

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5785809号  
(P5785809)

(45) 発行日 平成27年9月30日(2015.9.30)

(24) 登録日 平成27年7月31日(2015.7.31)

(51) Int. Cl. F 1  
**CO8F 4/654 (2006.01)** CO8F 4/654  
**CO8F 10/00 (2006.01)** CO8F 10/00 510

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2011-165346 (P2011-165346)	(73) 特許権者	390007227 東邦チタニウム株式会社
(22) 出願日	平成23年7月28日 (2011.7.28)		神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号
(65) 公開番号	特開2013-28704 (P2013-28704A)	(74) 代理人	100098682 弁理士 赤塚 賢次
(43) 公開日	平成25年2月7日 (2013.2.7)		
審査請求日	平成26年7月1日 (2014.7.1)	(74) 代理人	100071663 弁理士 福田 保夫
		(74) 代理人	100131255 弁理士 阪田 泰之
		(74) 代理人	100125324 弁理士 渋谷 健
		(72) 発明者	保坂 元基 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内

最終頁に続く

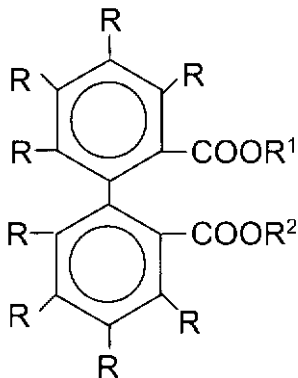
(54) 【発明の名称】 オレフィン類重合用固体触媒成分、その製造方法、オレフィン類重合触媒およびオレフィン類重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタン、マグネシウム、ハロゲン原子および下記一般式(1)；

【化1】



(1)

(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはエチル基であり、複数のRは互いに同じであっても異なってもよい。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ炭素数1~4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、互いに同じ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。

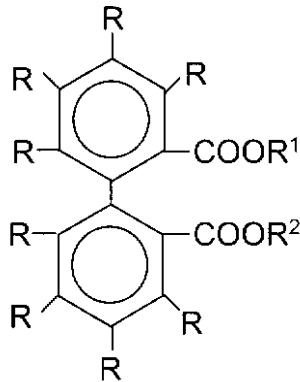
## 【請求項 2】

前記 R が、水素原子であることを特徴とする請求項 1 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

## 【請求項 3】

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下記一般式 (1) ;

## 【化 2】



(1)

(式中、R は水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはエチル基であり、複数の R は互いに同じであっても異なってもよい。R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ炭素数 1 ~ 4 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、互いに同じ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相互に接触させる工程を有することを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法。

## 【請求項 4】

(I) 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、

(II) 一般式 (2) ;  $R^3_p Al Q_{3-p}$  (2)

(式中、R<sup>3</sup> は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、Q は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、p は 0 < p ≤ 3 の実数であり、R<sup>3</sup> が複数の場合、各 R<sup>3</sup> は同一であっても異なってもよく、Q が複数の場合、各 Q 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、および (III) 外部電子供与体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 5】

前記 (III) の外部電子供与性化合物が、下記一般式 (3) ;

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

(式中、R<sup>4</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または炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基であり、q は 0 ≤ q ≤ 3 の整数で、q が 2 以上の場合、複数の R<sup>4</sup> は同一であっても異なってもよい。R<sup>5</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、アリル基またはアラルキル基を示し、複数の R<sup>5</sup> は同一であっても異なってもよい。) で表される有機ケイ素化合物および下記一般式 (4) ;  $(R^6 R^7 N)_s Si R^8_{4-s}$  (4)

(式中、R<sup>6</sup> および R<sup>7</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>6</sup> および R<sup>7</sup> は同一であっても異なってもよく、また R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> が互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>8</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、アリールオキシ基を示し、R<sup>8</sup> が複数ある場合、複数の R<sup>8</sup> 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。) で表されるアミノ

10

20

30

40

50

シラン化合物から選択される少なくとも1種または2種以上であることを特徴とする請求項4記載のオレフィン類重合用触媒。

【請求項6】

請求項4または5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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合時に大量の水素を使用することなく、熔融時の流れ性が高く、分子量分布が広いポリオレフィンを収率よく得ることができるオレフィン類重合用固体触媒成分、その製造方法、触媒およびオレフィン類重合体の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、マグネシウム、チタン、電子供与体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をプロピレンなどのオレフィン類の重合に供することが知られており、上記固体触媒成分、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、フタル酸ジ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Si-OR結合(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)あるいは特開昭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ジエステルを電子供与体とすることが好ましい例として示されている。上記のようなオレフィン重合触媒を用いて得られるポリマーは、熔融、ペレット化した後、一軸または二軸の延伸機により延伸し、フィルムとされたり、または各種成型機により成型され、各種の容器や家電、自動車の部材といった製品とされたりすることが多い。

20

30

【0004】

しかしながら、このようなオレフィン類重合用触媒を用いて得られたポリマーは、一軸または二軸の延伸機により延伸し、フィルムとして使用するには適しているものの、高速延伸や高速射出成型用として用いるには、熔融流動性、熔融張力、分子量分布の広さが十分でなく、改良が求められていた。

【0005】

このような分子量分布が広いオレフィン重合体を得る方法として、マグネシウム化合物、チタン化合物及び、特定のフタル酸ジエステルを用いて得た固体触媒成分を、オレフィンの多段重合に供することが特開2009-57473号公報(特許文献4)により開示されている。しかし、上記の方法はオレフィン重合触媒の活性を高水準で維持できる時間の長さ、いわゆる重合活性持続性に限界があり、またオレフィン重合体の熔融流動性を改善するためには、重合時に大量の水素を添加する必要がある。

40

【0006】

また、分子量分布が広いオレフィン重合体を得る方法として、マグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体成分として特定構造を有する1置換コハク酸ジエステルを用いた固体触媒成分が、特表第2003-522231号公報(特許文献5)により開示されている。しかし、上記のコハク酸ジエステル類を用いた固体触媒成分より構成される触媒系は、オレフィン重合用に供した場合、フタル酸ジエステルを用いた場合と比較して分子量分布は広がるものの、高速射出成型用として用いるには得られたオレフィン重合体の熔融流動性が低い。また、熔融流動性を改善するために、重合時に大量の水素を添加し

50

た場合は、分子量分布が狭くなり、さらに立体規則性などの性能が低下する問題を有していた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【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2009-57473号公報

【特許文献5】特表2003-522231号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の目的は、重合時に大量の水素を使用することなく、熔融時の流れ性が高く、分子量分布が広いポリオレフィンを受率よく得ることができるオレフィン類重合用固体触媒成分、その製造方法、オレフィン類重合用触媒およびこれを用いたオレフィン類重合体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

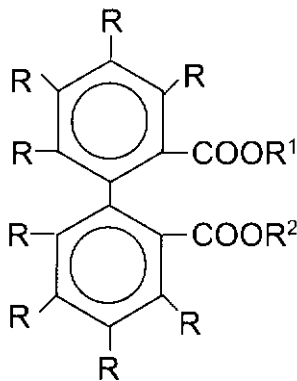
かかる実情において、本発明者は、鋭意検討を行った結果、前記一般式(1)で表されるエステル化合物を内部電子供与体として用いたオレフィン類重合用固体触媒成分が、上記技術課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0010】

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

【化1】



30

(1)

(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはエチル基であり、複数のRは互いに同じであっても異なってもよい。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ炭素数1~4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、互いに同じ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。

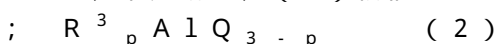
40

【0011】

また、本発明は、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)で表わされるエステル化合物を相互に接触させる工程を有することを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法を提供するものである。

【0012】

また、本発明は、(I)前記オレフィン類重合用固体触媒成分、(II)一般式(2)



50

(式中、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $Q$ は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、 $p$ は $0 < p \leq 3$ の実数であり、 $R^3$ が複数の場合、各 $R^3$ は同一であっても異なってもよく、 $Q$ が複数の場合、各 $Q$ 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、および(III)外部電子供与体から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒を提供するものである。

【0013】

また、本発明は、前記オレフィン類重合触媒の存在下に、オレフィン類の重合を行うことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、オレフィン類の重合の際、従来のフタル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、重合時に大量の水素を使用することなく、熔融時の流れ性が高く、広分子量分布の特性を有するオレフィン類重合体を、収率良く得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の重合触媒を調製する工程を示すフローチャート図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

(オレフィン類重合用固体触媒成分の説明)

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分(以下、単に「固体触媒成分(I)」とも言う。)に含まれるハロゲン原子としては、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。

【0017】

また、上記一般式(1)中、 $R$ のハロゲン原子としては、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。

【0018】

また、上記一般式(1)中、 $R^1$ および $R^2$ の炭素数1～12のアルキル基としては、炭素数1～12、好ましくは炭素数1～5、特に好ましくは炭素数1～4の直鎖状アルキル基が挙げられ、炭素数3～12、好ましくは3～8の分岐状アルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシル基、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、テキシル基、イソノニル基、ネオペンチル基等が挙げられ、その中、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、2-エチルヘキシル基が好ましく、中でも、エチル基、イソブチル基が特に好ましい。

【0019】

好ましいエステル化合物(A)は、一般式(1)中の $R$ が全て水素原子である2,2-ビフェニルジカルボン酸ジエステルである。この中、2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル、2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル、2,2'-ビフェニルジカルボン酸エチル- $n$ -プロピル、2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジ- $n$ -プロピル、2,2'-ビフェニルジカルボン酸エチル- $n$ -ブチル、2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジ- $n$ -ブチル、2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジイソブチルが特に好ましい。これらの化合物は、1種単独または2種以上を組み合わせ用いることもできる。

【0020】

本発明における固体触媒成分(I)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

10

20

30

40

50

、酸アミド類、ニトリル類、酸無水物、ジエーテル化合物類およびフタル酸エステル類、コハク酸エステル類、マレイン酸エステル類、マロン酸エステル類、グルタル酸エステル、シクロヘキサンジカルボン酸エステル類、シクロヘキセンジカルボン酸エステル類などのエステル化合物(A)以外の有機酸エステルなどが挙げられる。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。

#### 【0021】

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-Si-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における粘度が $0.02 \sim 100 \text{ cm}^2 / \text{s}$ (2~10000センチストークス)、より好ましくは $0.03 \sim 5 \text{ cm}^2 / \text{s}$ (3~500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。

10

#### 【0022】

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%のメチルヒドロジェンポリシロキサンが、環状ポリシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、2,4,6-トリメチルシクロトリシロキサン、2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサンなどが挙げられる。

20

#### 【0023】

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、ハロゲン原子が20~88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。

30

#### 【0024】

本発明の固体触媒成分(I)は、例えば、マグネシウムの含有量が15~25重量%、エステル化合物(A)の含有量が2~20重量%、ハロゲン原子の含有量が45~75重量%、チタンの含有量が3~8重量%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、水素活性および重合活性が高く、より少ない水素量で高い溶融流れ性を示し、しかも分子量分布の広いポリマーを収率よく得ることができる。

#### 【0025】

(オレフィン類重合用固体触媒成分(I)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(I)の製造方法は、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)を相互に接触させることで調製される。

40

#### 【0026】

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(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。

50

## 【0027】

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。

## 【0028】

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。

10

## 【0029】

上記の球状のジアルコキシマグネシウムは、必ずしも真球状である必要はなく、楕円形状あるいは馬鈴薯形状のものを用いることもできる。具体的にその粒子の形状は、長軸径 $l$ と短軸径 $w$ との比( $l/w$ )が3以下であり、好ましくは1から2であり、より好ましくは1から1.5である。

## 【0030】

また、上記ジアルコキシマグネシウムの平均粒径は、レーザー光散乱回折法粒度測定機を用いて測定したときの、平均粒子径 $D_{50}$ (体積積算粒度分布における積算粒度で50%の粒径)で1~200 $\mu\text{m}$ のものが好ましく、5~150 $\mu\text{m}$ 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1~100 $\mu\text{m}$ が好ましく、5~50 $\mu\text{m}$ がより好ましく、10~40 $\mu\text{m}$ 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 $\mu\text{m}$ 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 $\mu\text{m}$ 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。

20

## 【0031】

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。

30

## 【0032】

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。

## 【0033】

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。

40

## 【0034】

固体のマグネシウム化合物(B)を可溶化する化合物としては、アルコール、エーテルおよびエステルからなる群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

50

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

10

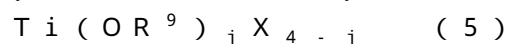
#### 【0035】

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

20

#### 【0036】

本発明における成分(I)の調製に用いられるチタン化合物(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(5)；



30

(R<sup>9</sup>は、炭素数1~10の炭化水素基であり、OR<sup>9</sup>基が複数存在する場合、複数のR<sup>9</sup>は同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子であり、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。

#### 【0037】

前記一般式(5)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、チタンテトラプロマイド、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、プロボ

40

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ジハライド、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、ジプロボキシチタンジクロライド、ジ-n-ブトキシチタンジクロライド、等のジアルコキシチタンジハライド、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリプロボキシチタンクロライド、トリ-n-ブトキシチタンクロライド等のトリアルコキシチタンハライドが挙げられる。これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく用いられ、チタンテトラクロライド、チタンテトラプロマイド、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(5)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

50

化炭化水素化合物等で希釈して使用してもよい。

【0038】

本発明の固体触媒成分(I)の調製において、必要に応じ、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。このようなハロゲン化合物としては、四価のハロゲン含有ケイ素化合物が挙げられる。より具体的には、テトラクロロシラン(四塩化ケイ素)、テトラプ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。

10

【0039】

本発明の固体触媒成分(I)の製造方法で使用されるエステル化合物(A)、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(I)のエステル化合物(A)、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(I)の製造方法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(I)のポリシロキサン(E)と同様であり、その説明を省略する。

【0040】

本発明において、好適な固体触媒成分(I)の製造方法としては、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化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化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。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。

20

【0041】

(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。

30

(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、該均一溶液にハロゲン化チタン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)を調製する方法であって、上記ハロゲン化チタンを接触するいずれかの段階において、エステル化合物(A)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。

40

(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、該固体触媒成分(I)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

50

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。

10

(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、該固体触媒成分(I)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(I)を得る方法。なおこの際、該固体触媒成分(I)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。

20

(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(I)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(I)を得る方法。

(11) ステアリン酸マグネシウムのような脂肪酸マグネシウムを、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(I)を調製する方法。

30

(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(I)を調製する方法であって、上記懸濁・接触並びに接触反応のいずれかの段階において、塩化アルミニウムを接触させてオレフィン類重合用固体触媒成分(I)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(I)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。

40

(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

50

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( I )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( I )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( I )を調製する方法。なおこの際、該固体触媒成分( I )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。

10

#### 【 0042 】

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( I )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。

#### 【 0043 】

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 )、( 2 )、( 3 )、( 4 )、( 5 )、( 7 )、( 8 )または( 10 )の方法が好ましく、( 2 )、( 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。

20

30

#### 【 0044 】

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 ~ 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、篩別や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 μm以下の微粉を除去することが好ましい。

#### 【 0045 】

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 ~ 100g、好ましくは0.05 ~ 80g、より好ましくは1 ~ 50gである。

40

#### 【 0046 】

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分( I )の調製において、ジアルコキシマグネシウム、チタン化合物、チタン化合物以外のハロゲン化合物およびエステル化合物( A )を接触、反応させた際、エステル化合物( A )のエステル残基に含まれるアルコキシ基が、ジアルコキシマグネシウム成分またはチタン化合物以外のハロゲン化合物に含まれるア

50

ルコキシ基と交換するエステル交換反応が生じることがある。例えば、ジアルコキシマグネシウムとしてジエトキシマグネシウムを使用し、エステル化合物(A)のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がブチル基の場合、固体触媒成分(I)中には、エステル化合物(A)、エステル化合物(A)のR<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>のいずれかのブチル基がエチル基に置換した非対称エステル化合物、およびエステル化合物(A)のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が両方のブチル基がエチル基に置換したエステル化合物の3種の電子供与体が存在することになる。

【0047】

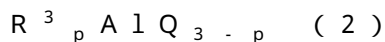
(オレフィン類重合触媒の説明)

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、「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。

10

【0048】

(II)有機アルミニウム化合物(F)としては、下記一般式(2)；



(R<sup>3</sup>は炭素数1~4のアルキル基を示し、Qは水素原子あるいはハロゲン原子を示し、pは0<p<3の実数であり、R<sup>3</sup>が複数存在する場合各R<sup>3</sup>は同一であっても異なってもよく、Qが複数存在する場合、各Qは同一であっても異なってもよい。)で表される化合物であれば、特に制限されないが、R<sup>3</sup>としては、エチル基、イソブチル基が好ましく、Qとしては、水素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、qは、2又は3が好ましく、3であることが特に好ましい。

20

【0049】

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

30

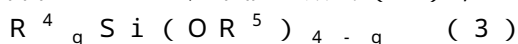
【0050】

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(III)外部電子供与性化合物としては、酸素原子あるいは窒素原子を含有する有機化合物が挙げられ、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、イソシアネート類、有機ケイ素化合物等が挙げられる。上記のなかでも、安息香酸エチル、p-メトキシ安息香酸エチル、p-エトキシ安息香酸エチル、p-トルイル酸メチル、p-トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、上記エステル化合物(A)等のエステル類、1,3-ジエーテル類、Si-O-C結合を含む有機ケイ素化合物、Si-N-C結合を含むアミノシラン化合物が好ましく、特にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、Si-N-C結合を有するアミノシラン化合物、および2,2'-ビフェニルジカルボン酸エステルが好ましい。

40

【0051】

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



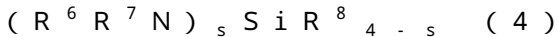
(式中、R<sup>4</sup>は炭素数1~12のアルキル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素

50

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いてもよい。R<sup>5</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いてもよい。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。

【 0 0 5 2 】

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



(式中、R<sup>6</sup> と R<sup>7</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>6</sup> と R<sup>7</sup> は同一でも異なってもよく、また R<sup>6</sup> と R<sup>7</sup> が互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>8</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>8</sup> が複数ある場合、複数の R<sup>8</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。

【 0 0 5 3 】

このような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、具体的には、フェニルトリメトキシシラン、t - ブチルトリメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ビス(2 - エチルヘキシル)ジメトキシシラン、t - ブチルメチルジメトキシシラン、t - ブチルエチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ビス(エチルアミノ)メチルエチルシラン、t - ブチルメチルビス(エチルアミノ)シラン、ビス(エチルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス(エチルアミノ)シラン、ビス(メチルアミノ)(メチルシクロペンチルアミノ)メチルシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ビス(シクロヘキシルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(パーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、エチル(イソキノリノ)ジメトキシシラン、等が挙げられ、中でも、フェニルトリメトキシシラン、t - ブチルメチルジメトキシシラン、t - ブチルエチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、t - ブチルメチルビス(エチルアミノ)シラン、ビス(エチルアミノ)ジシクロヘキシルシラン、ジシクロペンチルビス(エチルアミノ)シラン、ビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン等が好ましく用いられる。

【 0 0 5 4 】

上記 ( I I I ) の外部電子供与性化合物のうち、上記エステル化合物 ( A ) の 2 , 2 ' - ビフェニルジカルボン酸エステルとしては本発明の固体触媒成分 ( I ) のエステル化合物 ( A ) と同様の化合物を用いることができる。例えば、2 , 2 ' - ビフェニルジカルボン酸ジメチル、2 , 2 ' - ビフェニルジカルボン酸ジエチル、2 , 2 ' - ビフェニルジカルボン酸エチル - n - プロピル、2 , 2 ' - ビフェニルジカルボン酸ジ - n - プロピル、

2, 2' - ビフェニルジカルボン酸エチル - n - ブチル、2, 2' - ビフェニルジカルボン酸ジ - n - ブチル、2, 2' - ビフェニルジカルボン酸ジイソブチル等が好ましく用いられる。

【0055】

なお、上記(III)の外部電子供与性化合物は2種以上を選択し、組み合わせて用いることもできる。例えば、前記一般式(3)で表わされる有機ケイ素化合物および前記一般式(4)で表わされる有機ケイ素化合物の中から2種以上を選択し、組み合わせて用いることもできる。また、上記(III)の外部電子供与性化合物は前記一般式(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、前記一般式(1)で表わされる2, 2' - ビフェニルジカルボン酸ジエステル、及び2 - イソプロピル - 2 - イソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、9, 9 - ビス(メトキシメチル)フルオレン等の1, 3 - ジエーテル類の中から2種以上を選択し、組み合わせて用いることもできる。

10

【0056】

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。

【0057】

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、とりわけ、エチレンおよび1 - ブテンが好適に用いられる。

20

【0058】

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。

30

【0059】

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)を接触させた後に固体触媒成分(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。

40

【0060】

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。

【0061】

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

50

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。

【 0 0 6 2 】

なお、外部電子供与性化合物 ( G ) を組み合わせて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。

【 0 0 6 3 】

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 - 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。 - 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 - オレフィンを導入し、エチレン - プロピレンゴム ( E P R ) 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10 M P a 以下、好ましくは5 M P a 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。

【 0 0 6 4 】

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。

【 0 0 6 5 】

( 実施例 )

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

【 実施例 1 】

【 0 0 6 6 】

< 固体触媒成分 ( I - 1 ) の調製 >

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された容量500 m l の丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム20 g、トルエン140 m l、四塩化チタン40 m l、および2, 2 - ビフェニルジカルボン酸ジエチル7. 3 m l ( 24 ミリモル ) を装填し、この懸濁液を攪拌しながら100 まで昇温後、攪拌しながら2時間、反応処理した。次いで、静置後に上澄液を除去し、得られた固体物を90 のトルエン200 m l で洗浄する操作を4回繰り返した後、新たにトルエン80 m l 及び四塩化チタン20 m l を加えて、攪拌しながら100 で30分間反応処理した ( 第2処理 )。さらに、この第2処理を2度繰り返した。次いで、生成物を60 のヘプタン150 m l で7回洗浄し、濾過、乾燥して、粉末状の固体触媒成分 ( I - 1 ) を得た。

【 0 0 6 7 】

この固体触媒成分中のチタン含有量を測定したところ、3. 3重量%であった。また、固体触媒成分中には、2, 2 - ビフェニルジカルボン酸ジエチルが12. 5 w t % が含まれていた。

【 0 0 6 8 】

< 重合触媒の形成およびオレフィンの重合 >

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、ジシクロペンチルジメトキシシラン 0.13 ミリモルおよび上記固体触媒成分 (I-1) をチタン原子換算で 0.0026 ミリモル装入し、重合触媒を調製した。次に、水素ガス 2.0 リットルと液化プロピレン 1.4 リットルをオートクレーブ内に装入し、攪拌下、20 で 5 分間予備重合を行なった後に昇温し、70 で 1 時間重合反応を行うことにより、重合体 (ポリプロピレン) を得た。

【0069】

< 重合体の評価 >

固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、得られた重合体のキシレン可溶分 (XS)、重合体のかさ密度、重合体の溶融流れ性 (MFR) および重合体の分子量分布を下記方法により測定した。その結果を表 1 に示す。

10

【0070】

(固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性)

固体触媒成分 1 g 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 - pp / g - 触媒) = 重合体の質量 (g) / 固体触媒成分の質量 (g)

【0071】

(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、4.0 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。

20

【0072】

(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。

【0073】

(重合体の分子量分布測定)

重合体の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) (Waters 社製 Alliance GPC / V2000) にて以下の条件で測定して求めた重量平均分子量 Mw 及び数平均分子量 Mn の比 Mw / Mn によって評価した。

30

溶媒: o - ジクロロベンゼン (ODCB)

測定温度: 140

カラム: 昭和電工社製 UT - 806 x 3 本、HT - 803 x 1 本

サンプル濃度: 1 mg / mL - ODCB (10 mg / 10 mL - ODCB)

注入量: 0.5 mL

流量: 1.0 mL / min

【0074】

(かさ密度 (BD) の測定)

重合体のかさ密度は、JIS K 6721 に準じて測定した。

40

【0075】

(2, 2' - ビフェニルジカルボン酸ジエステル化合物の測定)

固体触媒成分中に含まれる 2, 2' - ビフェニルジカルボン酸ジエステル化合物の含有量は、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。また、各成分のモル数については、ガスクロマトグラフィーの測定結果より、予め既知濃度において測定した検量線を用いて求めた。

・カラム: パックドカラム (2.6 x 2.1 m, Silicone SE - 30 10%, Chromosorb WAW DMCS 80/100、ジーエルサイエンス (株) 社製

50

)  
 ・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

【実施例 2】

【0076】

2, 2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチルに代えて、同モルの 2, 2'-ビフェニルジカルボン酸 - ジ - n - プチルを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

10

【0077】

なお、得られた固体触媒成分中には、チタンが 2.9 重量%、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチルが 0.1 wt%、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸エチル - n - プチルが 0.6 wt%、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸ジ - n - プチルが 11.8 wt% 含有されていた。

【実施例 3】

【0078】

2, 2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチルに代えて、同モルの 2, 2'-ビフェニルジカルボン酸ジイソプチルを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行った。その結果を表 1 に示す。なお、得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 3.2 重量%であった。

20

【実施例 4】

【0079】

2, 2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチルに代えて、同モルの 2, 2'-ビフェニルジカルボン酸 - ジ - n - プロピルを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行った。その結果を表 1 に示す。なお、得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 2.8 重量%であった。

30

【実施例 5】

【0080】

2, 2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチルの添加量 7.3 ml (24 ミリモル) に代えて、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチルの添加量 9.4 ml (32 ミリモル) とした以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分の調製、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行った。その結果を表 1 に示す。なお、得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 2.6 重量%であった。

【実施例 6】

【0081】

トルエンに代えて n - ヘプタンを用い、さらに反応温度 100 に代えて 90 とした以外は、実施例 1 と同様にして固体触媒成分の調製、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 3.3 重量%であった。

40

【実施例 7】

【0082】

< 固体触媒成分 (I - 2) の調製 >

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された容量 200 ml の丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム 20g、トルエン 100 ml 及び 2, 2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル 7.3 ml (24 ミリモル) を装入し、懸濁状態とした。次いで、該懸濁液を、攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量 500 ml の丸底フラスコに予め装填されたトルエン 60 ml 及び四塩化チタン 40 ml の溶液中に全量添加した。上記混合

50

液を - 5 に保持しつつ1時間攪拌した後、100 まで昇温し、100 を保持した状態で2時間攪拌しながら反応させた。次いで、静置後に上澄液を除去し、得られた固体物を90 のトルエン200 mlで洗浄する操作を3回繰り返した後、新たにトルエン80 ml及び四塩化チタン20 mlを加えて、攪拌しながら100 で30分の反応処理を行った(第2処理)。さらに、この第2処理を2度繰り返した。次いで、生成物を60 のヘプタン150 mlで7回洗浄し、濾過、乾燥して、粉末状の固体触媒成分(I-2)を得た。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は2.8重量%であった。

【0083】

<重合触媒の形成、オレフィンの重合および重合体の評価>

固体触媒成分(I-1)に代えて、固体触媒成分(I-2)を使用した以外は、実施例1と同一の方法で、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行った。その結果を表1に示す。

10

【実施例8】

【0084】

<固体触媒成分(I-3)の調製>

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量200 mlの丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム20g、トルエン100 ml及び2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル7.2 ml(24ミリモル)を装入し、懸濁液を形成した。次いで、攪拌機を具備し窒素ガスで十分に置換された容量500 mlの丸底フラスコ中に予め装入されたトルエン60 ml及び四塩化チタン40 mlの混合溶液中に、反応系の温度を5 に保持しつつ、該懸濁液を1時間かけて連続的に添加した。上記混合液を5 に保持しつつ1時間攪拌した後、液温を80 まで約80分かけて昇温し、該懸濁液の液温が60 に到達した時点と80 に到達した時点で、それぞれ1.2 ml(4.0ミリモル)の2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチルを添加した後、さらに100 まで昇温し、100 に保持した状態で2時間攪拌しながら反応させた。次いで、静置後に上澄液を除去し、得られた固体物を90 のトルエン200 mlで洗浄する操作を3回繰り返した後、新たにトルエン80 ml及び四塩化チタン20 mlを加えて、攪拌しながら100 で30分の反応処理を行った(第2処理)。さらに、この第2処理を2度繰り返した。次いで、静置後に上澄液を除去し、得られた固体生成物を70 のn-ヘプタン200 mlで洗浄する操作を3回繰り返した後、さらに上澄液を除去し、40 のn-ヘプタン200 mlで洗浄する操作を4回繰り返し、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(I-3)を得た。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は2.5重量%であった。

20

30

【0085】

<重合触媒の形成、オレフィンの重合および重合体の評価>

固体触媒成分(I-1)に代えて、固体触媒成分(I-3)を使用した以外は、実施例1と同一の方法で、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行った。その結果を表1に示す。

【実施例9】

【0086】

<固体触媒成分(I-4)の調製>

攪拌機を具備し、内部を窒素で十分に置換した内容積500 mlの丸底フラスコに、無水塩化マグネシウム19.0g、デカン97.0 mlおよび2-エチルヘキシルアルコール78.2gを装入し、攪拌下に140 で2時間加熱して均一溶液とした。次いで、この溶液中に2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル7.3 ml(24ミリモル)を加えた後に130 まで昇温し、130 にて1時間の攪拌混合を行った。このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却後、-20 に保持した四塩化チタン80 ml中に、この均一溶液の内、30 mlを20分間にわたって滴下装入した。装入終了後、さらにメチルヒドロジェンポリシロキサン7.5 mlを添加し、この混合液の温度を4時間かけて110 まで昇温し、温度を110 に保持した状態で、攪拌しながら2時間反応させた。反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を110 mlの四塩化チタンに再

40

50

懸濁させた後、攪拌下に 110 まで昇温し、温度を 110 に保持した状態で、攪拌しながら 2 時間反応させた。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110 のデカンで洗浄後、さらに洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで、室温のヘキサンで充分洗浄し、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 (I - 4) を得た。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 2.4 重量%であった。

【0087】

< 重合触媒の形成、オレフィンの重合および重合体の評価 >

固体触媒成分 (I - 1) に代えて、固体触媒成分 (I - 4) を使用した以外は、実施例 1 と同一の方法で、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

10

【0088】

比較例 1

2, 2' - ビフェニルジカルボン酸ジエチルに代えて、同モルの n - ヘキシルコハク酸ジエチルを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 3.2 重量%であった。

【0089】

比較例 2

2, 2' - ビフェニルジカルボン酸ジエチルに代えて、同モルのアジピン酸ジ - n - ブチルを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 3.7 重量%であった。

20

【0090】

比較例 3

2, 2' - ビフェニルジカルボン酸ジエチルに代えて、同モルのフタル酸ジ - n - ブチルを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、固体触媒成分の調製、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 3.2 重量%であった。

【実施例 10】

【0091】

< 重合触媒の形成、オレフィンの重合および重合体の評価 >

ジシクロペンチルジメトキシシラン 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 0.065 ミリモルおよび 2, 2' - ビフェニルジカルボン酸ジエチル 0.065 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同一の方法で、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行なった。その結果を表 1 に示す。

【実施例 11】

【0092】

< 重合触媒の形成、オレフィンの重合および重合体の評価 >

ジシクロペンチルジメトキシシラン 0.13 ミリモルに代えて、同モルのビス (エチルアミノ) トリエトキシシランを用いた以外は、実施例 1 と同一の方法で、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行なった。その結果を表 1 に示す。

40

【0093】

比較例 4

< 重合触媒の形成、オレフィンの重合および重合体の評価 >

固体触媒成分 (I - 1) に代えて、比較例 3 において得られた固体触媒成分を用い、ジシクロペンチルジメトキシシラン 0.13 ミリモルに代えて、同モルのジエチルアミノトリエトキシシランを用いた以外は、実施例 1 と同一の方法で、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行なった。その結果を表 1 に示す。

【実施例 12】

【0094】

50

< 重合触媒の形成、オレフィンの重合および重合体の評価 >

ジシクロペンチルジメトキシシラン 0.13 ミリモルに代えて、同モルのジシクロペンチルビス(エチルアミノ)シランを用いた以外は、実施例 1 と同一の方法で、重合触媒の形成、オレフィンの重合および得られた重合体の評価を行なった。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 5 】

【 表 1 】

	上段:内部ドナー	重合活性 (g-PP/g-catL)	XS (質量%)	BD (g/ml)	MFR (g/10分)	Mw/Mn
	下段:外部ドナー					
実施例1	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル	36,900	2.6	0.41	15	6.5
	DCPDMS					
実施例2	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジ-n-ブチル	39,000	2.8	0.42	9.4	6.6
	DCPDMS					
実施例3	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジイソブチル	38,300	3.0	0.42	12	6.7
	DCPDMS					
実施例4	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジ-n-プロピル	40,400	2.8	0.42	10	6.3
	DCPDMS					
実施例5	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル	35,600	2.4	0.41	9.8	6.3
	DCPDMS					
実施例6	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル	33,700	3.0	0.40	18	7.0
	DCPDMS					
実施例7	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル	35,800	2.5	0.41	13	6.2
	DCPDMS					
実施例8	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル	37,600	2.8	0.41	16	6.5
	DCPDMS					
実施例9	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル	30,900	2.6	0.45	10	6.5
	DCPDMS					
比較例1	n-ヘキシルコハク酸ジエチル	35,200	3.1	0.38	6.2	5.9
	DCPDMS					
比較例2	アジピン酸ジ-n-ブチル	28,000	3.6	0.35	8.9	5.2
	DCPDMS					
比較例3	フタル酸ジ-n-ブチル	59,800	1.3	0.43	2.1	4.7
	DCPDMS					
実施例10	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル	30,600	2.5	0.40	10	6.1
	DCPDMS + 2,2'-ビフェニルカルボン酸ジエチル					
実施例11	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル	29,200	2.9	0.40	43	5.8
	DEATES					
比較例4	フタル酸ジ-n-ブチル	55,200	1.5	0.42	20	4.4
	DEATES					
実施例12	2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル	30,000	3.1	0.41	55	5.9
	BEADGPS					

D C P D M S : ジシクロペンチルジメトキシシラン

D E A T E S : ジエチルアミノトリエトキシシラン

B E A D C P S : ジシクロペンチルビス(エチルアミノ)シラン

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 6 】

本発明のオレフィン類重合用固体触媒は、重合時に大量の水素を使用することなく、分

10

20

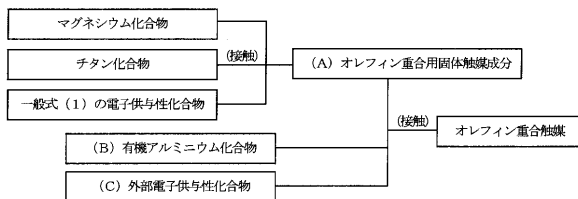
30

40

50

子量分布が広く、かつ、熔融時の流れ性が高いポリオレフィンを高い収率で得ることができる。このため、得られた重合体は、高速延伸や高速射出成型により好適に成型されて、各種容器、家電製品、自動車の部材などに使用できる。

【図1】



---

フロントページの続き

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 特開平05 - 105722 (JP, A)  
特表2013 - 512996 (JP, A)  
特開2011 - 122162 (JP, A)  
特表2012 - 508278 (JP, A)  
特開平09 - 194650 (JP, A)  
特表2005 - 517702 (JP, A)  
特表2005 - 517746 (JP, A)  
米国特許出願公開第2002 / 0193543 (US, A1)  
中国特許出願公開第1552740 (CN, A)  
中国特許出願公開第1580033 (CN, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C08F 4 / 654  
CAplus / REGISTRY (STN)