

## 明 細 書

発明の名称：

オレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒及びオレフィン類重合体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、高立体規則性ポリマーを高収率で得ることができ、かつフタル酸ジエステルを含まないオレフィン類重合用固体触媒成分、オレフィン類重合用触媒及びオレフィン類重合体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、プロピレンなどのオレフィン類の重合においては、マグネシウム、チタン、電子供与性化合物およびハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分が知られている。また該固体触媒成分、有機アルミニウム化合物および有機ケイ素化合物から成るオレフィン類重合用触媒の存在下に、オレフィン類を重合もしくは共重合させる方法が数多く提案されている。

[0003] これらのオレフィン類重合用触媒の中で特に、フタル酸エステルを典型的な例とする電子供与体が担持された固体状チタン触媒成分と、助触媒成分として有機アルミニウム化合物と、少なくとも一つの  $\text{Si}-\text{OR}$ （式中、Rは炭化水素基である）を有するケイ素化合物とを用いた場合に優れた重合活性と立体特異性を発現することが特開昭58-83006号公報（特許文献1）、特開昭56-811号公報（特許文献2）、特開昭63-3010号公報（特許文献3）等で報告されている。上記の特許文献も含め多くの報告ではフタル酸エステルを電子供与体とすることが好ましい例が示されている。しかし、フタル酸エステル的一种であるフタル酸ジ-n-ブチルやフタル酸ベンジルブチルは、欧州のRegistration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH) 規制におけるSVHC (SUBSTANCES OF VERY HIGH CONCERN) として特定され

ており、欧州では、2015年2月21日以降、原則、その使用が禁止となることから、SVHC物質を使用しない触媒系への転換が産業界で求められている。

[0004] 上記のREACH規制で示されているSVHC (SUBSTANCES OF VERY HIGH CONCERN) に該当しないフタル酸エステルを用いた固体触媒成分として、例えば、フタル酸ジエチルを用いた固体触媒成分が知られている (特開平10-182720号公報 (特許文献4)、特開昭57-63311号公報 (特許文献5))。しかし、上記の一部のフタル酸エステルの使用が禁止される動きに伴い、SVHCに該当しないフタル酸エステルであっても、フタル酸エステルは、固体触媒成分の電子供与体として、その使用を避ける動きがあり、現在、電子供与体としてフタル酸エステルを使用しないオレフィン類重合用固体触媒成分および触媒が求められている。

[0005] 一方、SVHC規制対象物質ではない電子供与体として、マロン酸エステルやコハク酸エステル等の脂肪酸エステル類や、1,2-ジエーテル、1,3-ジエーテル、1,4-ジエーテルなどのジエーテル類等、フタル酸エステルを使用しないで調製される固体触媒成分が知られている。

[0006] マロン酸エステルを使用したオレフィン重合用固体触媒成分は、例えば、特開2004-91513号公報 (特許文献6)、特表2000-516987号公報 (特許文献7)、特表2000-516989号公報 (特許文献8)、特表2000-516988号公報 (特許文献9) などに開示されている。

[0007] 特許文献6には、ジブチルマロン酸ジエチル、ジ-iso-プロピルマロン酸ジエチル、ジ-iso-ブチルマロン酸ジエチル、ビス(3-クロロ-n-プロピルマロン酸ジエチル) 及びブチルブromoマロン酸ジエチルから選択されるマロン酸ジエステルを用いた固体触媒成分が開示されている。

[0008] 特許文献7には、 $R^1R^2C(COOR^3)(COOR^4)$  (式中、 $R^1$ がHで、 $R^2$ が直鎖状もしくは分岐状C3~C20アルキル、シクロアルキルまたは

アリールアルキル基であり； $R^3$ および $R^4$ は同一または異なってC 4～C 20直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルキルシクロアルキル、第1級アリールアルキルまたは第1級アルキルアリール）であるマロン酸ジエステルを用いた固体触媒成分が開示されている。

[0009] 特許文献8には、 $R^1R^2C(COOR^3)(COOR^4)$ （式中、 $R^2$ はC 1～C 20直鎖状アルキル、直鎖状アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり； $R^1$ は $R^2$ と異なるC 1～C 4アルキルであり； $R^3$ および $R^4$ はC 1～C 3アルキル、シクロプロピルからなる群から選択される）であるマロン酸ジエステルを用いた固体触媒成分が開示されている。

[0010] 特許文献9には、 $R^1R^2C(COOR^3)(COOR^4)$ （式中、 $R^1$ はC 5～C 20直鎖状もしくは分岐状アルキル、シクロアルキルまたはC 7～C 20アリールアルキル基であり； $R^2$ および $R^3$ は互いに同一または異なってC 1～C 3アルキル、シクロアルキルである）であるマロン酸ジエステルを用いた固体触媒成分が開示されている。

[0011] コハク酸エステルを使用したオレフィン重合用固体触媒成分として、特表2002-542347号公報（特許文献10）には、 $(R^1OOC)CR^2R^3CR^4R^5(COOR^6)$ （式中、基 $R^1$ および $R^2$ は同一または互いに異なって、任意にヘテロ原子を含むC 1～C 20直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基；基 $R^3\sim R^6$ は同一または互いに異なって、水素かまたは任意にヘテロ原子を含むC 1～C 20直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であって、同一炭素原子に結合した基 $R^3\sim R^6$ は共に連結して環を形成することができる；ただし $R^3\sim R^5$ が同時に水素であるとき、 $R^6$ は3～20個の炭素原子を有する第1級分岐状、第2級または第3級アルキル基、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基から選択される基である）であるコハク酸エステルを含有するオレフィン重合用固体触

媒成分が開示されている。

[0012] ジエーテル類を使用したオレフィン重合用固体触媒成分は、例えば、特開平3-706号公報（特許文献11）、特開平03-62805号公報（特許文献12）など開示されている。

[0013] 特許文献11には、 $\text{RO}-\text{CH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2\text{CH}_2-\text{OR}$ （式中、R、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ1～18個の炭素原子を有する線状または分岐状のアルキル、脂環式、アリール、アルキルアリールまたはアリールアルキル基であり、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>は水素でもよい）を用いた固体触媒成分が開示されている。

[0014] 特許文献12には、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{CH}_2\text{OR}^3)(\text{CH}_2\text{OR}^4)$ （式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は1～18個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基）を用いた固体触媒成分が開示されている。

[0015] マロン酸エステルやコハク酸エステルを用いた固体触媒成分より構成される触媒系をプロピレン重合用に用いた場合、得られるポリプロピレンの立体規則性は、総じて十分に高いレベルではなく、高剛性を要求される射出成形体等への適用は難しく、機械的強度の要求レベルがさほど高くない汎用樹脂への使用が主体となっていた。また、対水素活性が相対的に高いことから、シート等、低メルトフローが要求されるグレード製造には適用が難しいとの課題がある。

[0016] また、上記のコハク酸エステルを内部電子供与体として用いた固体触媒成分より構成される触媒系は、得られたオレフィン系重合体の分子量分布は広く、立体規則性等のポリマーの一次物性において、従来のフタル酸エステルを電子供与体として得られる固体触媒により製造した重合体と同等の特性が得られないことから、これら触媒の代替としてすべての樹脂グレードを生産するには限界がある。

[0017] また、ジエーテル類を内部電子供与体として用いた固体触媒成分より構成される触媒系をプロピレン重合用に用いた場合、得られるオレフィン重合体の立体規則性は総じて十分に高いレベルではなく、その分子量分布は狭いこ

とから、高メルトフローファイバークレード等には適しているものの、シート、ボトル等ブロー成形体、フィルム、高剛性射出成形体用には、各段で水素量を変化させて多段重合を行うことや、特殊外部ドナーを使用しなければならない等、重合プロセス条件が複雑となり、コスト的な課題を解決しなければならない。また、更に対水素活性が非常に高いため、低メルトフローが要求されるグレード製造には適用が難しく、更なる改善が必要である。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0018] 特許文献1：特開昭58-83006号公報  
特許文献2：特開昭56-811号公報  
特許文献3：特開昭63-3010号公報  
特許文献4：特開平10-182720号公報（実施例）  
特許文献5：特開昭57-63311号公報（実施例）  
特許文献6：特開2004-91513号公報  
特許文献7：特表2000-516987号公報  
特許文献8：特表2000-516989号公報  
特許文献9：特表2000-516988号公報  
特許文献10：特表2002-542347号公報  
特許文献11：特開平3-706号公報  
特許文献12：特開平03-62805号公報（実施例）

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0019] 従って、本発明の目的は、従来のフタル酸エステルを電子供与体として使用した固体触媒成分を用いて得られるオレフィン系重合体と同様の分子量分布、立体規則性等の一次物性を有するオレフィン重合体の製造に適したフタル酸エステル以外の新規の電子供与体成分を用いて調製したオレフィン重合用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒及びオレフィン類重合方法を提供す

ることにある。

### 課題を解決するための手段

[0020] かかる実情において、本発明者らは、鋭意検討を行った結果、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび特定の構造を有するエステル化合物を含有する固体状チタン触媒成分（Ⅰ）を必須の構成要素とするオレフィン重合用触媒が、従来のフタル酸エステルを電子供与体として使用したオレフィン重合用触媒と同等の、高い立体規則性と高い重合活性を共に有している触媒であることを見出し、本発明を完成するに至った。

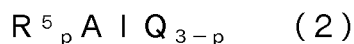
[0021] すなわち、本発明は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下記式（Ⅰ）；



（Ⅰ）

（式中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、ビニル基、炭素数3～20の直鎖状アルケニル基または分岐状アルケニル基、炭素数2～20の直鎖状または分岐状ハロゲン置換アルキル基、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6～20の芳香族炭化水素基、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、およびケイ素含有基から選ばれる原子または基であり、 $R^1$ と $R^2$ は同一であっても異なってもよく、また、お互いに結合して環を形成してもよい。但し、 $R^1$ が水素原子またはメチル基である場合、 $R^2$ の炭素数は2以上である。 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数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、炭素数3～20の直鎖状または分岐状アルケニル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数3～20のシクロアルケニル基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基を示し、 $R^3$ と $R^4$ は同一であっても異なってもよい。）で表わされるエステル化合物を含有するオレフィン類重合用固体触媒成分を提供するものである。

[0022] また、本発明は、（Ⅰ）前記固体触媒成分、（ⅠⅠ）下記一般式（Ⅱ）；



(式中、 $R^5$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $Q$ は水素原子あるいはハロゲンを示し、 $p$ は $0 < p \leq 3$ の実数で、複数の $R^5$ は同一であっても異なってもよい。)で表わされる有機アルミニウム化合物、及び必要に応じ(1)外部電子供与性化合物によって形成されるオレフィン類重合用触媒を提供するものである。

## 発明の効果

[0023] 本発明の、特定の構造を有するエステル化合物を必須とするオレフィン類重合用固体触媒成分は、オレフィン類の重合に供した際、従来のマロン酸ジエステルやコハク酸ジエステルを含有する固体触媒成分が有していた課題を克服し、またフタル酸エステルを用いずとも、従来のフタル酸エステルを含有する固体触媒成分と同等の立体規則性、分子量分布等の特性を有するオレフィン類重合体を、高い収率で得ることができる。

## 発明を実施するための形態

[0024] (オレフィン類重合用固体触媒成分の説明)

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分(以下、単に「成分(1)」と言うことがある)は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与性化合物である上記一般式(1)のエステル化合物(以下、単に「エステル化合物(A)」と言うことがある。)を必須成分として含有する。

[0025] ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素の各原子が挙げられ、中でも好ましくは塩素、臭素またはヨウ素であり、特に好ましくは塩素またはヨウ素である。

[0026] 上記一般式(1)中、ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素の各原子が挙げられ、中でも好ましくは塩素、臭素またはヨウ素であり、特に好ましくは塩素または臭素である。また、炭素数1～20の直鎖状アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシル基等が挙げられる。

[0027] 上記一般式(1)中、炭素数3～20の分岐状アルキル基としては、例えばi s o -プロピル基、i s o -ブチル基、t -ブチル基、i s o -ペンチル基、ネオペンチル基などの2級炭素または3級炭素を有するアルキル基が挙げられる。また、上記一般式(1)中、炭素数3～20の直鎖状アルケニル基としては、例えばn -プロペニル基、n -ブテニル基、n -ペンテニル基、n -ヘキセニル基、n -ヘプテニル基、n -オクテニル基、n -ノネニル基、n -デセニル基等が挙げられ、また、炭素数3～20の分岐状アルケニル基としては、例えばi s o -プロペニル基、i s o -ブテニル基、t -ブテニル基、i s o -ペンテニル基、ネオペンテニル基等の2級炭素または3級炭素を有するアルケニル基が挙げられる。

[0028] 炭素数2～20の直鎖状または分岐状ハロゲン置換アルキル基としては、例えばハロゲン化メチル基、ハロゲン化エチル基、ハロゲン化n -プロピル基、ハロゲン化i s o -プロピル基、ハロゲン化n -ブチル基、ハロゲン化i s o -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 -ヘプチル基、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が挙げられる。なお、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

[0029] 上記一般式(1)中、炭素数3～20のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられ、炭素数3～20のシクロアルケニル基としては、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基、シクロノネニル基、シクロデセニル基等が挙げられる。

[0030] また、一般式(1)中、炭素数6～20の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ベンジル基、1 -フェニルエチル基、2 -フェニルエチル基、2 -フェニルプロピル基、1 -フェニルブチル基、4 -フェニルブチル基、2 -フェニルヘ

プチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。また、一般式(1)中、窒素含有基としては、アミノ基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ノニルアミノ基、ジノニルアミノ基、デシルアミノ基、ジデシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基などのアルキルアミノ基；フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基；多環状アミノ基；アセトアミド基、N-メチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基などのアミド基；メチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などのイミノ基；アセトイミド基、ベンズイミド基などのイミド基；ヒドラジノ基；ヒドラゾノ基；ニトロ基；ニトロソ基；シアノ基；i s o-シアノ基；アミジノ基；ジアゾ基；アミノ基がアンモニウム塩となったもの等が挙げられる。

[0031] また、一般式(1)中、酸素含有基としては、オキシ基；ペルオキシ基；ヒドロキシ基；ヒドロペルオキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、i s o-プロポキシ基、i s o-ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ナフトキシ基などのアリーロキシ基；フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基などのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；アセルアセトナト基；エーテル基；アシル基；オキソ基；ヒドロキシ基；ペルオキシ基；カルボン酸無水物基などが挙げられる。

[0032] また、一般式(1)中、リン含有基としては、例えばジメチルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィンなどのジアルキルホスフィン基；ジフェニルホスフィン、ジトリルホスフィンなどのジアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファ

イトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

[0033] 一般式（１）中、ケイ素含有基としては、例えばシリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基などが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基等が挙げられる。

[0034] また、 $R^1$ が水素原子またはメチル基である場合、 $R^2$ の炭素数は２以上である。更に、一般式（１）中、 $R^1$ および $R^2$ は、互いに結合して環を形成していてもよく、例えば、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^1$ 、 $R^2$ と結合する炭素原子により形成される環としては、シクロアルキル環、フルオレニル環、インデニル環、イミダゾール環、ピペリジニル環などが挙げられる。

[0035] 一般式（１）中、好ましい $R^1$ と $R^2$ は、水素原子、炭素数１～６の直鎖状アルキル基、炭素数３～６の分岐状アルキル基、ビニル基、炭素数３～６の直鎖状アルケニル基または分岐状アルケニル基、炭素数５～６のシクロアルキル基、炭素数５～６のシクロアルケニル基または炭素数６～１０の芳香族炭化水素基であり、特に好ましくは、 $R^1$ が水素原子または炭素数１～６の直鎖状アルキル基であり、 $R^2$ が炭素数１～６の直鎖状アルキル基、炭素数３～６の分岐状アルキル基、炭素数５～６のシクロアルキル基または炭素数６～１０の芳香族炭化水素基である。また、好ましい $R^3$ と $R^4$ は、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基または炭素数３～８の分岐状アルキル基であり、特に好ましくは炭素数１～４の直鎖状アルキル基または炭素数３～４の分岐状アルキル基である。

[0036] 一般式（１）で表わされるエステル化合物（Ａ）の好ましいものは、プロピリデンマロン酸ジメチル、プロピリデンマロン酸ジエチル、プロピリデン

マロン酸ジ-*n*-プロピル、プロピリデンマロン酸ジ-*i*s o-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-*i*s o-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-*i*s o-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-*i*s o-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-*i*s o-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；

[0037] （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-*i*s o-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-*i*s o-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-*i*s o-ブチル、（2-エチルペンチリデン）マロン酸ジ-*n*-ブチル；（2-*i*s o-プロピルブチリデン）マロン酸ジメチル、（2-*i*s o-プロピルブチリデン）マロン酸ジエチル、（2-*i*s o-プロピルブチリデン）マロン酸ジ-*n*-プロピル、（2-*i*s o-プロピルブチリデン）マロン酸ジ-*i*s o-ブチル、（2-*i*s o-

[illegible]

ピル、(シクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-*i* s o-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-*i* s o-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-*i* s o-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-*i* s o-ブチル、(ジ-*t*-ブチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

[0040] (ジ-*i* s o-ブチルメチレン) マロン酸ジメチル、(ジ-*i* s o-ブチルメチレン) マロン酸ジエチル、(ジ-*i* s o-ブチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(ジ-*i* s o-ブチルメチレン) マロン酸ジ-*i* s o-ブチル、(ジ-*i* s o-ブチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；(ジ-*i* s o-プロピルメチレン) マロン酸ジメチル、(ジ-*i* s o-プロピルメチレン) マロン酸ジエチル、(ジ-*i* s o-プロピルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(ジ-*i* s o-プロピルメチレン) マロン酸ジ-*i* s o-ブチル、(ジ-*i* s o-プロピルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；(ジシクロペンチルメチレン) マロン酸ジメチル、(ジシクロペンチルメチレン) マロン酸ジエチル、(ジシクロペンチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(ジシクロペンチルメチレン) マロン酸ジ-*i* s o-ブチル、(ジシクロペンチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；(ジシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジメチル、(ジシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジエチル、(ジシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(ジシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-*i* s o-ブチル、(ジシクロヘキシルメチレ

ン) 2-プロパノ酸ジ-n-ブチル ;

[0041]

ペンジリチン2-プロパノ酸ジメチル、ペンジリチン2-プロパノ酸ジエチル、ペンジ  
 リチン2-プロパノ酸ジ-n-ブチル、ペンジリチン2-プロパノ酸ジ-iso-o-ブチ  
 ル、ペンジリチン2-プロパノ酸ジ-n-ブチル ; (1-メチルペンジリチン) 2-  
 プロパノ酸ジメチル、(1-メチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジエチル、(1-メ  
 チルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-n-ブチル、(1-メチルペンジリチン) 2-プロ  
 パノ酸ジ-iso-o-ブチル、(1-メチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-  
 n-ブチル ; (1-エチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジメチル、(1-エチル  
 ペンジリチン) 2-プロパノ酸ジエチル、(1-エチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ  
 -n-ブチル、(1-エチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-iso-o-ブチル  
 、(1-エチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-n-ブチル ; (1-ブチル  
 ルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジメチル、(1-ブチルペンジリチン) 2-プロ  
 パノ酸ジエチル、(1-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-n-ブチ  
 ル、(1-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-iso-o-ブチル、(1-ブチル  
 ペンジリチン) 2-プロパノ酸ジエチル、(1-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ  
 -n-ブチル ; (1-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-iso-o-ブチル、(1-ブチ  
 ルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジメチル、(1-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸  
 ジ-n-ブチル、(1-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-iso-o-ブチル ; (1-  
 ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-n-ブチル、(1-ブチルペンジリチン) 2-プロ  
 パノ酸ジ-iso-o-ブチル、(1-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-  
 n-ブチル ;

[0042]

(1-n-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジメチル、(1-n-ブチルペ  
 ンジリチン) 2-プロパノ酸ジエチル、(1-n-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸  
 ジ-n-ブチル、(1-n-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-iso-o-  
 ブチル、(1-n-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-n-ブチル ; (1-  
 iso-o-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジメチル、(1-iso-o-ブチルペンジリチ  
 ン) 2-プロパノ酸ジエチル、(1-iso-o-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ  
 -n-ブチル、(1-iso-o-ブチルペンジリチン) 2-プロパノ酸ジ-  
 n-ブチル ;



6-ジメチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジエチル、(2, 6-ジメチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(2, 6-ジメチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-*i*s*o*-ブチル、(2, 6-ジメチルシクロヘキシルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；(1-メチル-1-(2-メチルシクロヘキシル)メチレン) マロン酸ジメチル、(1-メチル-1-(2-メチルシクロヘキシル)メチレン) マロン酸ジエチル、(1-メチル-1-(2-メチルシクロヘキシル)メチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-メチル-1-(2-メチルシクロヘキシル)メチレン) マロン酸ジ-*i*s*o*-ブチル、(1-メチル-1-(2-メチルシクロヘキシル)メチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；

[0044] (ナフチルメチレン) マロン酸ジメチル、(ナフチルメチレン) マロン酸ジエチル、(ナフチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(ナフチルメチレン) マロン酸ジ-*i*s*o*-ブチル、(ナフチルメチレン) マロン酸ジ-*n*-ブチル；(1-*n*-ヘキシルベンジリデン) マロン酸ジメチル、(1-*n*-ヘキシルベンジリデン) マロン酸ジエチル、(1-*n*-ヘキシルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-プロピル、(1-*n*-ヘキシルベンジリデン) マロン酸ジ-*i*s*o*-ブチル、(1-*n*-ヘキシルベンジリデン) マロン酸ジ-*n*-ブチルが挙げられる。これらの化合物は単独または2種類以上組み合わせて用いることもできる。

[0045] 本発明における固体触媒成分(1)中には、前記一般式(1)で示されるエステル化合物(A)以外の電子供与性化合物(以下、「電子供与性化合物(D)」ということがある。)が含まれていてもよい。このような電子供与性化合物(D)としては、酸ハライド類、酸アミド類、ニトリル類、酸無水物、カーボネート類、エーテル化合物類および本発明のエステル化合物(A)以外のカルボン酸エステル類などが挙げられる。上記の中でも、本発明のエステル化合物(A)と、コハク酸ジエステル類、シクロアルカンジカルボン酸ジエステル類、シクロアルケンジカルボン酸ジエステル類、マロン酸ジエステル、アルキル置換マロン酸ジエステル、マレイン酸ジエステル等のカ

ルボン酸ジエステルや置換基を有するカルボン酸ジエステル、エステル基とエーテル基を有する化合物またはジエーテル化合物から選ばれる成分（D）を併用して調製した固体触媒成分を用いることは、従来のフタル酸エステルと他の電子供与体を併用して調製した場合と同様に、重合時に得られるオレフィン類重合体の立体規則性を向上し、また、分子量分布や水素応答性を、所望の程度に制御することができる点から、本発明の好ましい態様の一つである。

特に好ましい成分（D）は、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどのマロン酸ジエステル、ジイソブチルマロン酸ジメチル、ジイソブチルマロン酸ジエチルなどのジアルキルマロン酸ジエステル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチルなどのマレイン酸ジエステル、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジメチルなどのシクロアルカンジカルボン酸ジエステルおよび、9,9-ビス（メトキシメチル）フルオレンなどの1,3-ジエーテルである。なお、このような電子供与性化合物（D）は、2種以上併用することもできる。

[0046] 本発明における固体触媒成分（I）中には、ポリシロキサン（以下、単に「ポリシロキサン（E）」ということがある。）が含まれていてもよい。ポリシロキサンを用いることにより生成ポリマーの立体規則性あるいは結晶性を向上させることができ、さらには生成ポリマーの微粉を低減することが可能となる。ポリシロキサンは、主鎖にシロキサン結合（ $-Si-O-$ 結合）を有する重合体であるが、シリコーンオイルとも総称され、25℃における粘度が $0.02 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{s}$ （ $2 \sim 10000$ 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。

[0047] 鎖状ポリシロキサンとしては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンが、部分水素化ポリシロキサンとしては、水素化率10～80%のメチルハイドロジェンポリシロキサンが、環状ポリシロキサンとして

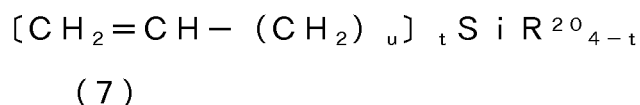
は、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、2, 4, 6-トリメチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサンなどが挙げられる。

[0048] また、本発明における固体触媒成分 (I) 中のチタン、マグネシウム、ハロゲン、エステル化合物 (A) の含有量は特に規定されないが、好ましくは、チタンが0.1～10重量%、好ましくは0.5～8.0重量%、より好ましくは1.0～8.0重量%であり、マグネシウムが10～70重量%、より好ましくは10～50重量%、特に好ましくは15～40重量%、更に好ましくは15～25重量%であり、ハロゲンが20～90重量%、より好ましくは30～85重量%、特に好ましくは40～80重量%、更に好ましくは45～75重量%であり、またエステル化合物 (A) は合計0.5～40重量%、より好ましくは合計1～30重量%、特に好ましくは合計2～25重量%である。固体触媒成分 (I) が成分 (D) を含む場合、エステル化合物 (A) 含有量に対する成分 (D) 含有量の比は、エステル化合物 (A) 1モルに対し0.01～10モル、好ましくは0.1～1モル、より好ましくは0.2～0.6モルである。

[0049] また、本発明における固体触媒成分 (I) は、上記成分の他、更に、ケイ素やリン、アルミニウム等の金属を含む反応試剤を含有するものであってもよい。これらの反応試剤としては、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、Si-N-C結合を有する有機ケイ素化合物、P-O結合を有するリン酸化合物、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアリミニウムクロライド、アルコキシアリミニウムジハライド、トリアルコキシアリミニウム等の有機アルミニウム化合物、及びアルミニウムトリハライドが挙げられ、好ましくは、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、Si-N-C結合を有する有機ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物である。このような反応試剤を含む固体触媒成分 (I) は、得られる固体触媒成分の重合活性や立体規則性が改良できる点で好ましい。

[0050] 上記 Si-O-C 結合を有する有機ケイ素化合物及び Si-N-C 結合を有する有機ケイ素化合物としては、後述する一般式 (3) 及び (4) で表わされる有機ケイ素化合物の例示化合物及び具体的化合物と同様のものが挙げられるため、その記載を省略する。また、上記有機アルミニウム化合物は、後述する一般式 (2) の有機アルミニウム化合物と同様のものが挙げられるため、その記載を省略する。これらの反応試剤は、1 種又は 2 種以上含んでもよい。

[0051] また、反応試剤を含む固体触媒成分 (I) は、更に、一般式 (7) ；



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

[0052] 不飽和アルキル基とはビニル基あるいはアルケニル基のことであり、具体的には、ビニル基含有アルキルシラン、ビニル基含有アルコキシシラン、ビニル基含有シクロアルキルシラン、ビニル基含有フェニルシラン、ビニル基含有ハロゲン化シラン、ビニル基含有アルキルハロゲン化シラン、アルケニル基含有ビニルシラン、アルケニル基含有アルキルシラン、アルケニル基含有アルコキシシラン、アルケニル基含有シクロアルキルシラン、アルケニル基含有フェニルシラン、アルケニル基含有ハロゲン化シラン、アルケニル基含有アルキルハロゲン化シランである。なお、ビニル基とは  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  基のことで、アルケニル基とは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_u-$  基のことである。上記の中でも、ビニルトリアルキルシラン、アリルトリアルキルシラン、ジビニルジアルキルシラン、ジアリルジアルキルシラン、トリビニルアルキルシランおよびトリアリルアルキルシランが好ましく、特に好ましくは、アリル

ジメチルビニルシラン、ジアリルジメチルシラン、トリアリルメチルシラン、ジ-3-ブテニルシランジメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、アリルトリエチルシランである。なお、上記の不飽和アルキル基を有する有機ケイ素化合物は1種あるいは2種以上含んでもよい。

[0053] (オレフィン類重合用固体触媒成分(1)の製造方法の説明)

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

[0054] 本発明の固体触媒成分の製造方法において使用されるマグネシウム化合物(B)(以下、単に「マグネシウム化合物(B)」ということがある。)としては、ジハロゲン化マグネシウム、ジアルキルマグネシウム、ハロゲン化アルキルマグネシウム、ジアルコキシマグネシウム、ジアリールオキシマグネシウム、ハロゲン化アルコキシマグネシウムあるいは脂肪酸マグネシウム等から選ばれる一種以上が挙げられる。これらのマグネシウム化合物の中、ジハロゲン化マグネシウム、ジハロゲン化マグネシウムとジアルコキシマグネシウムの混合物、ジアルコキシマグネシウムが好ましく、特にジアルコキシマグネシウムが好ましい。

[0055] ジアルコキシマグネシウムとしては、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、エトキシメトキシマグネシウム、エトキシプロポキシマグネシウム、ブトキシエトキシマグネシウム等が挙げられる。また、これらのジアルコキシマグネシウムは、金属マグネシウムを、ハロゲンあるいはハロゲン含有金属化合物等の存在下にアルコールと反応させてなるものでもよい。また、上記のジアルコキシマグネシウムは、一種以上併用することもできる。

[0056] 更に、本発明の固体触媒成分の調製において、ジアルコキシマグネシウムを用いる場合は、顆粒状または粉末状であることが好ましく、その形状は不定形あるいは球状のものを使用し得る。例えば球状のジアルコキシマグネシ

ウムを使用した場合、重合時により良好な粒子形状と狭い粒度分布を有する重合体粉末が得られ、重合操作時の生成重合体粉末の取扱い操作性が向上し、生成重合体粉末に含まれる微粉に起因する閉塞等の問題が解消される。

[0057] 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。具体的にその粒子の形状は、長軸径  $l$  と短軸径  $w$  との比 ( $l/w$ ) が 3 以下であり、好ましくは 1 から 2 であり、より好ましくは 1 から 1.5 である。

[0058] また、上記ジアルコキシマグネシウムの平均粒径は、レーザー光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときの、平均粒子径  $D_{50}$  (体積積算粒度分布における積算粒度で 50% の粒径) で  $1 \sim 200 \mu m$  のものが好ましく、 $5 \sim 150 \mu m$  のものがより好ましい。球状のジアルコキシマグネシウムの場合、その平均粒径は  $1 \sim 100 \mu m$  が好ましく、 $5 \sim 50 \mu m$  がより好ましく、 $10 \sim 40 \mu m$  がさらに好ましい。また、その粒度については、微粉および粗粉の少ない、粒度分布の狭いものが望ましい。具体的には、レーザー光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときに、 $5 \mu m$  以下の粒子が 20% 以下であるものが好ましく、10% 以下であるものがより好ましい。一方、 $100 \mu m$  以上の粒子が 10% 以下であるものが好ましく、5% 以下であるものがより好ましい。

[0059] 更にその粒度分布を  $ln(D_{90}/D_{10})$  (ここで、 $D_{90}$  は体積積算粒度分布における積算粒度で 90% の粒径、 $D_{10}$  は体積積算粒度分布における積算粒度で 10% の粒径である。) で表すと 3 以下であることが好ましく、2 以下であることがより好ましい。

[0060] 上記の如き球状のジアルコキシマグネシウムの製造方法は、例えば特開昭 58-41832 号公報、同 62-51633 号公報、特開平 3-74341 号公報、同 4-368391 号公報、同 8-73388 号公報などに例示されている。

[0061] 本発明では、マグネシウム化合物 (B) は、溶液状のマグネシウム化合物、またはマグネシウム化合物懸濁液のいずれも用いることができる。マグネ

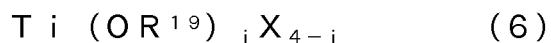
シウム化合物（B）が固体である場合には、マグネシウム化合物（B）の可溶化能を有する溶媒に溶解して溶液状のマグネシウム化合物とするか、マグネシウム化合物（B）の可溶化能を有さない溶媒に懸濁してマグネシウム化合物懸濁液として用いる。マグネシウム化合物（B）が液体である場合には、そのまま溶液状のマグネシウム化合物として用いることができ、マグネシウム化合物の可溶化能を有する溶媒にこれを溶解して溶液状のマグネシウム化合物として用いることもできる。

[0062] 固体状のマグネシウム化合物（B）を可溶化しうる化合物としては、アルコール、エーテルおよびエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、*i* s o o-プロピルアルコール、*i* s o o-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、*i* s o o-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-*i* s o o-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。

[0063] 一方、マグネシウム化合物（B）の可溶化能を有さない媒体としては、マグネシウム化合物を溶解することがない、飽和炭化水素溶媒または不飽和炭化水素溶媒が用いられる。飽和炭化水素溶媒または不飽和炭化水素溶媒は、

安全性や工業的汎用性が高いことから、具体的にはヘキサン、ヘプタン、デカン、メチルヘプタンなどの沸点50～200℃の直鎖状または分岐状脂肪族炭化水素化合物、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレンなどの沸点50～200℃の脂環式炭化水素化合物、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの沸点50～200℃の芳香族炭化水素化合物が挙げられ、中でも、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの沸点50～200℃の直鎖状脂肪族炭化水素化合物や、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの沸点50～200℃の芳香族炭化水素化合物が、好ましく用いられる。また、これらは単独で用いても、2種以上混合して使用してもよい。

[0064] 本発明における成分(1)の調製に用いられるチタン化合物(以下「チタン化合物(C)」)ということがある。)としては、例えば、一般式(6)；



(R<sup>19</sup>は、炭素数1～10の炭化水素基であり、OR<sup>19</sup>基が複数存在する場合、複数のR<sup>19</sup>は同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン基であり、Xが複数存在する場合、各Xは同一であっても異なってもよく、jは0または1～4の整数である。)で表わされる4価のチタン化合物を挙げることができる。

[0065] 前記一般式(6)で表わされる4価のチタン化合物は、アルコキシチタン、チタンハライドもしくはアルコキシチタンハライド群から選択される化合物の1種あるいは2種以上である。具体的には、チタンテトラフルオライド、チタンテトラクロライド、チタンテトラブロマイド、チタンテトラアイオダイド等のチタンテトラハライド、アルコキシチタンハライドとしてメトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、プロポキシチタントリクロライド、n-ブトキシチタントリクロライド等のアルコキシチタントリハライド、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジプロポキシチタンジクロライド、ジー-n-ブトキシチタンジクロライド、等のジアルコキシチタンジハライド、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリプロポキシチタンクロライド、ト

リー n-ブトキシチタンクロライド等のトリアルコキシチタンハライドが挙げられる。これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく用いられ、チタンテトラクロライド、チタンテトラブロマイド、チタンテトラアイオダイド等のチタンテトラハライドが好ましく、特に好ましくはチタンテトラクロライドである。これらのチタン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。さらに、これら一般式(6)で表わされる4価のチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物等に希釈して使用してもよい。

[0066] 本発明の固体触媒成分(1)の調製において、必要に応じて、上記チタン化合物(C)以外のハロゲン化合物を使用してもよい。ハロゲン化合物としては、四価のハロゲン含有ケイ素化合物が挙げられる。より具体的には、テトラクロロシラン(四塩化ケイ素)、テトラブロモシラン等のシランテトラハライド、メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、プロポキシトリクロロシラン、n-ブトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、ジ-n-ブトキシジクロロシラン、トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリプロポキシクロロシラン、トリ-n-ブトキシクロロシラン等のアルコキシ基含有ハロゲン化シランが挙げられる。

[0067] 本発明の固体触媒成分(1)の調製で使用するエステル化合物(A)は、本発明の固体触媒成分(1)のエステル化合物(A)と同様であり、その説明を省略する。また、本発明の固体触媒成分(1)の調製で必要に応じて使用される電子供与性化合物(D)は、本発明の固体触媒成分(1)の電子供与性化合物(D)と同様であり、その説明を省略する。また、本発明の固体触媒成分(1)の調製で必要に応じて使用されるポリシロキサン(E)は、本発明の固体触媒成分(1)のポリシロキサン(E)と同様であり、その説明を省略する。

[0068] 本発明において、好適な固体触媒成分(1)の調製方法としては、例えば、還元性を有しない固体マグネシウム化合物、エステル化合物(A)および

ハロゲン化チタンを共粉砕する方法や、アルコール等の付加物を有するハロゲン化マグネシウム化合物、エステル化合物（A）およびハロゲン化チタンを不活性炭化水素溶媒の共存下、接触させる方法、ジアルコキシマグネシウム、エステル化合物（A）およびハロゲン化チタンを不活性炭化水素溶媒共存下で接触させる方法、還元性を有するマグネシウム化合物、エステル化合物（A）およびハロゲン化チタンを接触させて固体触媒を析出させる方法などが挙げられる。

[0069] 以下に、オレフィン類重合用固体触媒成分（I）の具体的な調製方法を例示する。なお、以下の（1）～（16）の方法において、エステル化合物（A）に加え、エステル化合物（A）以外の電子供与性化合物（D）を併用してもよい。さらに、上記接触は、例えば、ケイ素、リン、アルミニウム等の他の反応試剤や界面活性剤の共存下に行ってもよい。

[0070] （1）ハロゲン化マグネシウムをアルコキシチタン化合物に溶解させた後、有機ケイ素化合物を接触させて固体生成物を得、該固体生成物とハロゲン化チタンを反応させ、次いでエステル化合物（A）を接触反応させてオレフィン類重合用固体触媒成分（I）を調製する方法。なおこの際、成分（I）に対し、さらに有機アルミニウム化合物、有機ケイ素化合物及びオレフィン類で予備的な重合処理を行なうこともできる。

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

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

対し、有機アルミニウム化合物、有機ケイ素化合物及びオレフィンで予備的な重合処理を行ない、オレフィン類重合用固体触媒成分（I）を調製することもできる。

（4）ジアルキルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物と、有機アルミニウム化合物を、炭化水素溶媒の存在下、アルコールと接触反応させて均一溶液とし、この溶液に四塩化ケイ素等のケイ素化合物を接触させて固体生成物を得、次いで芳香族炭化水素溶媒の存在下で該固体生成物に、ハロゲン化チタン及びエステル化合物（A）を接触反応させた後、更に四塩化チタンを接触させてオレフィン類重合用固体触媒成分（I）を得る方法。

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

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

（7）ジアルコキシマグネシウムを炭化水素溶媒に懸濁させた後、四塩化チタンと接触させた後に昇温し、エステル化合物（A）と接触させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度四塩化チタンと接触させてオレフィン類重合用固体触媒成分（I）を調製する方法。なおこの際、該固体成分を、炭化水素溶媒の存在下又は不存在下で加熱処理することもできる。

（8）ジアルコキシマグネシウムを炭化水素溶媒に懸濁させた後、ハロゲン化チタン及びエステル化合物（A）と接触反応させて固体生成物を得、該

固体生成物を不活性有機溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度ハロゲン化チタンと接触・反応させてオレフィン類重合用固体触媒成分（１）を得る方法。なおこの際、該固体成分とハロゲン化チタンとを２回以上接触させることもできる。

（９）ジアルコキシマグネシウム、塩化カルシウム及びアルコキシ基含有ケイ素化合物を共粉碎し、得られた粉碎固体物を炭化水素溶媒に懸濁させた後、ハロゲン化チタン及びエステル化合物（Ａ）と接触反応させ、次いで更にハロゲン化チタンを接触させることによりオレフィン類重合用固体触媒成分（１）を調製する方法。

（１０）ジアルコキシマグネシウム及びエステル化合物（Ａ）を炭化水素溶媒に懸濁させ、その懸濁液をハロゲン化チタンと接触、反応させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄後、さらに炭化水素溶媒の存在下、ハロゲン化チタンを接触させてオレフィン類重合用固体触媒成分（１）を得る方法。

（１１）ステアリン酸マグネシウムのような脂肪族マグネシウムを、ハロゲン化チタン及びエステル化合物（Ａ）と接触反応させ、その後更にハロゲン化チタンと接触させることによりオレフィン類重合用固体触媒成分（１）を調製する方法。

（１２）ジアルコキシマグネシウムを炭化水素溶媒に懸濁させ、ハロゲン化チタンと接触させた後昇温し、エステル化合物（Ａ）と接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度ハロゲン化チタンと接触させてオレフィン類重合用固体触媒成分（１）を調製する方法であって、上記懸濁・接触並びに接触反応のいずれかの段階において、塩化アルミニウムを接触させてオレフィン類重合用固体触媒成分（１）を調製する方法。

（１３）ジアルコキシマグネシウム、２－エチルヘキシルアルコール及び二酸化炭素を、炭化水素溶媒の存在下で接触反応させて均一溶液とし、この溶液にハロゲン化チタン及びエステル化合物（Ａ）を接触反応させて固体物

を得、更にこの固体物をテトラヒドロフランに溶解させ、その後更に固体生成物を析出させ、この固体生成物にハロゲン化チタンを接触反応させ、必要に応じハロゲン化チタンとの接触反応を繰り返し行い、オレフィン類重合用固体触媒成分（１）を調製する方法。なおこの際、上記接触・接触反応・溶解のいずれかの段階において、例えばテトラブトキシシラン等のケイ素化合物を使用することもできる。

（１４）塩化マグネシウム、有機エポキシ化合物及びリン酸化合物を炭化水素溶媒中に懸濁させた後、加熱して均一溶液とし、この溶液に、カルボン酸無水物及びハロゲン化チタンを接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物にエステル化合物（Ａ）を接触させて反応させ、得られた反応生成物を炭化水素溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度ハロゲン化チタンを接触させることによりオレフィン類重合用固体触媒成分（１）を得る方法。

（１５）ジアルコキシマグネシウム、チタン化合物及びエステル化合物（Ａ）を炭化水素溶媒の存在下に接触反応させ、得られた反応生成物にポリシロキサン等のケイ素化合物を接触反応させ、更にハロゲン化チタンを接触反応させ、次いで有機酸の金属塩を接触反応させた後、再度ハロゲン化チタンを接触させることによりオレフィン類重合用固体触媒成分（１）を得る方法。

（１６）ジアルコキシマグネシウムとエステル化合物（Ａ）を炭化水素溶媒に懸濁させた後、昇温してハロゲン化ケイ素と接触させ、その後ハロゲン化チタンと接触させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄した後、炭化水素溶媒の存在下、再度ハロゲン化チタンと接触させてオレフィン類重合用固体触媒成分（１）を調製する方法。なおこの際、該固体成分を、炭化水素溶媒の存在下又は不存在下で加熱処理してもよい。

[0071] なお、オレフィン重合時の重合活性、生成ポリマーの立体規則性をさらに向上させるため、これら（１）～（１６）の方法において、洗浄後の上記固体触媒成分（１）に、新たにハロゲン化チタンおよび炭化水素溶媒を２０～

100℃で接触させ、昇温して、反応処理（第2次反応処理）を行った後、常温で液体の不活性有機溶媒で洗浄する操作を1～10回繰り返してもよい。

[0072] 本発明における成分（I）の調製方法としては、上記のいずれの方法であっても好適に用いることができ、中でも（1）、（3）、（4）、（5）、（7）、（8）または（10）の方法が好ましく、（3）、（4）、（7）、（8）、（10）の方法が、高立体規則性を有するオレフィン類重合用固体触媒成分が得られる点で特に好ましい。最も好ましい調製方法は、ジアルコキシマグネシウムおよびエステル化合物（A）を、直鎖状炭化水素または分岐状脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素および芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素溶媒に懸濁させ、その懸濁液をハロゲン化チタン中に添加し、反応させて固体生成物を得、該固体生成物を炭化水素溶媒で洗浄後、さらに炭化水素溶媒の存在下、ハロゲン化チタンを接触させてオレフィン類重合用固体触媒成分（I）を得る方法である。

[0073] また、固体触媒成分の重合活性や水素応答性の改良の観点から、上記の方法で得られた固体触媒成分（I）を、上記Si—O—C結合を有する有機ケイ素化合物、Si—N—C結合を有する有機ケイ素化合物、及び必要に応じて上記有機アルミニウム化合物、更に必要に応じて上記一般式（7）で表される有機ケイ素化合物と接触させることも、本発明の好ましい態様の一つである。これら化合物の接触方法は、炭化水素溶媒の存在下で行なう。また、各成分を接触させた後、不要な成分を除去するために炭化水素溶媒で十分に洗浄する。また、これら化合物の接触は繰り返し行なってもよい。

[0074] 各成分を接触させる時の温度は、-10℃～100℃、好ましくは0℃～90℃、特に好ましくは20℃～80℃である。接触時間は1分～10時間、好ましくは10分～5時間、特に好ましくは30分～2時間である。各成分を接触させる際の使用量比は、効果に悪影響を及ぼさない限り任意であり、特に限定されるものではない。通常、Si—O—C結合を有する有機ケイ素化合物、Si—N—C結合を有する有機ケイ素化合物、及び上記一般式（7

）で表される有機ケイ素化合物成分は、固体触媒成分（I）中のチタン原子 1 モルあたり、0.2～20 モル、好ましくは 0.5～10 モルの範囲、特に好ましくは 1～5 の範囲で、有機アルミニウム化合物は、固体触媒成分（I）中のチタン原子 1 モルあたり、0.5～50 モル、好ましくは 1～20 モル、特に好ましくは 1.5～10 モルの範囲で用いられる。

[0075] 得られたオレフィン類重合用固体触媒成分（I）は、該固体成分に対する重量比で  $1/3$  以下、好ましくは  $1/20 \sim 1/6$  になるまで残留する溶媒を除くことで粉末状固体成分とし、気流分級等の手段により該粉末固体成分に混在する粒径  $11 \mu\text{m}$  以下の微粉を除去することが好ましい。

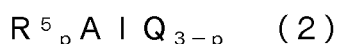
[0076] 前記固体触媒成分（I）を調製する際の各成分の使用量比は、調製法により異なるため一概には規定できないが、例えばマグネシウム化合物（B）1 モル当たり、4 価のチタンハロゲン化合物（C）が 0.5～100 モル、好ましくは 0.5～50 モル、より好ましくは 1～10 モルであり、エステル化合物（A）、またはエステル化合物（A）と電子供与性化合物（D）の合計量が 0.01～10 モル、好ましくは 0.01～1 モル、より好ましくは 0.02～0.6 モルであり、溶媒が 0.001～500 モル、好ましくは 0.001～100 モル、より好ましくは 0.005～10 モルであり、ポリシロキサン（E）が 0.01～100 g、好ましくは 0.05～80 g、より好ましくは 1～50 g である。

[0077] （オレフィン類重合用触媒の説明）

本発明のオレフィン類重合用触媒は、（I）固体触媒成分、（II）有機アルミニウム化合物（以下、単に「有機アルミニウム化合物（F）」ということがある。）および（III）外部電子供与性化合物（以下、単に「外部電子供与性化合物（G）」ということがある。）を接触させることでオレフィン重合用触媒を形成し、該触媒の存在下にオレフィン類の重合もしくは共重合を行うことができる。なお、固体触媒成分（I）が、上記 Si—O—C 結合を有する有機ケイ素化合物、Si—N—C 結合を有する有機ケイ素化合物又は上記有機アルミニウム化合物（反応試剤）を含む場合、あるいは反応

試剤を含む固体触媒成分が、更に一般式（７）で表される有機ケイ素化合物を含む場合、外部電子供与性化合物（Ｇ）の使用を省略することができる。外部電子供与性化合物（Ｇ）を使用せずとも、固体触媒成分と、有機アルミニウムで形成される触媒が、重合活性や水素応答性に優れた性能を示すからである。

[0078] （１１）有機アルミニウム化合物としては、下記一般式（２）；



（ $R^5$ は炭素数１～６の直鎖状又は分岐状のアルキル基、 $Q$ は水素原子もしくはハロゲン、 $p$ は $0 < p \leq 3$ の実数である。）で表される化合物であれば、特に制限されないが、 $R^5$ としては、エチル基、*i* s o ーブチル基が好ましく、 $Q$ としては、水素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、 $q$ は、２又は３が好ましく、３であることが特に好ましい。

[0079] このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリー *i* s o ープロピルアルミニウム、トリー *n* ーブチルアルミニウム、トリー *n* ーヘキシルアルミニウム、トリー *i* s o ーブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイドなどのハロゲン化アルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライドなどが挙げられ、中でもジエチルアルミニウムクロライドなどのハロゲン化アルキルアルミニウム、またはトリエチルアルミニウム、トリー *n* ーブチルアルミニウム、トリー *i* s o ーブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムが好ましく用いられ、特に好ましくはトリエチルアルミニウムおよびトリー *i* s o ーブチルアルミニウムである。これらの有機アルミニウム化合物は、１種あるいは２種以上が使用できる。

[0080] 本発明のオレフィン類重合用触媒を形成する際に用いられる（１１１）外部電子供与性化合物としては、酸素原子あるいは窒素原子を含有する有機化合物が挙げられ、例えばアルコール類、フェノール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、酸ハライド類、アルデヒド類、アミン類、アミド類、ニト

リル類、i s oーシアネート類、有機ケイ素化合物、中でもS iーOーC結合を有する有機ケイ素化合物またはS iーNーC結合を有するアミノシラン化合物等が挙げられる。なお、エステル類として本発明のエステル化合物（A）を使用することも可能である。

[0081] 上記のなかでも、安息香酸エチル、pーメトキシ安息香酸エチル、pーエトキシ安息香酸エチル、pートルイル酸メチル、pートルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル等のエステル類、1, 3ージエーテル類、S iーOーC結合を含む有機ケイ素化合物、S iーNーC結合を含むアミノシラン化合物が好ましく、S iーOーC結合を有する有機ケイ素化合物、S iーNーC結合を有するアミノシラン化合物、1, 3ージエーテル類が、特に好ましい。

[0082] 上記（I I I）の外部電子供与性化合物のうち、S iーOーC結合を有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式（3）；  

$$R^6{}_q Si (OR^7)_{4-q} \quad (3)$$

（式中、R<sup>6</sup>は炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基のいずれかで、同一または異なってもよい。R<sup>7</sup>は炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基を示し、同一または異なってもよい。qは0 ≤ q ≤ 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。

[0083] 上記（I I I）の外部電子供与性化合物のうち、S iーNーC結合を有するアミノシラン化合物としては、下記一般式（4）；  

$$(R^8R^9N)_s Si R^{10}_{4-s} \quad (4)$$

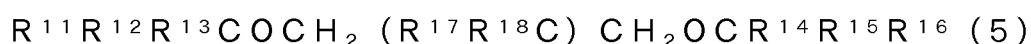
（式中、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>は水素原子、炭素数1～20の直鎖または炭素数3～20の分岐状アルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、アリール基であり、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>は同一でも異なってもよく、またR<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>が互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>10</sup>は炭素数1～

20の直鎖または炭素数3～20の分岐状アルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数1～20の直鎖または分岐状アルコキシ基、ビニルオキシ基、アリロキシ基、炭素数3～20のシクロアルキル基、アリール基、アリールオキシ基、およびそれらの誘導体を示し、R<sup>10</sup>が複数ある場合、複数のR<sup>10</sup>は同一でも異なってもよい。sは1から3の整数である。)で表わされるアミノシラン化合物が挙げられる。

[0084] このような有機ケイ素化合物の例示化合物としては、フェニルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン、フェニルアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルコキシシラン、アルキル(シクロアルキル)アルコキシシラン、(アルキルアミノ)アルコキシシラン、アルキル(アルキルアミノ)アルコキシシラン、シクロアルキル(アルキルアミノ)アルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、テトラキス(アルキルアミノ)シラン、アルキルトリス(アルキルアミノ)シラン、ジアルキルビス(アルキルアミノ)シラン、トリアルキル(アルキルアミノ)シラン等を挙げることができ、具体的には、フェニルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、ジ-*i*s-o-プロピルジメトキシシラン、*i*s-o-プロピル-*i*s-o-ブチルジメトキシシラン、ジ-*i*s-o-ペンチルジメトキシシラン、ビス(2-エチルヘキシル)ジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルエチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ビス(エチルアミノ)メチルエチルシラン、*t*-ブチルメチルビス(エチルアミノ)シラン、ビス(エチルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス(エチルアミノ)シラン、ビス(メチルアミノ)(メチルシクロペンチルアミノ)メチルシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ビス(シクロヘキシルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(パーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、エチル(イソキノリノ)ジメトキシシラン等が挙

げられ、中でも、フェニルトリメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルエチルジメトキシシラン、ジ-*i*-s-o-プロピルジメトキシシラン、*i*-s-o-プロピル-*i*-s-o-ブチルジメトキシシラン、ジ-*i*-s-o-ペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、*t*-ブチルメチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（エチルアミノ）ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス（エチルアミノ）シラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン等が好ましく用いられる。

[0085] 上記（I I I）の外部電子供与性化合物のうち、1，3-ジエーテル類としては、下記一般式（5）；



（式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐状アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基のいずれかで、同一であっても異なってもよい。 $R^{17}$ と $R^{18}$ は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐状アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基のいずれかで、同一であっても異なってもよく、また $R^{17}$ と $R^{18}$ が互いに結合して環を形成してもよい。）で表わされる1，3-ジエーテル化合物が挙げられる。

[0086] また、このような1，3-ジエーテル化合物としては、具体的には、2-*i*-s-o-プロピル-2-*i*-s-o-ブチル-1，3-ジメトキシプロパン、2，2-ジ-*i*-s-o-ブチル-1，3-ジメトキシプロパン、2-*i*-s-o-プロピル-2-*i*-s-o-ペンチル-1，3-ジメトキシプロパン、2，2-ジシクロヘキシル-1，3-ジメトキシプロパン、2，2-ビス（シクロヘキシルメチル）1，3-ジメトキシプロパン、9，9-ビス（メトキシメチル）フルオレン等が挙げられ、中でも、2-*i*-s-o-プロピル-2-*i*-s-o-ブチル-1，3-ジメトキシプロパン、9，9-ビス（メトキシメチル）フ

ルオレン等が好ましく用いられる。

[0087] また、上記（ⅠⅠⅠ）の外部電子供与性化合物として、前記一般式（3）で表わされる有機ケイ素化合物、前記一般式（4）で表わされる有機ケイ素化合物および前記一般式（5）で表わされるジエーテル化合物の中から1種または2種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0088] （オレフィン類の重合方法）

本発明においては、前記オレフィン重合触媒の存在下に、オレフィン類の重合もしくは共重合を行なう。オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等が挙げられ、これらのオレフィン類は1種あるいは2種以上併用することができ、中でもエチレン、プロピレンおよび1-ブテンが好適に用いられる。特に好ましいものはプロピレンである。

[0089] プロピレンの重合を行う場合、他のオレフィン類との共重合を行なうこともできる。共重合されるオレフィン類としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等であり、これらのオレフィン類は1種あるいは2種以上併用することができる。とりわけ、エチレンおよび1-ブテンが好適に用いられる。

[0090] 各成分の使用量比は、本発明の効果に影響を及ぼすことのない限り任意であり、特に限定されるものではないが、通常有機アルミニウム化合物（F）は固体触媒成分（Ⅰ）中のチタン原子1モル当たり、1～2000モル、好ましくは50～1000モルの範囲で用いられる。外部電子供与性化合物（G）は、有機アルミニウム化合物（F）1モル当たり、0.002～10モル、好ましくは0.01～2モル、特に好ましくは0.01～0.5モルの範囲で用いられる。

[0091] 各成分の接触順序は任意であるが、重合系内にまず有機アルミニウム化合物（F）を装入し、次いで外部電子供与性化合物（G）を接触させた後に成分（Ⅰ）を接触させることが望ましい。本発明におけるオレフィンの重合は

、有機溶媒の存在下でも不存在下でも行なうことができ、またプロピレン等のオレフィンモノマーは、気体および液体のいずれの状態でも用いることができる。重合温度は200℃以下、好ましくは100℃以下であり、重合圧力は10MPa以下、好ましくは5MPa以下である。また、連続重合法、バッチ式重合法のいずれでも可能である。更に、重合反応は1段で行なってもよいし、2段以上で行なってもよい。

[0092] 更に、本発明においてオレフィン類重合用固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、および外部電子供与性化合物を含有する触媒を用いてオレフィンを重合するにあたり（本重合ともいう。）、触媒活性、立体規則性および生成する重合体の粒子性状等を一層改善させるために、本重合に先立ち予備重合を行なうことが望ましい。予備重合の際には、本重合と同様のオレフィン類あるいはスチレン等のモノマーを用いることができる。

[0093] 予備重合を行なうに際して、各成分およびモノマーの接触順序は任意であるが、好ましくは、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内にまず有機アルミニウム化合物（F）を装入し、次いで固体触媒成分（I）を接触させた後、プロピレン等のオレフィン、またはプロピレンと1種あるいは2種以上の他のオレフィン類の混合物を接触させる。

[0094] なお、外部電子供与性化合物（G）を組み合わせる予備重合を行なう場合は、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内にまず有機アルミニウム化合物（F）を装入し、次いで外部電子供与性化合物（G）を接触させ、更に固体触媒成分（I）を接触させた後、プロピレン等のオレフィン、またはプロピレンと1種あるいは2種以上の他のオレフィン類の混合物を接触させる方法が望ましい。

[0095] プロピレンブロック共重合体を製造する場合は、2段階以上の多段重合により行い、通常第1段目で重合用触媒の存在下にプロピレンを重合し、第2段目でエチレン及びプロピレンを共重合することにより得られる。第2段目あるいはこれ以降の重合時にプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンを共存あるいは単独で重合させることも可能である。 $\alpha$ -オレフィンの例としては、エチ

レン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、ビニルシクロヘキサン、１－ヘキセン、１－オクテン等が挙げられる。具体的には、第１段目でポリプロピレン部の割合が２０～８０重量％になるように重合温度および時間を調整して重合を行ない、次いで第２段目において、エチレンおよびプロピレンあるいは他の $\alpha$ -オレフィンを導入し、エチレン－プロピレングム（ＥＰＲ）などのゴム部割合が２０～８０重量％になるように重合する。第１段目及び第２段目における重合温度は共に、２００℃以下、好ましくは１００℃以下であり、重合圧力は１０ＭＰａ以下、好ましくは５ＭＰａ以下である。また、各重合段階での重合時間あるいは連続重合の場合、滞留時間は通常１分～５時間である。

[0096] 重合方法としては、シクロヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素化合物の溶媒を使用するスラリー重合法、液化プロピレン等の溶媒を使用するバルク重合法、及び実質的に溶媒を使用しない気相重合法が挙げられる。好ましい重合方法としては、バルク重合法、気相重合法である。

## 実施例

[0097] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

[0098] （製造例１）

「Bioorganic & Medical Chemistry, Vol 4, 7377 (2006)」に準拠した以下の方法により、ベンジリデンマロン酸ジメチルを調製した。

〔ベンジリデンマロン酸ジメチルの合成〕

マロン酸ジメチル（１５．３ｇ）の無水ＴＨＦ溶液（１．２Ｌ）に、四塩化チタン（４３．６ｇ）、ベンズアルデヒド（１７．２ｇ）、ピリジン（３６．７ｇ）を順次、０℃で加え、２５℃で１６時間攪拌し反応させた。その後、反応溶液を氷水に注ぎクエンチし、その後、冷溶液を酢酸エチルで抽出し、該抽出液を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水した。脱水処理した液は、更にロータリーエバポレーターで濃縮処理した後、減圧蒸留により反応生

成物を得た（17.3 g，収率68％）。核磁気共鳴装置による<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの分析を行った結果、ケミカルシフト値は、それぞれ3.77（s，6H），7.46（m，5H），7.76（s，1H）であり、このことから、得られた生成物がベンジリデンマロン酸ジメチルであることを確認した。なお、液体クロマトグラフィーによる測定を行なった結果、得られたベンジリデンマロン酸ジメチルの純度は100％であった。

[0099]（製造例2）

〔ベンジリデンマロン酸ジ-n-ブチルの合成〕

マロン酸ジメチルに代えて、マロン酸ジ-n-ブチルを用いた以外は、製造例1と同様に合成を行い目的物を得た（収率88％）。核磁気共鳴装置による<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの分析を行った結果、ケミカルシフト値は、それぞれ0.89（t，3H），0.95（t，3H），1.28-1.45（m，4H），1.58-1.72（m，4H），4.25（q，4H），7.34-7.39（m，3H），7.43-7.46（m，3H），7.73（s，1H）であり、このことから、得られた生成物がベンジリデンマロン酸ジ-n-ブチルであることを確認した。なお、液体クロマトグラフィーによる測定を行なった結果、得られたベンジリデンマロン酸ジ-n-ブチルの純度は100％であった。

[0100]（製造例3）

〔（2-メチルフェニルメチレン）マロン酸ジエチルの合成〕

ベンズアルデヒドに代えて、o-トルアルデヒドを用い、マロン酸ジメチルに代えて、マロン酸ジエチルを用いた以外は、製造例1と同様に合成を行い目的物を得た（収率98％）。核磁気共鳴装置による<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの分析を行った結果、ケミカルシフト値は、それぞれ1.15（t，3H），1.33（t，3H），2.36（s，3H），4.20（q，2H），4.28（q，2H），7.14-7.34（m，4H），7.96（s，1H）であり、このことから、得られた生成物が（2-メチルフェニルメチレン）マロン酸ジエチルであることを確認した。なお、液体クロマトグ

ラフィーによる測定を行なった結果、得られた（２－メチルフェニルメチレン）マロン酸ジエチルの純度は９９％であった。

[0101]（製造例４）

〔（４－メチルフェニルメチレン）マロン酸ジメチルの合成〕

ベンズアルデヒドに代えて、ｐ－トルアルデヒドを用いた以外は、製造例１と同様に合成を行い目的物を得た（収率４９％）。核磁気共鳴装置による<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの分析を行った結果、ケミカルシフト値は、それぞれ２．３９（ｓ，３H），３．８６（ｓ，３H），３．８７（ｓ，３H），７．２１（ｄ，２H），７．３４（ｄ，２H），７．７６（ｓ，１H）であり、このことから、得られた生成物が（４－メチルフェニルメチレン）マロン酸ジメチルであることを確認した。なお、液体クロマトグラフィーによる測定を行なった結果、得られた（４－メチルフェニルメチレン）マロン酸ジメチルの純度は１００％であった。

[0102]（製造例５）

〔（１－エチルベンジリデン）マロン酸ジエチルの合成〕

ベンズアルデヒドに代えて、プロピオフェノンを用い、マロン酸ジメチルに代えて、マロン酸ジエチルを用いた以外は、製造例１と同様に合成を行い目的物を得た（収率８％）。核磁気共鳴装置による<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの分析を行った結果、ケミカルシフト値は、それぞれ０．９２（ｔ，２H），１．００（ｔ，３H），１．３１（ｔ，３H），２．７６（q，２H），３．９２（q，２H），４．２７（q，２H），７．１５－７．２３（m，２H），７．３０－７．４０（m，３H）であり、このことから、得られた生成物が（１－エチルベンジリデン）マロン酸ジエチルであることを確認した。なお、液体クロマトグラフィーによる測定を行なった結果、得られた（１－エチルベンジリデン）マロン酸ジエチルの純度は９９％であった。

[0103]（製造例６）

〔（１－エチルプロピリデン）マロン酸ジエチルの合成〕

ベンズアルデヒドに代えて、３－ペンタノンを用い、マロン酸ジメチルに

代えて、マロン酸ジエチルを用いた以外は、製造例 1 と同様に合成を行い目的物を得た（収率 29 %）。核磁気共鳴装置による  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの分析を行った結果、ケミカルシフト値は、それぞれ 1.09 (t, 6H), 2.27 (t, 6H), 2.36 (q, 4H), 4.20 (q, 4H) であり、このことから、得られた生成物が (1-エチルプロピリデン) マロン酸ジエチルであることを確認した。なお、液体クロマトグラフィーによる測定を行なった結果、得られた (1-エチルプロピリデン) マロン酸ジエチルの純度は 100 % であった。

[0104] (製造例 7)

〔(2, 2-ジメチルプロピリデン) マロン酸ジエチルの合成〕

ベンズアルデヒドに代えて、2, 2-ジメチルプロピオンアルデヒドを用い、マロン酸ジメチルに代えて、マロン酸ジエチルを用いた以外は、製造例 1 と同様に合成を行い目的物を得た（収率 44 %）。核磁気共鳴装置による  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの分析を行った結果、ケミカルシフト値は、それぞれ 1.13 (s, 9H), 1.27 (t, 3H), 1.32 (t, 3H), 4.21 (q, 2H), 4.27 (q, 2H), 6.87 (s, 1H) であり、このことから、得られた生成物が (2, 2-ジメチルプロピリデン) マロン酸ジエチルであることを確認した。なお、液体クロマトグラフィーによる測定を行なった結果、得られた (2, 2-ジメチルプロピリデン) マロン酸ジエチルの純度は 99 % であった。

[0105] (製造例 8)

〔(シクロヘキシルメチレン) マロン酸ジエチルの合成〕

ベンズアルデヒドに代えて、シクロヘキサンカルボキシアレヒドを用い、マロン酸ジメチルに代えて、マロン酸ジエチルを用いた以外は、製造例 1 と同様に合成を行い目的物を得た（収率 44 %）。核磁気共鳴装置による  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの分析を行った結果、ケミカルシフト値は、それぞれ 1.22-1.35 (m, 10H), 1.70-1.80 (m, 6H), 2.36-2.44 (m, 1H), 4.22 (q, 2H), 4.28 (q, 2

H), 6.78 (d, 1H) であり、このことから、得られた生成物が(シクロヘキシルメチレン)マロン酸ジエチルであることを確認した。なお、液体クロマトグラフィーによる測定を行なった結果、得られた(シクロヘキシルメチレン)マロン酸ジエチルの純度は100%であった。

[0106] (実施例1)

〔固体触媒成分の合成〕

攪拌装置を備え、窒素ガスで十分に置換された内容積500mlのフラスコに、ジエトキシマグネシウム10g(87.4ミリモル)、トルエン55ml、四塩化チタン30ml、ベンジリデンマロン酸ジエチル15.3ミリモル(3.8g)を加え、昇温して100℃とした。その後100℃の温度を保持した状態で90分反応させた。反応終了後、反応生成物を100℃のトルエン75mlで4回洗浄した。次に、新たに四塩化チタン10容量%のトルエン溶液100mlを加えて、100℃に昇温し、15分間攪拌し反応させ、反応後、生成物を100℃のトルエンで1回洗浄した。この操作をさらに2回行った後、40℃のn-ヘプタン75mlで6回洗浄して固体触媒成分(A)を得た。この固体触媒成分の固液を分離して固体分中のチタン含量を測定したところ2.9重量%であった。なお、固体分中のチタン含有量およびベンジリデンマロン酸ジエチル含有量は、下記のようにして測定した。

〔固体分中のチタン含有量〕

固体分中のチタン含有量は、JIS M 8301の方法に準じて測定した。

〔固体分中のベンジリデンマロン酸ジエチル含有量〕

固体触媒成分中に含まれるベンジリデンマロン酸ジエチル等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(島津(株)社製、GC-14B)を用いて下記の条件にて測定することで求めた。

[0107] (測定条件)

・カラム: パックドカラム(φ2.6×2.1m, Silicone SE-

30 10%, Chromosorb WAW DMCS 80/100、ジーエルサイエンス（株）社製）

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

・キャリアガス：ヘリウム、流量40ml／分

・測定温度：気化室280℃、カラム225℃、検出器280℃

[0108]〔重合触媒の形成および重合〕

窒素ガスで完全に置換された内容積2.0リットルの攪拌機付オートクレーブに、トリエチルアルミニウム1.32ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン（CMDMS）0.13ミリモルおよび前記固体触媒成分をチタン原子として0.0026ミリモル装入し、重合用触媒を形成した。その後、水素ガス1.5リットル、液化プロピレン1.4リットルを装入し、20℃で5分間予備重合を行なった後に昇温し、70℃で1時間重合反応を行なった。この時の固体触媒成分1g当たりの重合活性、生成重合体中のp-キシレン可溶分の割合(XS)、生成重合体中のメルトフローレイトの値を(MFR)を表1に示した。

[0109]（固体触媒成分1g当たりの重合活性）

固体触媒成分1g当たりの重合活性については、下記式により求めた。

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

[0110]（重合体のキシレン可溶分（XS）の測定）

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

ポリプロピレン) に対する相対値 (重量%) で求めた。

[0111] (重合体の溶融流れ性 (MFR))

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

[0112] (重合体の分子量分布)

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

溶媒:  $\alpha$ -ジクロロベンゼン (ODCB)

温度: 140°C (SEC)

カラム: Shodex GPC UT-806M

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

注入量: 0.5 ml

流量: 1.0 ml/min

[0113] (実施例 2)

シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0114] (実施例 3)

シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジイソープロピルジメトキシシラン (DIPDMS) 0.13 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0115] (実施例 4)

シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジエチルアミノトリエトキシシラン (DEATES) 0.13 ミ

リモールを用いた以外は、実施例 1 と同様に重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0116] (実施例 5)

シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン(BMMF) 0.13 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0117] (比較例 1)

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、ジ-iso-ブチルマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体成分を調製し、更に重合触媒の形成および重合を行なった。その結果、得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 3.9 重量%であった。重合結果を表 1 に示した。

[0118] (比較例 2)

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、ジ-iso-プロピルコハク酸ジエチル 15.3 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体成分を調製し、更に重合触媒の形成および重合を行なった。その結果、得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 2.1 重量%であった。重合結果を表 1 に示した。

[0119] (比較例 3)

シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いた以外は、比較例 2 と同様に重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0120] (比較例 4)

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、フタル酸ジ-n-ブチル 15.3 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体成分を調製し、更に重合触媒の形成および重合を行なった。その結果、得られた固

体触媒成分中のチタン含有量は2.7重量%であった。重合結果を表1に示した。

[0121] (比較例5)

シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13ミリモルを用いた以外は比較例4と同様に重合を行なった。重合結果を表1に示した。

[0122] (比較例6)

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ミリモルを用いた以外は比較例4と同様に重合を行なった。重合結果を表1に示した。

[0123] (比較例7)

シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13ミリモルの代わりに、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン (BMMF) 0.13ミリモルを用いた以外は比較例4と同様に重合を行なった。重合結果を表1に示した。

[0124] (実施例6)

[固体触媒成分(B)の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル15.3ミリモルに代えて、製造例1で得られたベンジリデンマロン酸ジメチル15.3ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分(B)を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、2.7重量%であり、ベンジリデンマロン酸ジメチル含有量は、8.3重量%であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分(A)に代えて、固体触媒成分(B)を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13ミリモルを用いた

こと以外は、実施例 1 と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0125] (実施例 7)

[固体触媒成分 (C) の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、製造例 2 で得られたベンジリデンマロン酸ジ-n-ブチル 15.3 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (C) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、3.1 重量%であり、ベンジリデンマロン酸ジ-n-ブチル含有量は 11.9 重量%であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (C) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0126] (実施例 8)

[固体触媒成分 (D) の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、製造例 3 で得られた (2-メチルフェニルメチレン) マロン酸ジエチル 15.3 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (D) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、3.0 重量%であり、(2-メチルフェニルメチレン) マロン酸ジエチル含有量は 13.7 重量%であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (D) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

## [0127] (実施例 9)

## [固体触媒成分 (E) の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、製造例 4 で得られた (4-メチルフェニルメチレン) マロン酸ジメチル 15.3 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (E) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、1.6 重量%であり、(4-メチルフェニルメチレン) マロン酸ジメチル含有量は 16.5 重量%であった。

## [重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (E) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

## [0128] (実施例 10)

## [固体触媒成分 (F) の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、製造例 5 で得られた (1-エチルベンジリデン) マロン酸ジエチル 15.3 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (F) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、2.6 重量%であり、(1-エチルベンジリデン) マロン酸ジエチル含有量は 9.3 重量%であった。

## [重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (F) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

## [0129] (実施例 11)

## [固体触媒成分 (G) の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、製造例 6 で得られた (1-エチルプロピリデン) マロン酸ジエチル 15.3 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (G) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、2.9 重量%であり、(1-エチルプロピリデン) マロン酸ジエチル含有量は 8.8 重量%であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (G) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0130] (実施例 12)

[固体触媒成分 (H) の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、製造例 7 で得られた (2,2-ジメチルプロピリデン) マロン酸ジエチル 15.3 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (H) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、2.6 重量%であり、(2,2-ジメチルプロピリデン) マロン酸ジエチル含有量は 10.8 重量%であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (H) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0131] (実施例 13)

[固体触媒成分 (I) の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、製造例 14 で得られた (シクロヘキシルメチレン) マロン酸ジエチル 15.3 ミリモルを

用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (I) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、2.8 重量%であり、(シクロヘキシルメチレン) マロン酸ジエチル含有量は 13.3 重量%であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (I) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0132] (実施例 14)

[固体触媒成分 (J) の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルおよびジイソブチルマロン酸ジメチル 1.5 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (J) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、2.5 重量%であり、ベンジリデンマロン酸ジエチル含有量およびジイソブチルマロン酸ジメチル含有量は、それぞれ 9.8 重量%(0.40 ミリモル)および 2.1 重量%(0.09 ミリモル)であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (J) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0133] (実施例 15)

[固体触媒成分 (K) の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルおよびジイソブチルマロン酸ジエチル 1

、5ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分(K)を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、2.5重量%であり、ベンジリデンマロン酸ジエチル含有量およびジイソブチルマロン酸ジエチル含有量は、それぞれ、11.1重量%(0.45ミリモル)および2.4重量%(0.09ミリモル)であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分(A)に代えて、固体触媒成分(K)を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMDMS)0.13ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)0.13ミリモルを用いたこと以外は、実施例1と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表1に示した。

[0134] (実施例16)

[固体触媒成分(M)の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル15.3ミリモルに代えて、ベンジリデンマロン酸ジエチル15.3ミリモルおよび9,9-ビス(メトシキメチル)フルオレン1.5ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様に固体触媒成分(M)を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、2.5重量%、ベンジリデンマロン酸ジエチル含有量および9,9-ビス(メトシキメチル)フルオレン含有量は、それぞれ11.1重量%(0.45ミリモル)および4.6重量%(0.18ミリモル)であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分(A)に代えて、固体触媒成分(M)を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMDMS)0.13ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)0.13ミリモルを用いたこと以外は、実施例1と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表1に示した。

[0135] (実施例17)

[固体触媒成分(N)の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、(1-エチルプロピリデン)マロン酸ジエチル 15.3 ミリモルおよびジイソブチルマロン酸ジメチル 1.5 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (N) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、2.5 重量%であり、(1-エチルプロピリデン)マロン酸ジエチル含有量およびジイソブチルマロン酸ジメチル含有量は、それぞれ 9.6 重量%(0.42 ミリモル)および 3.3 重量%(0.14 ミリモル)であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (N) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に重合触媒を調製し、重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0136] (実施例 18)

[固体触媒成分 (O) の合成]

ベンジリデンマロン酸ジエチル 15.3 ミリモルに代えて、(2-メチルフェニルメチレン)マロン酸ジエチル 15.3 ミリモルおよびジイソブチルマロン酸ジメチル 1.5 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様に固体触媒成分 (O) を調製した。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、2.4 重量%であり、(2-メチルフェニルメチレン)マロン酸ジエチル含有量およびジイソブチルマロン酸ジメチル含有量は、それぞれ 9.3 重量%(0.35 ミリモル)、3.1 重量%(0.13 ミリモル)であった。

[重合用触媒の形成及び重合]

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (O) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0137] (実施例 19)

## 〔固体触媒成分（P）の合成〕

攪拌装置を備え、窒素ガスで十分に置換された内容積200mlのフラスコに、実施例1で得られた固体触媒成分5.7gおよびヘプタン70mlを装入して懸濁液を形成し、30℃に加温した。そこに攪拌下、ジビニルジメチルシラン6ミリモル、トリエチルアルミニウム18ミリモルおよびジシクロペンチルジメトキシシラン6ミリモルを順次添加し、ヘプタン15mlを導入し、30℃で2時間反応を行った。反応終了後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、フラスコ内の固体成分を30℃のヘプタン150mlで3回洗浄し、固体触媒成分（P）を得た。この固体触媒成分を分析したところ、チタン含有量が1.7重量%であった。

## 〔重合用触媒の形成及び重合〕

固体触媒成分（A）に代えて、固体触媒成分（P）を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン（CMDMS）0.13ミリモルの添加を省略した以外は、実施例1と同様にして重合触媒の形成及び重合を行なった。すなわち、重合用触媒は、固体触媒成分（P）とトリエチルアルミニウムから形成されるものである。重合結果を表1に示した。

## [0138]（実施例20）

## 〔固体触媒成分（Q）の調製〕

窒素で十分に置換した500ml丸底フラスコに、精製したn-ヘプタン120mlを導入した。更に、無水塩化マグネシウム15g、 $Ti(O-n-Bu)_4$ を106ml添加して、90℃で1.5時間反応させ均一な溶解液とした。次いで均一な溶解液を40℃に冷却した。40℃に保持したままメチルハイ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24ml添加し、5時間析出反応を行った。析出した固体生成物を精製したn-ヘプタンで十分に洗浄した。次いで、窒素で十分に置換した攪拌装置を備えた容量500ml丸底フラスコに、析出した固体生成物を40g導入し、更に精製n-ヘプタンを導入して、固体生成物の濃度が200mg/mlとなるようにした。ここに、 $SiCl_4$ を12ml添加して、90℃で3時間反応を行

った。反応生成物を精製 *n*-ヘプタンで十分に洗浄し、反応生成物の濃度が 100 mg/ml となるように精製 *n*-ヘプタンを導入した。

次いで、ベンジリデンマロン酸ジエチル 10 ミリモルを添加し、70℃で1時間反応を行った。反応生成物を精製 *n*-ヘプタンで十分に洗浄し、精製 *n*-ヘプタンを 100 ml 導入した。ついで、TiCl<sub>4</sub>を 20 ml 加えた後、95℃で3時間反応した。反応終了後、上澄みを抜き出し、さらにTiCl<sub>4</sub>を 20 ml 追加し、100℃で2時間反応した。反応生成物を精製 *n*-ヘプタンで十分に洗浄した。得られた固体生成物を減圧乾燥して粉末状の固体触媒成分 (Q) を得た。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は、2.1 重量%であり、ベンジリデンマロン酸ジエチル含有量は 15.6 重量%であった。

〔重合触媒の形成および重合〕

固体触媒成分 (A) に代えて、固体触媒成分 (Q) を用い、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMS) 0.13 ミリモルに代えて、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 0.13 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合触媒の形成及び重合を行なった。重合結果を表 1 に示した。

[0139]

[表1]

| 試験例    | 内部ドナー種                              | 外部ドナー種 | 重合活性<br>(g-pp/g-触媒) | X S<br>(重量%) | MFR<br>(g/10分) | Mw/Mn |
|--------|-------------------------------------|--------|---------------------|--------------|----------------|-------|
| 実施例 1  | ベンジリテンマロン酸ジエチル                      | CMDMS  | 61,700              | 3.1          | 7.7            | 4.9   |
| 実施例 2  | ベンジリテンマロン酸ジエチル                      | DCPDMS | 58,800              | 1.5          | 2.0            | 5.3   |
| 実施例 3  | ベンジリテンマロン酸ジエチル                      | DIPDMS | 54,800              | 2.2          | 4.6            | 5.3   |
| 実施例 4  | ベンジリテンマロン酸ジエチル                      | DEATES | 41,900              | 2.9          | 29             | 4.5   |
| 実施例 5  | ベンジリテンマロン酸ジエチル                      | BMMF   | 55,600              | 2.2          | 9.5            | 5.0   |
| 比較例 1  | ジイソブチルマロン酸ジエチル                      | CMDMS  | 47,700              | 3.1          | 25             | 4.8   |
| 比較例 2  | ジイソブチルマロン酸ジエチル                      | CMDMS  | 27,100              | 1.7          | 6.2            | 7.1   |
| 比較例 3  | ジイソブチルマロン酸ジエチル                      | DCPDMS | 24,100              | 1.5          | 4.5            | 6.5   |
| 比較例 4  | フタル酸ジ-n-ブチル                         | CMDMS  | 58,900              | 1.8          | 4.5            | 5.1   |
| 比較例 5  | フタル酸ジ-n-ブチル                         | DCPDMS | 56,800              | 1.4          | 1.6            | 4.8   |
| 比較例 6  | フタル酸ジ-n-ブチル                         | DEATES | 52,000              | 2.5          | 27             | 4.3   |
| 比較例 7  | フタル酸ジ-n-ブチル                         | BMMF   | 45,000              | 1.5          | 7.2            | 4.6   |
| 実施例 6  | ベンジリテンマロン酸ジメチル                      | DCPDMS | 45,900              | 1.3          | 2.0            | 4.8   |
| 実施例 7  | ベンジリテンマロン酸ジ-n-ブチル                   | DCPDMS | 53,500              | 2.7          | 2.6            | 5.4   |
| 実施例 8  | (2-メチルフェニルメチレン)マロン酸ジエチル             | DCPDMS | 60,500              | 1.9          | 1.7            | 5.0   |
| 実施例 9  | (4-メチルフェニルメチレン)マロン酸ジメチル             | DCPDMS | 45,000              | 1.4          | 3.7            | 5.5   |
| 実施例 10 | (1-エチルベンジリテン)マロン酸ジエチル               | DCPDMS | 49,000              | 2.6          | 5.9            | 5.5   |
| 実施例 11 | (1-エチルブチリテン)マロン酸ジエチル                | DCPDMS | 52,200              | 2.0          | 2.8            | 6.0   |
| 実施例 12 | (2,2-ジメチルブチリテン)マロン酸ジエチル             | DCPDMS | 46,000              | 1.9          | 3.5            | 6.3   |
| 実施例 13 | (シクロヘキシルメチレン)マロン酸ジエチル               | DCPDMS | 47,100              | 2.3          | 2.7            | 5.6   |
| 実施例 14 | BDMDE+ ジイソブチルマロン酸ジメチル               | DCPDMS | 54,100              | 1.4          | 4.4            | 5.7   |
| 実施例 15 | BDMDE+ ジイソブチルマロン酸ジエチル               | DCPDMS | 54,700              | 1.3          | 2.7            | 6.0   |
| 実施例 16 | BDMDE+ 9,9-ビスマ(トリシメチル)フルオレン         | DCPDMS | 54,500              | 1.0          | 3.2            | 5.0   |
| 実施例 17 | EPDMDE+ ジイソブチルマロン酸ジメチル              | DCPDMS | 56,600              | 2.0          | 7.6            | 5.6   |
| 実施例 18 | MPhMDE+ ジイソブチルマロン酸ジメチル              | DCPDMS | 58,000              | 1.4          | 3.6            | 6.2   |
| 実施例 19 | ベンジリテンマロン酸ジエチル<br>+DBDMS+TEA+DCPDMS | なし     | 48,100              | 2.6          | 5.3            | 6.1   |
| 実施例 20 | ベンジリテンマロン酸ジエチル                      | DCPDMS | 58,900              | 2.4          | 4.9            | 5.8   |

※ BDMDE : ベンジリテンマロン酸ジエチル、EPDMDE : (1-エチルブチリテン)マロン酸ジエチル、MPhMDE : (2-メチルフェニルメチレン)マロン酸ジエチル

DBDMS : ジビニルメチルシラン、TEA : トリエチルアルミニウム

## 産業上の利用可能性

[0140] 本発明のオレフィン類重合用触媒は、フタル酸エステルを用いずとも、従来のフタル酸エステルを含有する固体触媒成分より得られるオレフィン系重合体と同様の分子量分布、立体規則性等の一次物性を有するオレフィン重合体を高い収率で得ることができる。

## 請求の範囲

[請求項1] チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下記式（１）；



（１）

（式中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基、炭素数３～２０の分岐状アルキル基、ビニル基、炭素数３～２０の直鎖状アルケニル基または分岐状アルケニル基、炭素数２～２０の直鎖状または分岐状ハロゲン置換アルキル基、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６～２０の芳香族炭化水素基、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、およびケイ素含有基から選ばれる原子または基であり、 $R^1$ と $R^2$ は同一であっても異なってもよく、また、お互いに結合して環を形成してもよい。但し、 $R^1$ が水素原子またはメチル基である場合、 $R^2$ の炭素数は２以上である。 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数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、炭素数３～２０の直鎖状または分岐状アルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルケニル基、炭素数６～２０の芳香族炭化水素基を示し、 $R^3$ と $R^4$ は同一であっても異なってもよい。）で表わされるエステル化合物を含有するオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項2] 前記一般式（１）中の $R^1$ または $R^2$ が、水素原子、炭素数１～６の直鎖状アルキル基、炭素数３～６の分岐状アルキル基、ビニル基、炭素数３～６の直鎖状アルケニル基または分岐状アルケニル基、炭素数５～６のシクロアルキル基、炭素数５～６のシクロアルケニル基または炭素数６～１０の芳香族炭化水素基であることを特徴とする請求項１記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項3] 前記一般式（１）中の $R^1$ が、水素原子または炭素数１～６の直鎖状アルキル基であり、 $R^2$ が、炭素数１～６の直鎖状アルキル基、炭素

数 3～6 の分岐状アルキル基、炭素数 5～6 のシクロアルキル基または炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項4] 前記一般式 (1) 中の  $R^3$  または  $R^4$  が、炭素数 1～10 の直鎖状アルキル基または炭素数 3～8 の分岐状アルキル基であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

[請求項5] (1) 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、及び

(11) 下記一般式 (2) ;  $R^5_p A I Q_{3-p}$

(2)

(式中、 $R^5$  は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 $Q$  は水素原子あるいはハロゲンを示し、 $p$  は  $0 < p \leq 3$  の実数で、複数の  $R^5$  は同一であっても異なってもよい。) で表わされる有機アルミニウム化合物から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

[請求項6] 更に、(111) 外部電子供与性化合物を接触させて得られることを特徴とする請求項 5 記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項7] 前記 (111) の外部電子供与性化合物が、下記一般式 (3) ;

$R^6_q S i (O R^7)_{4-q}$  (3)

(式中、 $R^6$  は炭素数 1～12 のアルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数 1～12 のアルキルアミノ基、炭素数 1～12 のジアルキルアミノ基のいずれかであり、 $q$  は  $0 \leq q \leq 3$  の整数で、 $q$  が 2 以上の場合、複数の  $R^6$  は同一であっても異なってもよい。 $R^7$  は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基を示し、複数の  $R^7$  は同一であっても異なってもよい。) および下記一般式 (4) ;

$(R^8 R^9 N)_s S i R^{10}_{4-s}$  (4)

(式中、 $R^8$ と $R^9$ は水素原子、炭素数1～20の直鎖または炭素数3～20の分岐状アルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、アリール基であり、 $R^8$ と $R^9$ は同一であっても異なってもよく、また $R^8$ と $R^9$ が互いに結合して環を形成してもよい。 $R^{10}$ は炭素数1～20の直鎖または炭素数3～20の分岐状アルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数1～20の直鎖または分岐状アルコキシ基、ビニルオキシ基、アリロキシ基、炭素数3～20のシクロアルキル基、アリール基、アリールオキシ基を示し、 $R^{10}$ が複数ある場合、複数の $R^{10}$ は同一であっても異なってもよい。 $s$ は1から3の整数である。)から選択される1種または2種以上の有機ケイ素化合物であることを特徴とする請求項6記載のオレフィン類重合用触媒。

## [請求項8]

前記(111)の外部電子供与性化合物が、下記一般式(5)；  
 $R^{11}R^{12}R^{13}COCH_2(R^{17}R^{18}C)CH_2OCR^{14}R^{15}R^{16}$  (5)  
 (式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐状アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基のいずれかで、同一であっても異なってもよい。 $R^{17}$ と $R^{18}$ は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐状アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基のいずれかで、同一であっても異なってもよく、また $R^{17}$ と $R^{18}$ が互いに結合して環を形成してもよい。)で表わされるジエーテル類であることを特徴とする請求項6記載のオレフィン類重合用触媒。

## [請求項9]

前記有機ケイ素化合物が、フェニルトリメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルエチルジメトキシシラン、ジ-*i*-s-o-プロピルジメトキシシラン、*i*-s-o-プロピル-*i*-s-o-ブチルジメトキシシラン、ジ-*i*-s-o-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から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項7記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項10] 前記ジエーテル類が、2-*i*so-プロピル-2-*i*so-ブチル-1,3-ジメトキシプロパンまたは9,9-ビス（メトキシメチル）フルオレンであることを特徴とする請求項8記載のオレフィン類重合用触媒。

[請求項11] 請求項5～請求項10のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィン類の重合を行なうことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法。