

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年7月15日(15.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/079701 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/654 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/658 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071515
- (22) 国際出願日: 2009年12月17日(17.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-001383 2009年1月7日(07.01.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦チタニウム株式会社 (TOHO TITANIUM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河野浩之 (KONO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP). 藤田孝 (FUJITA, Takashi) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 赤塚賢次, 外 (AKATSUKA, Kenji et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町1-16 本郷ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SOLID CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION, MANUFACTURING METHOD, AND CATALYST AND OLEFIN POLYMER MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: オレフィン類重合用固体触媒成分、製造方法および触媒並びにオレフィン類重合体の製造方法

第1図

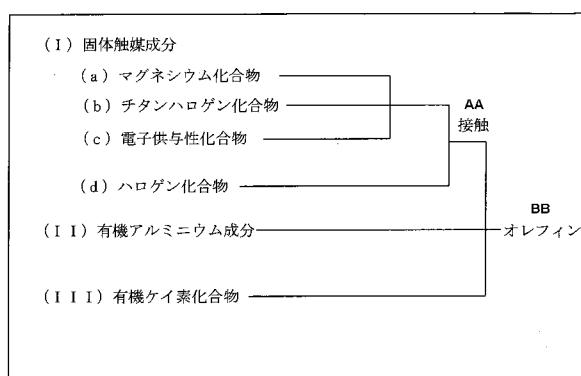


FIG. 1
 AA CONTACT
 BB OLEFIN
 (I) SOLID CATALYST COMPONENT
 (A) MAGNESIUM COMPOUND
 (B) TITANIUM HALOGEN COMPOUND
 (C) ELECTRON DONOR COMPOUND
 (D) HALOGEN COMPOUND
 (II) ORGANIC ALUMINUM COMPONENT
 (III) ORGANIC SILICON COMPOUND

(57) Abstract: Disclosed is a solid catalyst component for olefin polymerization that includes a solid component obtained by bringing (a) a magnesium compound, (b) a titanium halogen compound, and (c) an electron donor compound into contact. In the solid catalyst component, a titanium compound that is 0.2-2.5 wt% of the titanium content in the solid catalyst component is washed away by washing with heptane. If an olefin is polymerized using a catalyst that includes the solid catalyst component, a granular or spherical polymer with high stereoregularity and narrow particle size distribution, and with few dust-size particles as well, can be obtained at high yield.

(57) 要約: マグネシウム化合物 (a)、チタンハロゲン化合物 (b) 及び電子供与性化合物 (c) を接触させて得られる固体成分を含むオレフィン類重合用固体触媒成分であって、該固体触媒成分は、ヘプタン洗浄により、該固体触媒成分中のチタン含有量で0.2重量%以上2.5重量%以下のチタン化合物が洗い流されるものである。この固体触媒成分を含む触媒を用いて、オレフィン類の重合を行えば、高立体的規則性を有し粒度分布が狭く、さらに微粉の少ない顆粒状または球状重合体を高収率で得ることができる。

WO 2010/079701 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

オレフィン類重合用固体触媒成分、製造方法および触媒
並びにオレフィン類重合体の製造方法

5

技術分野

本発明は、ポリマーの立体規則性および収率を高度に維持することができ、微粉の少ない重合体を得ることのできるオレフィン類重合用固体触媒成分、その製造方法及び触媒、並びにオレフィン類重合体の製造方法に関する。

10

背景技術

従来、オレフィン類の重合においては、チタンなどの遷移金属触媒成分とアルミニウムなどの典型金属触媒成分とからなる固体触媒が広く知られている。

15

そして、オレフィン類重合用触媒は、マグネシウム化合物を担体として用いた担持型触媒の登場により、重合活性が飛躍的に増大し、さらにエステル化合物などの電子供与体を添加することで、炭素原子数3以上の α -オレフィンから立体規則性の高い重合体の製造も可能となった。

上記の担持型触媒は、その目的が生成重合体中に残留する塩素やチタン等の触媒残渣を除去する所謂、脱灰工程を省略し得る程の高活性を有するとともに、併せて立体規則性重合体の収率の向上や、重合時の触媒活性の持続性を高めることに注力したものであり、それぞれ優れた成果を上げているが、この種の高活性型触媒成分と有機アルミニウム化合物およびケイ素化合物に代表される電子供与性化合物とからなる組成の重合用触媒を用いてオレフィン類の重合を行なうと、固体触媒成分自体の

25

微粉および重合した際の反応熱による粒子破壊のため、生成重合体中に微粉が多く含まれ、粒度分布もブロード化する傾向があった。微粉重合体が多くなると、均一な反応の継続を妨げ、重合体移送時における配管の閉塞をもたらす等のプロセス障害の原因となり、また粒度分布が広く
5 なる結果的に重合体の成形加工にまで好ましくない影響を及ぼすため、微粉重合体が可及的に少なく、かつ均一粒径で粒度分布の狭い重合体を希求する要因となっていた。

この生成重合体の流動性や粒度分布の問題や調製プロセスを簡略化しつつかつ粒度分布等の問題を解決する手段として、特許文献1（特開平
10 6-157659号公報）においては、芳香族炭化水素と四塩化チタンの混合溶液に、球状のジアルコキシマグネシウム、芳香族炭化水素及びフタル酸ジエステルの懸濁液を添加し、反応させさらに四塩化チタンと反応させ、その後洗浄して得られる固体触媒成分からなるオレフィン類重合用触媒が提案されている。

15 また、特許文献2（特開平6-287225号公報）においては、球状のジアルコキシマグネシウム、芳香族炭化水素及びフタル酸ジエステルとの懸濁液を、芳香族炭化水素と四塩化チタンとの混合溶液に加えて反応させ、得られた反応生成物を芳香族炭化水素で洗浄し、再度四塩化チタンと反応させ、その後洗浄して得られた固体成分を乾燥させ、微粉
20 除去処理工程を経て得られることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分が提案されている。

上記技術は固体触媒成分そのものに含まれる微粉を除去し、結果として生成した重合体の微粉量を低減させるという効果は見られた。しかしながら、先に述べた重合時における反応熱による粒子破壊による微粉の
25 発生までは制御するまでには至っておらず、まだなお生成重合体に微粉が存在するという問題があった。

(特許文献1) 特開平6-157659号公報

(特許文献2) 特開平6-287225号公報

従って、本発明の目的は、オレフィンの重合に供した際、ポリマーの立体規則性および収率を高度に維持でき、しかも微粉が少なくシャープな粒度分布を有する重合体を得ることができるオレフィン類重合用固体触媒成分、その製造方法及び触媒並びにオレフィン類重合体の製造方法を提供することにある。

発明の概要

10 かかる実情において、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、固体触媒成分の調製に際し、後工程として、固体成分と成分(d)を含む溶液を特定条件下で接触させる工程を行なえば、固体触媒成分の表面及び内部に成分(d)が残留すること、この成分(d)を残存させて調製された触媒の存在下でオレフィン類を重合させれば、ポリマーの立体規則性
15 および収率を高度に維持でき、しかも微粉が少なくシャープな粒度分布を有する重合体を得られることなどを見出し、本発明を完成するに至った。

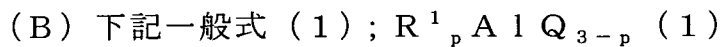
すなわち、本発明は、マグネシウム化合物(a)、チタンハロゲン化合物(b)及び電子供与性化合物(c)を接触させて得られる固体成分を含むオレフィン類重合用固体触媒成分であって、該固体触媒成分は、該
20 固体触媒成分1g当たり10mlのヘプタンで、40℃で5分間洗浄し、これを7回繰り返し、都合8回の洗浄をした際、該固体触媒成分中のチタン含有量が0.2重量%以上2.5重量%以下のチタン化合物が洗い流されるものであることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分
25 を提供するものである。

また、本発明は、マグネシウム化合物(a)、チタンハロゲン化合物(b)

及び電子供与性化合物(c)を接触させて得られる固体成分(A1)と、その固体成分(A1)中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で0.1~1.5倍のチタン化合物(d)を含有する不活性有機溶媒とを、該固体成分(A1)の表面又は該固体成分中に、(d)成分が残留するよう

5 するように接触させ、その後乾燥して粉末状に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。

また、本発明は、(A)前記オレフィン重合用固体触媒成分、



(式中、 R^1 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 $0 < p \leq 3$ の整数である。)で表される有機

10 アルミニウム化合物および

(C) 外部電子供与性化合物から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒を提供するものである。

また、本発明は、前記オレフィン類重合用触媒の存在下に、オレフィン類の重合を行な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。

15

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分を用いて形成された触媒を用い

れば、ポリマーの立体規則性および収率を高度に維持しながら、極めて微粉が少なくシャープな粒度分布を有する重合体を得ることができ

20 る。従って、汎用ポリオレフィンを、低コストで提供し得る。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の触媒成分及び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。

25

発明を実施するための形態

本発明のオレフィン類重合用触媒のうち固体触媒成分（A）（以下、「成分（A）」ということがある。）の調製に用いられるマグネシウム化合物（a）（以下単に「成分（a）」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
5 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が挙げられる。これらのマグネシウム化合物の中、ジハロゲン化マグネシウム、ジハロゲン化マグネシウムとジアルコキシマグネシウムの混合物、ジアルコキシマグネシウムが好ましく、特にジアルコキシマグネシウムが好ましく、具体的にはジメトキシマグネシウム、ジエトキシマ
10 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、ジエトキシマグネシウムが特に好ましい。

15 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、ハロゲン含有有機金属等の存在下にアルコールと反応させて得たものでもよい。上記のジアルコキシマグネシウムは、単独あるいは2種以上併用することもできる。更に、好適に用いられるジアルコキシマグネシウムは、顆粒状または粉末状であり、その形状は不定形あるいは球状のもの
20 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、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り扱い操作性が向上し、生成重合体粉末に含まれる微粉に起因する重合体の分離装置におけるフィルターの閉塞等の問題が解決される。

25 上記の球状ジアルコキシマグネシウムは、必ずしも真球状である必要はなく、楕円形状あるいは馬鈴薯形状のもの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1~2であり、より好ましくは1~1.5である。

また、上記ジアルコキシマグネシウムの平均粒径は1~200 μm のものが使用し得る。好ましくは5~150 μm である。球状のジアルコ
5 キシマグネシウムの場合、平均粒径は1~100 μm 、好ましくは5~
80 μm であり、さらに好ましくは10~60 μm である。また、その
粒度については、微粉及び粗粉が少なく、かつ粒度分布の狭いものを使用することが好ましい。具体的には、5 μm 以下の粒子が20%以下で
10 あり、好ましくは10%以下である。一方、100 μm 以上の粒子が1
0%以下であり、好ましくは5%以下である。更にその粒度分布をD9
0/D10(ここで、D90は積算粒度で90%における粒径、D10
は積算粒度で10%における粒度である。)で表すと3以下であり、好ま
しくは2以下である。

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
15 開昭58-4132号公報、特開昭62-51633号公報、特開平3
-74341号公報、特開平4-368391号公報、特開平8-73
388号公報などに例示されている。

成分(A)の調製に用いられるチタンハロゲン化合物(b)(以下単に
「成分(b)」ということがある。)は、一般式 $\text{Ti}(\text{OR}^2)_n\text{X}_{4-n}$ (式
20 中、 R^2 は炭素数1~4のアルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示し、
nは $0 \leq n \leq 4$ の整数である。)で表される四価のチタンハライドもしくは
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種或いは2種
以上である。

具体的には、チタンハライドとしてチタンテトラクロライド、チタン
25 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
ドが例示され、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、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
5 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が例示される。これらの
うち、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。

- 10 成分(A)の調製に用いられる電子供与性化合物(c)(以下単に「成
分(c)」ということがある。)は、酸素原子あるいは窒素原子を含有す
る有機化合物であり、例えばアルコール類、フェノール類、エーテル類、
エステル類、ケトン類、酸ハライド類、アルデヒド類、アミン類、アミ
ド類、ニトリル類、イソシアネート類、Si-O-C結合またはSi-
15 N-C結合を含む有機ケイ素化合物などが挙げられる。

具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-エチ
ルヘキサノール等のアルコール類、フェノール、クレゾール等のフェノ
ール類、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチル
エーテル、アミールエーテル、ジフェニールエーテル、9,9-ビス(メ
20 トキシメチル)フルオレン、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等のエーテル類、4-エチル-ヘプタン
-3,5-ジオールジベンゾエート、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビ
ニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン
酸エチル、酪酸エチル、3-ベンゾイルオキシ酪酸エチル、3-ベンゾ
25 イルオキシ酪酸イソブチル、3-ベンゾイルオキシ-4,4-ジメチル
吉草酸エチル、2-メチル-3-ベンゾイルオキシ吉草酸エチル、4-

メチル-3-ベンゾイルオキシ吉草酸イソブチル、5-イソブチル-4-
ベンゾイルオキシカプリン酸エチル、安息香酸エチル、安息香酸プロ
ピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル安
息香酸フェニル、p-トルイル酸メチル、p-トルイル酸エチル、アニ
5 ス酸メチル、アニス酸エチル等のモノカルボン酸エステル類、マロン酸
ジエチル、マロン酸ジプロピル、マロン酸ジブチル、マロン酸ジ-i s o
-ブチル、マロン酸ジペンチル、マロン酸ジネオペンチル、i s o-プロ
ピルブromoマロン酸ジエチル、ブチルブromoマロン酸ジエチル、i s o-
ブチルブromoマロン酸ジエチル、ジ-i s o-プロピルマロン酸ジエチル、
10 ジブチルマロン酸ジエチル、ジ-i s o-ブチルマロン酸ジエチル、ジ-
i s o-ペンチルマロン酸ジエチル、i s o-プロピルブチルマロン酸ジ
エチル、i s o-プロピル-i s o-ペンチルマロン酸ジメチル、ビス(3
-クロロ-n-プロピル)マロン酸ジエチル、ビス(3-ブromo-n-
プロピル)マロン酸ジエチルなどのマロン酸ジエステル類や、2, 3-
15 ジエチルコハク酸ジエチル、2, 3-ジプロピ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、2, 3-ジブチルコハク酸ジエ
チル、2, 3-ジイソブチルコハク酸ジエチル、2, 3-ジ-t-ブチ
ルコハク酸ジエチル、2, 3-ジエチルコハク酸ジブチル、2, 3-ジプ
ロピルコハク酸ジブチル、2, 3-ジイソプロピルコハク酸ジブチル、
20 2, 3-ジブチルコハク酸ジブチル、2, 3-ジイソブチルコハク酸ジ
ブチル、2, 3-ジ-t-ブチルコハク酸ジブチル等のコハク酸ジエス
テル類、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、アジピン酸ジメチ
ル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジプロピ
ル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-i s o-デシル、アジピン酸
25 ジオクチル、フタル酸ジエステル、フタル酸ジエステル誘導体等のジカ
ルボン酸ジエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチル

ケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等のケトン類、フタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド等の酸クロライド類、アセトアルデヒド、プロピオンアルドヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類、メチルアミン、エチルアミン、トリブチルアミン、
5 ピペリジン、アニリン、ピリジン等のアミン類、オレフィン酸アミド、ステリアリン酸アミド等のアミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル等のニトリル類、イソシアン酸メチル、イソシアン酸エチル等のイソシアネート類、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、シクロアルキルアルコキシシラン等のSi-O
10 -C結合を含む有機珪素化合物、ビス(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、ビス(シクロアルキルアミノ)ジアルコキシシラン、アルキル(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、ジアルキルアミノトリアルコキシシラン、シクロアルキルアミノトリアルコキシシラン等のSi-N
15 -C結合を含む有機珪素化合物を挙げることができる。

上記の電子供与性化合物のうち、エステル類、とりわけ芳香族ジカルボン酸ジエステルが好ましく用いられ、特にフタル酸ジエステルおよびフタル酸ジエステル誘導体が好適である。これらのフタル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
20 -n-プロピル、フタル酸ジ-isopropyl、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-isobutyl、フタル酸エチルメチル、フタル酸メチル-isopropyl、フタル酸エチル(n-プロピル)、フタル酸エチル(n-ブチル)、フタル酸エチル-isobutyl、フタル酸ジ-n-pentyl、フタル酸ジ-isopentyl、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ-n-ヘプチル、フタル酸ジ-n-oktyl、
25 フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジ-isodecyl

ルなどが例示され、これらのフタル酸ジエステルは1種あるいは2種以上が使用される。

またフタル酸ジエステル誘導体としては、上記のフタル酸ジエステルの2つのエステル基が結合するベンゼン環の1または2個の水素原子が、炭素数1～5のアルキル基、または塩素原子、臭素原子およびフッ素原子などのハロゲン原子に置換されたものが挙げられる。該フタル酸ジエステル誘導体を電子供与性化合物として用いて調製した固体触媒成分により、より水素レスポンスを向上させることができ、重合時に添加する水素が同量あるいは少量でもポリマーのメルトフローレートを向上することができる。

なお、上記のエステル類は、2種以上組み合わせて用いることも好ましく、その際用いるエステルのアルキル基の炭素数合計が他のエステルのそれと比べ、その差が4以上になると該エステル類を組み合わせることが望ましい。

本発明においては、上記成分(a)、(b)及び(c)を、不活性有機溶媒の存在下で接触させることによって固体成分を調製する方法が好ましい態様であるが、この不活性有機溶媒としては、上記のハロゲン化チタン化合物を溶解しかつジアルコキシマグネシウムは溶解しないものであり、具体的にはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素化合物、塩化メチレン、1,2-ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素化合物、ジエチルエーテルなどのエーテル類等が挙げられる。これらの中でもトルエン、キシレンなどの室温で液体の沸点が50～150℃の芳香族炭化水素化合物およびヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの室温で液体の沸点が50～150℃の飽和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。

本発明における成分(A)の調製における固体成分の特に好ましい調製方法としては、成分(a)と成分(c)と沸点50~150℃の芳香族炭化水素化合物とから懸濁液を形成し、成分(b)と芳香族炭化水素化合物とから形成した混合溶液を該懸濁液に接触させ、その後反応させることによる調製方法を挙げることができる。

固体成分の調製においては、上記成分の他、更に、ポリシロキサンを使用することが好ましく、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、シリコンオイルとも総称され、25℃における粘度が0.02~100 cm²/s (2~1000センチストークス)を有する、常温で液状あるいは粘ちょう状の鎖状、部分水素化、環状あるいは変性ポリシロキサンである。

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ンシロキサン、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。

本発明では上記成分 (a)、(b) 及び (c)、また必要に応じて芳香族炭化水素化合物またはポリシロキサンを接触させ固体成分を形成させるが、以下に、本発明の固体成分の調製方法について述べる。具体的には、マグネシウム化合物 (a) を、チタンハロゲン化合物 (b) または芳香族炭化水素化合物に懸濁させ、フタル酸ジエステルなどの電子供与性化合物 (c)、更に必要に応じて4価のチタンハロゲン化合物 (b) を接触して固体成分を得る方法が挙げられる。該方法において、球状のマグネシウム化合物を用いることにより、球状でかつ粒度分布のシャープな固体成分が得られ結果として同様の成分 (A) を得ることができ、また球状のマグネシウム化合物を用いなくとも、例えば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を形成させることにより、同様に球状でかつ粒度分布のシャープな固体成分を得ることができる。

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、攪拌しながら行われる。接触温度は、各成分の接触時は、各成分の接触時の温度であり、反応させる温度と同じ温度でも異なる温度でもよい。接触温度は、単に接触させて攪拌混合する場合や、分散あるいは懸濁させて変性処理する場合には、室温付近の比較的低温域であっても差し支えないが、接触後に反応させて生成物を得る場合には、40～130℃の温度域が好ましい。反応時の温度が40℃未満の場合は十分に反応が進行せず、結果として調製された固体触媒成分の性能が不十分となり、130℃を超えると使用した溶媒の蒸発が顕著になるなどして、反応の制御が困難になる。反応時間は1分以上、好ましくは10分以上、より好ましくは30分以上である。

本発明の固体触媒成分 (A) は、上記固体成分をその固体成分中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で0.1～1.5倍、好ま

しくは0.3～5倍、特に好ましくは0.5～1.5倍のチタン化合物
(d) (以下単に「成分(d)」ということがある。)を含有する不活性有
機溶媒で固体成分の表面又は固体成分中に(d)成分を残留させるよう
に接触し、その後乾燥することにより得られる。なお、本明細書中、固
5 体成分と成分(d)の接触工程を単に「成分(d)の後接触工程」とも
言う。成分(d)のチタン化合物は、上記成分(b)と同じチタンハロ
ゲン化合物及び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
種或いは2種以上を用いることができ、得られる固体触媒成分(A)の
重合活性を向上させる点から、4価のチタンハロゲン化合物が好ましく、
10 チタンテトラクロライドが特に好ましい。

不活性有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘ
キサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、1,2-ジエ
チルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、デカリン等の飽和炭化水
素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族
15 炭化水素化合物、オルトジクロロベンゼン、塩化メチレン、四塩化炭素、
ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素化合物等が挙げられるが、この
うち、沸点が50～150℃程度の、常温で液状の飽和または芳香族炭
化水素化合物、具体的にはヘプタン、エチルシクロヘキサン、トルエン、
キシレン、エチルベンゼンが好ましく用いられる。また、これらは単
20 で用いても、2種以上混合して使用してもよい。

上記固体成分と成分(d)を含有する不活性有機溶媒との好適な接触
方法としては、上記固体成分(A1)と、不活性有機溶媒に懸濁させた
液(X)と固体成分(A1)中に含まれるチタン化合物のチタン原子換
算のモル比で0.1～1.5倍のチタン化合物(d)を含有する不活性有
25 機溶媒(Y)を、40～110℃、好ましくは85～105℃、特に好
ましくは85～100℃で2～10分間混合攪拌し、静置後上澄み液を

除去して固体成分（A2）を得る第一工程（以下、「成分（d）の後接触工程」とも言う。）を実施する方法が挙げられる。

また、更に、前記固体成分（A2）と、固体成分（A1）中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で0.1～1.5倍のチタン化合物（d）を含有する不活性有機溶媒（Y）を40～110℃で2～10分間混合攪拌し、静置後上澄み液を除去して固体成分（A3）を得る第二工程を有する方法が好ましい。また、前記固体成分と成分（d）を含有する不活性有機溶媒（Y）との混合攪拌接触は、都合2～8回、好ましくは3～6回行なうことが、固体成分の表面又は固体成分中に（d）成分を特定量で残留させることができる点で好ましい。

第一工程又は第二工程において、上澄み液を除去した後は乾燥して粉末状にして固体触媒成分（A）を得ればよい。上記固体成分と成分（d）を含有する不活性有機溶媒との接触処理後は、溶媒中及び固体成分表面あるいは固体成分中に成分（d）が存在するが、本発明では成分（d）が存在したまま乾燥する。乾燥方法としては、使用した不活性有機溶媒を除去し、粉末状になるように乾燥すればよく、真空乾燥、加熱乾燥、加熱真空乾燥などの方法が挙げられる。

このように乾燥することによって、得られた固体触媒成分中に触媒活性成分とは別の、ある程度遊離成分に近い成分（d）が特定量で取り込まれ、このような固体触媒成分をオレフィン類の重合に供することにより微粉の少ない重合体を得ることができる。

本発明の固体触媒成分（A）は、該固体触媒成分1g当たり10mlのヘプタンで、40℃で5分間洗浄し、これを7回繰り返す、都合8回の洗浄をした際、該固体触媒成分中のチタン含有量で0.2重量%以上、2.5重量%以下のチタン化合物が洗い流されるものである。すなわち、この洗い流されるチタン化合物が成分（d）である。洗い流されるチタ

ン量は、洗浄前の固体触媒成分（A）のチタン含有量から、洗浄後の固体触媒成分（A）のチタン含有量を差し引いた値である。最初の洗浄及び7回の繰り返し洗浄の都合8回の洗浄を行なうことにより、成分（d）をほぼ完全に洗い流すことができる。

- 5 固体触媒成分（A）中に残留する成分（d）を測定するための上記の洗浄方法は、具体的には、攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された容量500mlの丸底フラスコに、固体触媒成分（A）10gを装入し、その後40℃のヘプタン100mlを投入し、40℃で5分間攪拌する。攪拌機は丸底フラスコの中心部に設けられた攪拌軸に攪拌翼が付設されたものであり、攪拌翼は幅60mm、高さ19mm、厚み4mm
10 の半月状であり、攪拌条件は毎分200回転である。すなわち、攪拌翼は、下に凸の半月状であって、半月状の中心に攪拌軸の先端が固定され攪拌軸を中心として左右対称形のものである。

- 以上を踏まえ、本発明における成分（A）の特に好ましい調製方法として、マグネシウム化合物（a）を沸点50～150℃の芳香族炭化水素化合物に懸濁させ、次いでこの懸濁液にチタンハロゲン化合物（b）を接触させた後、反応処理を行う。この際、該懸濁液にチタンハロゲン化合物（b）を接触させる前又は接触した後に、フタル酸ジエステルなどの電子供与性化合物（c）の1種あるいは2種以上を、-20～13
20 0℃で接触させ、必要に応じてポリシロキサンを接触させて、反応処理を行い、固体成分を得る。この際、電子供与性化合物の1種あるいは2種以上を接触させる前又は後に、低温で熟成反応を行うことが望ましい。この固体成分を炭化水素化合物で洗浄（中間洗浄）し、固体成分を得る。次いで、上記の「成分（d）の後接触工程」を行ない、成分（A）を得
25 る。

固体成分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

め一概には既定できないが、例えばマグネシウム化合物 (a) 1モルあたり、4価のチタンハロゲン化合物 (b) が0.5~100モル、好ましくは0.5~10モル、より好ましくは1~5モルであり、電子供与性化合物 (c) が0.01~10モル、好ましくは0.01~1モル、
5 より好ましくは0.02~0.6モルであり、芳香族炭化水素化合物が0.001~500モル、好ましくは0.001~70モル、より好ましくは0.005~50モルであり、ポリシロキサンが0.01~100g、好ましくは0.05~80g、より好ましくは1~50gである。

また本発明における成分 (A) 中のチタン、マグネシウム、ハロゲン
10 原子、電子供与性化合物の含有量は特に既定されないが、好ましくは、チタンが1.0~10重量%、好ましくは2.0~10重量%、より好ましくは3.0~10重量%、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%、さらに好ましくは15~25重量%、ハロゲン原子が20~90重量%、よ
15 り好ましくは30~85重量%、特に好ましくは40~80重量%、さらに好ましくは45~80重量%、また電子供与性化合物が合計0.5~30重量%、より好ましくは合計1~25重量%、特に好ましくは合計2~20重量%である。

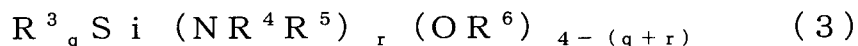
本発明のオレフィン重合用触媒を形成する際に用いられる有機アルミニウム化合物 (B) (以下、「成分 (B)」ということがある。) としては、
20 上記一般式 (1) で表される化合物であれば、特に制限されないが、R1としては、エチル基、イソブチル基が好ましく、Yとしては、水素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、nは、2又は3が好ましく、3が特に好ましい。このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、
25 トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアル

ミニウムハイドライドが挙げられ、1種あるいは2種以上が使用できる。
好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムで
ある。

また本発明の触媒では上記固体触媒成分 (A) 及び成分 (B) の他に
5 外部電子供与性化合物 (C) (以下、「成分 (C)」ということがある。) を用いる。

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外部電子
供与性化合物 (C) (以下、「成分 (C)」ということがある。) としては
前記した固体触媒成分の調製に用いることのできる電子供与性化合物
10 (c) と同じものが用いられるが、その中でもエーテル類、エステル類
又は有機ケイ素化合物が好ましい。エーテル類の中、1, 3ジエーテル
が好ましく、特に9, 9-ビス (メトキシメチル) フルオレン、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
が好ましい。また、エステル類の中、安息香酸メチル、安息香酸エチル
15 が好ましい。

上記の有機ケイ素化合物としては、下記一般式 (3)



(式中、*q* は0、1～4の整数、*r* は0、1～4の整数、但し、*q* + *r*
は0～4の整数、*R*³、*R*⁴又は*R*⁵は水素原子、炭素数1～12の直鎖
20 または分岐状アルキル基、置換又は未置換のシクロアルキル基、フェニ
ル基、ビニル基、アリル基、アラルキル基のいずれかで、ヘテロ原子を
含有してもよく、同一または異なってもよい。*R*⁶は炭素数1～4
のアルキル基、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、ヘテロ原子を含有してもよく、同一または異なっ
25 てもよく、*R*⁴と*R*⁵は結合して環状を形成してもよい。) で表される化
合物が挙げられる。

一般式 (3) 中、 R^3 は炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐状のアルキル基、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、特に炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐状のアルキル基、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましい。また、 R^4 又は R^5 は炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐状のアルキル基、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、特に炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐状のアルキル基、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましい。また、 R^4 と R^5 が結合して環状を形成する (NR^4R^5) はパーヒドロキノリノ基、パーヒドロイソキノリノ基が好ましい。また、 R^6 は炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、特に炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましい。

一般式 (3) 中、 r が 0 の有機ケイ素化合物としては、フェニルトリメトキシシラン等のフェニルアルコキシシラン、 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等のアルキルアルコキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン等のフェニルアルキルアルコキシシラン、ジシクロヘキシ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、ジシクロペンチルジエトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン等のシクロアルキルアルコキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン等のシクロアルキルアルキルアルコキシシランを挙げることができ、一般式 (3) 中、 r が 1 ~ 4 の有機ケイ素化合物としては、イソプロピルアミノトリメトキシシラン、 t -ブチルアミノトリメトキシシラン、シクロペンチルアミノトリメトキシシラン、シクロヘキシルアミノトリメトキシシラン、ジイソプロピルアミノジメトキシシラン、ジ t -ブチルアミノジメトキシシラン、ジシクロペンチルアミノジメトキシシラン、ジシクロヘキシルアミノジメトキシシラン、ジ t -ブチルアミノエチルアミノメトキシシラン、ジシクロペンチルアミノエチルアミノメトキシシラン等の (アルキルアミ

ノ) アルコキシシラン、イソプロピルイソプロピルアミノジメトキシシ
 ラン、*t*-ブチル*t*-ブチルアミノジメトキシシラン、シクロペンチル
 シクロペンチルアミノジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロヘキシル
 アミノジメトキシシラン、イソプロピルイソプロピルアミノエチルアミ
 5 ノメトキシシラン、*t*-ブチル*t*-ブチルアミノエチルアミノメトキシ
 シラン、シクロペンチルシクロペンチルアミノエチルアミノメトキシシ
 ラン、シクロヘキシルシクロヘキシルアミノエチルアミノメトキシシラン、
 ジイソプロピルアミノエチルアミノメトキシシラン、ジ*t*-ブチルエチ
 ルアミノメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルアミノメトキシシラ
 10 ン、シクロヘキシルメチルエチルアミノメトキシシラン等のアルキル(ア
 ルキルアミノ) アルコキシシラン、トリエチルエチルアミノシラン、ト
 リイソプロピルエチルアミノシラン、ジイソプロピルジエチルアミノシ
 ラン、ジ*t*-ブチルジエチルアミノシラン、*t*-ブチルメチルジエチルア
 ミノシラン、*t*-ブチルエチルジエチルアミノシラン、ジシクロペンチ
 15 ルジエチルアミノシラン、シクロヘキシルメチルジエチルアミノシラン、
t-ブチルエチルアミノジエチルアミノシラン、シクロペンチルエチル
 アミノジエチルアミノシラン、シクロヘキシルエチルアミノジエチルア
 ミノシラン等のアルキル(アルキルアミノ) シラン、テトラキス(イソ
 プロピルアミノ) シラン、テトラキス(*t*-ブチルアミノ) シラン、テ
 20 トラキス(シクロペンチルアミノ) シラン、テトラキス(シクロヘキシ
 ルアミノ) シラン等のアルキルアミノシラン等を挙げることができる。

該有機ケイ素化合物(C)は1種あるいは2種以上組み合わせて用い
 ることができる。また、これらの外部電子供与性化合物は、1種あるい
 は2種以上組み合わせて用いることができる。

25 本発明のオレフィン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単独重合、ランダム共重合もしくはブ

- ロック共重合を実施する。オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等であり、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、プロピレン、1-ブテン
- 5 が好適に用いられ、特に好ましくはプロピレンである。プロピレンの場合、他のオレフィン類との共重合を行うことができる。共重合されるオレフィンとしては、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、
- 10 エチレン、1-ブテンが好適に用いられる。プロピレンと他のオレフィン類との共重合としては、プロピレンと少量のエチレンをモノマーとして1段で重合するランダム共重合と、第一段階（第一重合槽）でプロピレンの単独重合を行い、第二段階（第二重合槽）あるいはそれ以上の多段階（多段重合槽）でプロピレンとエチレンの共重合を行う、所謂プロ
- 15 ピレン-エチレンブロック共重合が代表的である。このようなランダム共重合やブロック共重合においても、上記の成分（A）および成分（B）及び成分（C）からなる本発明の触媒は有効であり、触媒活性、立体規則性及び／または水素レスポンスが良好であるばかりでなく、共重合特性や得られた共重合体の特性も良好である。また、特にプロピレンの単
- 20 独重合からブロック共重合に移行する際に、最終製品中のジェル生成を防止するために、アルコール類を重合系に添加することができる。アルコール類の具体例としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられ、使用量は成分（B）1モルに対し0.01～10モル好ましくは0.1～2モルである。
- 25 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、通常成分（B）は成分（A）

中のチタン原子1モル当たり、1～2000モル、好ましくは50～1000モルの範囲で使用される。成分(C)は成分(B)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0.1～0.5モルの範囲で用いられる。

- 5 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(B)を装入し、次いで、成分(C)を装入し、その後固体触媒成分(A)を接触させることが望ましい。

本発明における重合方法は、有機溶媒の存在下でも不存在下でも行うことができ、また、プロピレン等のオレフィン単量体は、気体および液体のいずれの状態でも重合に用いることができる。重合温度は200℃
10 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6MPa以下である。また、連続重合法、バッチ式重合法のいずれも可能である。更に、重合反応を1段で行っても良いし、2段以上の多段で行ってもよい。

- 15 更に、本発明において成分(A)および成分(B)、または成分(C)から形成され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、立体規則性及び生成する粒子性状度等を一層改善させるために、本重合に先立ち予備重合を行うことが望ましい。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
20 マーを用いることができる。具体的には、オレフィン類の存在下に成分(A)および成分(B)、または成分(C)を接触させ、成分(A)1g当たり0.1～100gのポリオレフィンを予備的に重合させ、更に成分(B)及び/又は成分(C)を接触させ触媒を形成する。

予備重合を行うに際して、各成分及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プロピレンなどの重合を行うガス雰囲気に設定した予備重合系内にまず成分(B)を装入し、次
25

いで成分 (A) を接触させた後、プロピレン等のオレフィン及び／又は 1 種あるいは 2 種以上の他のオレフィン類を接触させる。予備重合温度は任意であり、特に制限はないが、好ましくは -10°C ~ 70°C の範囲、更に好ましくは 0°C ~ 50°C の範囲である。

5 実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

〈固体成分の調製〉

- 10 攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量 500ml の丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム 20g 及びトルエン 100ml 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 500ml の丸底フラスコに予め装填されたトルエン 40ml 及びチタンテトラクロライド 60ml の溶液中
- 15 に添加して懸濁液を得、次いで、該懸濁液を 6°C で 1 時間反応させた。その後、フタル酸ジ-n-ブチル 6ml を添加し、さらに 105°C まで昇温した後、攪拌しながら 2 時間反応処理を行なった。反応終了後、生成物を 100°C のトルエン 200ml で 4 回洗浄し、固体成分 (A1) を得た。この固体成分中のチタン含有量を測定したところ、3.3 重量%
- 20 であった。なお、固体成分中のチタン含有量の測定は、下記の方法にて行なった。

〈固体成分中のチタン含有量の測定〉

- 窒素雰囲気下、容量 100ml のなす型フラスコに固体試料 3g を採取し、 60°C 、 0.02torr 以下で 3 時間の減圧処理を行ない、該
- 25 固体試料中に残留している有機溶媒成分を完全に除去したものを測定サンプル (Y) とし、JIS M 8311-1997 に準じた酸化還元

滴定法を用いてチタン量 (X) を測定後、固体試料中のチタン含有量を下記式にて求めた。

$$\text{固体試料中のチタン含有量 (重量\%)} = \{X \text{ (g)} / Y \text{ (g)}\} \times 100$$

〈固体触媒成分 (A) の調製〉

- 5 攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量500mlの丸底フラスコに、上記で得た固体成分 (A1) 20g及びヘプタン80mlを装入し、攪拌することによって懸濁液を得た。次いで、該懸濁液に室温のチタンテトラクロライド2mlを含有するヘプタン溶液120mlを投入後、昇温し、100℃で5分攪拌後、静置して、その後上澄みを除去した。以上までの固体成分とチタンテトラクロライドの接触を1
- 10 回とした。次いで、丸底フラスコ内の固体成分に対してさらに室温のチタンテトラクロライド2mlを含有するヘプタン溶液120mlを投入、100℃で5分攪拌し、攪拌後静置して、その後上澄みを除去した (都合2回の接触)。その後、2回目の接触と同様の操作を繰り返し、固体成分とチタンテトラクロライドの接触を都合5回行なった。その後、濾過、
- 15 乾燥して、粉末状の固体触媒成分 (A) を得た。この固体触媒成分中のチタン含有量を測定したところ、3.9重量%であった。すなわち、「成分 (d) の後接触工程」において、固体触媒成分 (A) にはチタン量として、0.6重量% (3.9重量% - 3.3重量%) のチタン化合物 (チタンテトラクロライド) が増加したことになる。そして、増加したチタン化合物 (チタンテトラクロライド) の定量方法として、下記の洗浄方法が妥当であることの確認試験を行なった。なお、ヘプタン中のチタンテトラクロライドの使用モル量は、固体成分中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で1.3倍であった。

- 25 〈洗い流されるチタン化合物の定量〉

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された容量500mlの丸底

フラスコに、上記固体触媒成分 (A) 10 g を装入し、その後 40℃ のヘプタン 100 ml を投入し、40℃ で 5 分間、200 rpm で攪拌した。攪拌停止後、濾過して、洗浄された固体触媒成分 (A) を得た、これを 1 回として、都合 8 回のバッチ洗浄を繰り返した。攪拌機は丸底フラスコの中心部に設けられた攪拌軸に攪拌翼が付設されたものであった。5
なお、攪拌翼は、幅 60 mm、高さ 19 mm、厚み 4 mm の半月形状であり、フッ素樹脂製の攪拌羽根「F-4022-3」(フロン工業株式会社製) を使用した。その結果、8 回洗浄後の固体触媒成分 (A) 中のチタン量は 3.3 重量% であり、洗い流されたチタン化合物 (チタンテトラクロライド) はチタン量として 0.6 重量% となり、当該洗浄方法が
10 妥当なものであることが確認された。

〈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 mmol、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.13 mmol および前記固体成分をチタン原子として 0.0026 mmol 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 時間重合反応を行った。このときの固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、生成
15 重合体中の沸騰 n-ヘプタン不溶分の割合 (HI)、生成重合体のメルトフローレートの値 (MFR)、生成固体重合体の 44 μm 以下又は 75 μm 以下の微粉の量、生成固体重合体の平均粒径および粒度分布を第 1 表に示した。

なお、ここで使用した固体触媒成分当たりの重合活性は下式により算
25 出した。

$$\text{重合活性} = \text{生成重合体 (g)} / \text{固体触媒成分 (g)}$$

また、生成重合体中の沸騰 n-ヘプタン不溶分の割合 (HI) は、この生成重合体を沸騰 n-ヘプタンで 6 時間抽出したときの n-ヘプタンに不溶解の重合体の割合 (重量%) とした。さらに、生成重合体のメルトフローレートの値 (MFR) は、ASTM D 1238 に準じて測定した。また、生成固体重合体の 44 μm 以下の微粉または 75 μm 以下の微粉の量は 330 メッシュまたは 200 メッシュの篩上に置いた生成ポリマーにエタノールを流し、篩を通過した微粒子を含むエタノール懸濁液を遠心分離することにより固体分 (微粒子) を回収し、さらに減圧乾燥して重量を測る方法により測定した。次に、生成固体重合体の 1700 μm 以上の粗粉の量は 10 メッシュの篩上の生成ポリマーを回収し測定した。生成固体重合体の平均粒径及び粒度分布は、JIS K0069 に従い粒度分布を測定した後、積算重量 10%、50%、90% に相当する粒子径を求める方法により測定した。

実施例 2

15 フタル酸ジ-n-ブチルの代りに、フタル酸ジイソブチルを同モル用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体触媒成分 (A) の調製、重合触媒の形成及び重合を行なった。得られた結果を第 1 表に示す。なお、固体成分中のチタン量は 3.3 重量% であり、固体触媒成分 (A) 中のチタン含有量は 3.9 重量% であり、増加したチタンテトラクロライドは 20 チタン量として 0.6 重量% であった。また、ヘプタン中のチタンテトラクロライドの使用モル倍率は、固体成分中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で 1.3 倍であった。

実施例 3

〈固体成分の調製〉

25 無水塩化マグネシウム 20 g、デカン 100 ml および 2-エチルヘキシルアルコール 80 g を 135 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間加熱して均一溶液とした後、

この溶液中に無水フタル酸 4.5 g を添加し、さらに、135℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、この均一溶液のうち30 ml を、-20℃に保持したチタンテトラクロライド80 ml 中に45分間にわたって滴下装入した。滴下終了後、液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル14 ml を添加した。さらに2時間上記の温度で攪拌した。2時間の反応終了後、濾過した。固体部をデカンで洗浄し、固体成分を得た。この固体成分中のチタン含有量を測定したところ、3.0重量%であった。

10 〈固体触媒成分(A)の調製〉

上記で得られた固体成分を用いた以外は、実施例1と同じ条件で、固体触媒成分(A)の調製、重合触媒の形成及び重合を行なった。得られた結果を表1に示す。この固体触媒成分(A)中のチタン含有量を測定したところ、3.4重量%であった。すなわち、「成分(d)の後接触工程」において、固体触媒成分(A)にはチタン量として、0.4重量% (3.4重量% - 3.0重量%)が増加したことになる。そして、増加したチタン化合物の定量方法として、上記洗浄方法が妥当であることの確認試験を実施例1と同様にして行なった。その結果、洗い流されたチタン化合物の量は0.4重量%であった。なお、ヘプタン中のチタンテトラクロライドの使用モル量は、固体成分中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で1.5倍であった。

実施例4

固体触媒成分(A)の調製において、チタンテトラクロライド2 ml を含有するヘプタン溶液の代りに、チタンテトラクロライド20 ml を含有するヘプタン溶液を用いて固体成分の調製を行なった以外は、実施例1と同じ条件で、重合触媒の形成及び重合を行なった。得られた結果

を第1表に示す。なお、固体成分中のチタン含有量は3.3重量%であった。固体触媒成分(A)中のチタン含有量は、5.5重量%であり、増加したチタンテトラクロライドはチタン量として2.2重量%であった。なお、ヘプタン中のチタンテトラクロライドの使用モル量は、固体成分中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で13.2倍であった。

実施例5

固体触媒成分(A)の調製において、チタンテトラクロライド2mlを含有するヘプタン溶液の代わりに、チタンテトラクロライド0.2mlを含有するヘプタン溶液を用いて固体成分の調製を行なった以外は、実施例1と同じ条件で、重合触媒の形成及び重合を行なった。得られた結果を第1表に示す。なお、固体成分中のチタン含有量は3.3重量%であった。固体触媒成分(A)中のチタン含有量は、3.7重量%であり、増加したチタンテトラクロライドはチタン量として0.4重量%であった。なお、ヘプタン中のチタンテトラクロライドの使用モル量は、固体成分中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で0.1倍であった。

比較例1

〈固体触媒成分の調製〉

攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量500mlの丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム20g及びトルエン100ml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500mlの丸底フラスコに予め装填されたトルエン40ml及びチタンテトラクロライド60mlの溶液中に添加して懸濁液を得、次いで、該懸濁液を6℃で1時間反応させた。その後、フタル酸ジ-n-ブチル6mlを添加し、さらに105℃まで

昇温した後、攪拌しながら2時間反応処理を行なった。反応終了後、生成物を100℃のトルエン200mlで4回洗浄し、新たにトルエン80ml及びチタンテトラクロライド20mlを加えて、攪拌しながら100℃で0.5時間の反応処理を行った。次いで、生成物を40℃のヘプタン150mlで4回洗浄し、濾過、乾燥して、粉末状の固体触媒成分を得た。この固体触媒成分中のチタン含有量を測定したところ、2.9重量%であった。

〈チタンテトラクロライドの定量〉

固体触媒成分(A)に代えて、比較例1で得た固体触媒成分を使用した以外は、実施例1と同様の方法で行った。その結果、8回洗浄後の固体触媒成分中のチタン量は2.9重量%であり、増加したチタンテトラクロライドはチタン量として0重量%であった。

〈重合触媒の形成および重合〉

上記で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例1と同様に実験を行った。得られた結果を第2表に示した。

比較例2

固体触媒成分(A)の調製において、チタンテトラクロライド2mlを含有するヘプタン溶液の代りに、チタンテトラクロライド0.1mlを含有するヘプタン溶液を用いて固体成分の調製を行なった以外は、実施例1と同じ条件で、重合触媒の形成及び重合を行なった。得られた結果を第2表に示す。なお、固体成分中のチタン含有量は3.3重量%であった。固体触媒成分(A)中のチタン含有量は、3.4重量%であり、増加したチタンテトラクロライドはチタン量として0.1重量%であった。なお、ヘプタン中のチタンテトラクロライドの使用モル量は、固体成分中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で0.05倍であった。

比較例 3

固体触媒成分 (A) の調製において、チタンテトラクロライド 2 m l
を含有するヘプタン溶液に代えて、チタンテトラクロライド 2 6 m l を
含有するヘプタン溶液を用いて固体成分の調製を行なった以外は、実施
5 例 1 と同じ条件で、重合触媒の形成及び重合を行なった。得られた結果
を第 2 表に示す。なお、固体成分中のチタン含有量は 3. 3 重量%であ
った。固体触媒中のチタン含有量は、6. 0 重量%で、増加したチタン
テトラクロライドの量は 2. 7 重量%であった。なお、ヘプタン中のチ
10 タンテトラクロライドの使用モル量は、固体成分中に含まれるチタン化
合物のチタン原子換算のモル比で 1 7 倍であった。

15

20

25

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
重合活性 (g-PP/g-cat)	53,700	49,500	50,400	47,800	45,500
H I (重量%)	98.2	98.6	98.3	98.3	98.1
M F R (g/10分)	7.7	9.4	8.2	8.5	9.5
生成固体重合体微粉 (45 μ m 以下) (重量%)	0.1	0*	0.2	0.3	0.3
生成固体重合体微粉 (75 μ m 以下) (重量%)	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4
生成固体重合体粗粉 (1700 μ m 以上) (重量%)	4.3	3.1	3.2	4.1	4.5
生成固体重合体の 平均粒径 (μ m)	1260	1220	1230	1270	1310
粒度分布 [(D90-D10)/D50]	0.5	0.5	0.6	0.8	0.8

0* : 測定下限以下

5

10

第 2 表

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
重合活性 (g-PP/g-cat)	46,200	38,400	45,100
H I (重量)	98.5	97.6	98.1
M F R (g/10分)	6.8	14	7.5
生成固体重合体微粉 (45 μ m以下) (重量%)	0.7	0.9	0.8
生成固体重合体微粉 (75 μ m以下) (重量%)	1.5	1.2	1.9
生成固体重合体粗粉 (1700 μ m以上) (重量%)	7.2	3.2	8.2
生成固体重合体平均粒径 (μ m)	1250	1100	1320
粒度分布 [(D90-D10) /D50]	1.5	1.2	1.7

実施例 6

フタル酸ジ-*n*-ブチルの代りに、ジ-*i*s-ブチルマロン酸ジエ
 5 チルを同モル用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で、固体成分の調製、
 固体触媒成分 (A) の調製、重合触媒の形成及び重合を行なった。得ら
 れた結果を第 3 表に示す。なお、固体成分中及び固体触媒成分 (A) 中
 のチタン含有量、増加したチタンテトラクロライドはそれぞれ、4. 2
 10 重量%、5. 0 重量%、0. 8 重量%であった。また、ヘプタン中のチ
 タンテトラクロライドの使用モル倍率は、固体成分中に含まれるチタン
 化合物のチタン原子換算のモル比で 1. 3 倍であった。

実施例 7

5 フタル酸ジ-*n*-ブチルの代りに、2-*i*s*o*-プロピル-2-*i*s*o*-
o-ペンチル-1、3-ジメトキシプロパンを同モル用いた以外は、実
施例1と同じ条件で、固体成分の調製、固体触媒成分(A)の調製、重
合触媒の形成及び重合を行なった。得られた結果を第3表に示す。なお、
10 固体成分中及び固体触媒成分(A)中のチタン含有量、増加したチタン
テトラクロライド量はそれぞれ、3.9重量%、4.6重量%、0.7
重量%であった。また、ヘプタン中のチタンテトラクロライドの使用モ
ル倍率は、固体成分中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル
比で1.3倍であった。

10 実施例8

フタル酸ジ-*n*-ブチルの代りに、2,3-ジイソプロピルコハク酸
ジェチルを同モル用いた以外は、実施例1と同じ条件で、固体成分の調
製、固体触媒成分(A)の調製、重合触媒の形成及び重合を行なった。
得られた結果を第3表に示す。なお、固体成分中及び固体触媒成分(A)
15 中のチタン含有量、増加したチタンテトラクロライド量はそれぞれ、3.
7重量%、4.3重量%、0.6重量%であった。また、ヘプタン中の
チタンテトラクロライドの使用モル倍率は、固体成分中に含まれるチタ
ン化合物のチタン原子換算のモル比で1.3倍であった。

実施例9

20 固体触媒成分(A)の調製において、固体成分(A1)とヘプタン溶
液の混濁液を昇温し、攪拌する温度をいずれも100℃から50℃に変
更した以外は、実施例1と同じ条件で、固体触媒成分(A)の調製、重
合触媒の形成及び重合を行なった。得られた結果を第3表に示す。なお、
固体成分(A1)中のチタン含有量は3.3重量%であり、固体触媒成
25 分(A)中のチタン含有量は、3.7重量%であり、増加したチタンテ
トラクロライドは固体触媒成分中のチタン量として0.4重量%であつ

た。なお、ヘプタン中のチタンテトラクロライドの使用モル量は、固体成分中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で1.3倍であった。

比較例 4

- 5 固体触媒成分 (A) の調製において、固体成分 (A 1) とヘプタン溶液の混濁液を昇温し、攪拌する温度をいずれも 100℃から室温 (23℃) に変更した以外は、実施例 1 と同じ条件で、固体触媒成分 (A) の調製、重合触媒の形成及び重合を行なった。得られた結果を第 3 表に示す。なお、固体成分 (A 1) 中のチタン含有量は 3.3 重量%であり、
- 10 固体触媒成分 (A) 中のチタン含有量は、3.4 重量%であり、増加したチタンテトラクロライドは固体触媒成分中のチタン量として 0.1 重量%であった。なお、ヘプタン中のチタンテトラクロライドの使用モル量は、固体成分中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で 1.3 倍であった。

第3表

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 4
重合活性 (g-PP/g-cat)	50,300	47,500	45,800	40,700	20,000
HI (重量%)	97.4	98.8	98.1	98.3	98.0
MFR (g/10分)	29	14	6.7	8.6	15
生成固体重合体微粉 (45 μ m以下)(重量%)	0*	0.1	0*	0.1	0.1
生成固体重合体微粉 (75 μ m以下)(重量%)	0.1	0.3	0.2	0.3	0.4
生成固体重合体粗粉 (1700 μ m以上) (重量%)	1.5	4.1	4.2	4.5	0
生成固体重合体の 平均粒径(μ m)	1130	1270	1250	1270	930
粒度分布 [(D90-D10)/D50]	0.3	0.4	0.4	0.8	0.6

0* : 測定下限以下

- 第1表～第3表の結果から、本発明の方法により得られた固体触媒成分を用いてプロピレンの重合を行うことにより、高立体規則性を有し、生成固体重合体微粉が少なく、粒度分布が狭い重合体を高収率で得られることがわかる。

産業上の利用可能性

- 10 本発明のオレフィン類重合触媒の存在下で、オレフィン類の重合を行った場合、従来の触媒を使用した場合に比べ、高立体規則性を有し、微粉が少なく粒度分布が狭い重合体を高収率で得ることができる。

請求の範囲

1. マグネシウム化合物 (a)、チタンハロゲン化合物 (b) 及び電子供与性化合物 (c) を接触させて得られる固体成分を含むオレフィン類重合用固体触媒成分であって、該固体触媒成分は、該固体触媒成分 1 g 当たり 10 ml のヘプタンで、40℃で5分間洗浄し、これを7回繰り返
- 5 5 たり10mlのヘプタンで、40℃で5分間洗浄し、これを7回繰り返
- し、都合8回の洗浄をした際、該固体触媒成分中のチタン含有量で0.2重量%以上2.5重量%以下のチタン化合物が洗い流されるものであることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。
2. マグネシウム化合物 (a)、チタンハロゲン化合物 (b) 及び電子供与性化合物 (c) を接触させて得られる固体成分 (A1) と、その固体成分(A1)中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で0.1~1.5倍のチタン化合物 (d) を含有する不活性有機溶媒とを、該固体成分 (A1) の表面又は該固体成分中に、(d)成分が残留するように接触させ、その後乾燥して粉末状にすることを特徴とする、オレフィン
- 10 10 類重合用固体触媒成分の製造方法。
3. マグネシウム化合物 (a)、チタンハロゲン化合物 (b) 及び電子供与性化合物 (c) を接触させて得られる固体成分 (A1) を不活性有機溶媒に懸濁させた液 (X) と、固体成分 (A1) 中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で0.1~1.5倍のチタン化合物 (d) を含有する不活性有機溶媒 (Y) を、40~110℃で2~10分間混合攪拌し、静置後上澄み液を除去して固体成分 (A2) を得る第一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。
- 15 15 類重合用固体触媒成分の製造方法。
- 20 20 含有する不活性有機溶媒 (Y) を、40~110℃で2~10分間混合攪拌し、静置後上澄み液を除去して固体成分 (A2) を得る第一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。
4. 前記固体成分 (A2) と、固体成分 (A1) 中に含まれるチタン化合物のチタン原子換算のモル比で0.1~1.5倍のチタン化合物 (d) を含有する不活性有機溶媒 (Y) を40~110℃で2~10分間混合攪拌し、静置後上澄み液を除去して固体成分 (A3) を得る第二工程を
- 25 25 含有する不活性有機溶媒 (Y) を40~110℃で2~10分間混合攪拌し、静置後上澄み液を除去して固体成分 (A3) を得る第二工程を

更に有することを特徴とする請求項3記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法。

5 5. 前記固体成分とチタン化合物(d)を含有する不活性有機溶媒(Y)との混合攪拌接触は、2~8回行なうことを特徴とする請求項4記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法。

6. 前記のチタン化合物(d)がチタンテトラクロライドであることを特徴とする、請求項1~5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の製造方法。

10 7. 前記不活性有機溶媒が脂肪族炭化水素溶媒であることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分の製造方法。

8. (A) 請求項1記載のオレフィン重合用固体触媒成分、

(B) 下記一般式(1); $R_1 p A l Q_{3-p}$ (1)

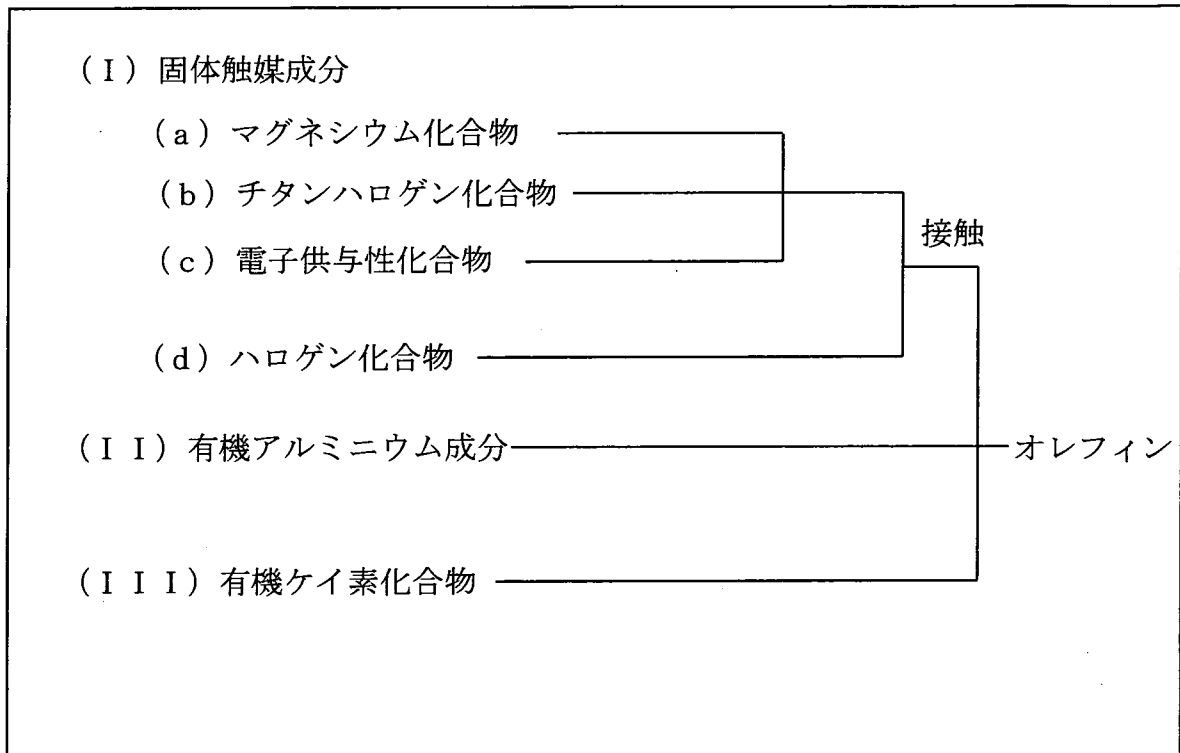
15 (式中、 R_1 は炭素数1~4のアルキル基を示し、Qは水素原子あるいはハロゲン原子を示し、pは $0 < p \leq 3$ の整数である。)で表される有機アルミニウム化合物および(C)外部電子供与性化合物から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

9. 請求項8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なうことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法。

20

25

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/654(2006.01)i, C08F4/658(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F4/60-4/70

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-274105 A (Toho Catalyst Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), claims 1 to 8; paragraphs [0028], [0030], [0046], [0066] to [0072], [0075] (Family: none)	1-9
A	JP 2003-201310 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 18 July 2003 (18.07.2003), claims 1 to 13; paragraphs [0013] to [0014], [0110] (Family: none)	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 March, 2010 (27.03.10)Date of mailing of the international search report
06 April, 2010 (06.04.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-63282 A (Toho Catalyst Co., Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), claims 1 to 10; paragraphs [0028], [0032], [0054] (Family: none)	1-9
A	JP 2006-199739 A (Toho Catalyst Co., Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), paragraph [0014] (Family: none)	1-9
A	JP 2004-269809 A (Toho Catalyst Co., Ltd.), 30 September 2004 (30.09.2004), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F4/654(2006.01)i, C08F4/658(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-274105 A (東邦キャタリスト株式会社) 2006. 10. 12, 請求項 1-8, 【0028】, 【0030】, 【0046】, 【0066】 - 【0072】, 【0075】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-201310 A (出光石油化学株式会社) 2003. 07. 18, 請求項 1-13, 【0013】 - 【0014】, 【0110】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2006-63282 A (東邦キャタリスト株式会社) 2006. 03. 09, 請求項 1-10, 【0028】, 【0032】, 【0054】 (ファミリーなし)	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 27. 03. 2010	国際調査報告の発送日 06. 04. 2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 鈴木 亨 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J 3 5 5 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-199739 A (東邦キャタリスト株式会社) 2006. 08. 03, 【0014】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2004-269809 A (東邦キャタリスト株式会社) 2004. 09. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-9