICP 重合活性 (g-pp/g-cat)	ブロック率 (質量%)
実施例22	13.9	25
実施例23	17.3	27
実施例24	15.7	26
実施例25	22.6	25

[0265] 表 4 ～表 7 の結果から、実施例 1 4 ～実施例 2 5 で得られた固体触媒成分を用いて調製されたオレフィン類重合用触媒は、オレフィン類の重合活性が高く、重合時の水素レスポンスが良好であるとともに、ＩＣＰ活性が高いことから共重合時におけるオレフィン類の重合持続性に優れ、得られた重合体は、溶融流れ性（ＭＦＲ）が良好であることから成形性に優れるとともに、キシレン可溶分（ＸＳ）およびアイソタクチック・ペンタッド分率（ＮＭＲ－ｍｍｍｍ）が良好であることから立体規則性に優れ、さらに、曲げ弾性率（ＦＭ）が良好であることから剛性等の物理的強度に優れ、ブロック率が良好であることから、インパクトコポリマー（ＩＣＰ）共重合性能に優れるものであることが分かる。

一方、表 4 および表 5 の結果から、比較例 3 および比較例 4 で得られたオ

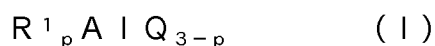
レフィン類重合用触媒は、第二の工程または第三の工程を施すことなく調製された固体触媒成分を用いてなるものであることから、オレフィン類の重合活性が低かったり、得られた重合体が、アイソタクチック・ペンタッド分率（NMR－mmmm）が低く立体規則性に劣るとともに、インパクトコポリマー（ICP）のアイゾッド衝撃強度が低いものであることが分かる。

産業上の利用可能性

[0266] 本発明によれば、オレフィン類の単独重合または共重合を行う場合に、オレフィン類の重合活性および重合時の対水素活性に優れるとともに、MFRや立体規則性に優れたオレフィン類の単独重合体や共重合体を高い重合活性持続性の下で製造し得る新規なオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法を提供するとともに、新規な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] マグネシウム化合物と、四価のチタンハロゲン化合物と、一種以上の第一の内部電子供与性化合物とを接触させ、反応させた後、洗浄する第一の工程を施し、得られた生成物に対し、
- 一種以上の第二の内部電子供与性化合物を接触させ、反応させる第二の工程を施し、その後、得られた生成物に対し、
- 四価のチタンハロゲン化合物と、一種以上の第三の内部電子供与性化合物とを接触させ、
- 反応させる第三の工程を施すことを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法。
- [請求項2] 前記マグネシウム化合物に対する前記第二の内部電子供与性化合物の接触量が、前記第二の内部電子供与性化合物のモル量／前記マグネシウム化合物のモル量で表わされる比で0.001～10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の製造方法。
- [請求項3] 前記マグネシウム化合物に対する前記第三の内部電子供与性化合物の接触量が、前記第三の内部電子供与性化合物のモル量／前記マグネシウム化合物のモル量で表わされる比で0.001～10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の製造方法。
- [請求項4] 前記第一の内部電子供与性化合物、第二の内部電子供与性化合物および第三の内部電子供与性化合物を、第一の内部電子供与性化合物のモル量>第二の内部電子供与性化合物のモル量 $\geq$ 第三の内部電子供与性化合物のモル量の関係を満たすように接触させる請求項1に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法。
- [請求項5] 前記第二の内部電子供与性化合物を、四価のチタンハロゲン化合物の含有割合が0～5質量％に制御された不活性有機溶媒中で接触させる請求項1に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～請求項5の何れかに記載の製造方法により得られるオレフィン類重合用固体触媒成分、下記一般式（I）



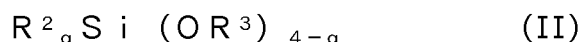
(式中、 R^1 は炭素数1～6のアルキル基であり、 Q は水素原子またはハロゲン原子であり、 p は $0 < p \leq 3$ の実数である。)

で表される有機アルミニウム化合物、および外部電子供与性化合物を接触させてなること

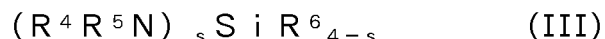
を特徴とするオレフィン類重合用触媒。

[請求項7]

外部電子供与性化合物が、下記一般式 (II)



(式中、 R^2 は炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基またはアラルキル基であり、同一または異なってもよい。 R^3 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、アリル基またはアラルキル基であり、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。) および下記一般式 (III)



(式中、 R^4 と R^5 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状または炭素数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、同一でも異なってもよく、また R^4 と R^5 が互いに結合して環を形成してもよい。 R^6 は炭素数1～20の直鎖状または炭素数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の直鎖状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、アリール基またはアリールオキシ基であり、 R^6 が複数ある場合、複数の R^6 は同一でも異なってもよい。 s は1から3の整数である。) から選ばれる一種以上の有機ケイ素化合物である請求項6に記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項8]

請求項6に記載の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。

[請求項9] 請求項7に記載の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。