

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年1月24日 (24.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/010459 A1

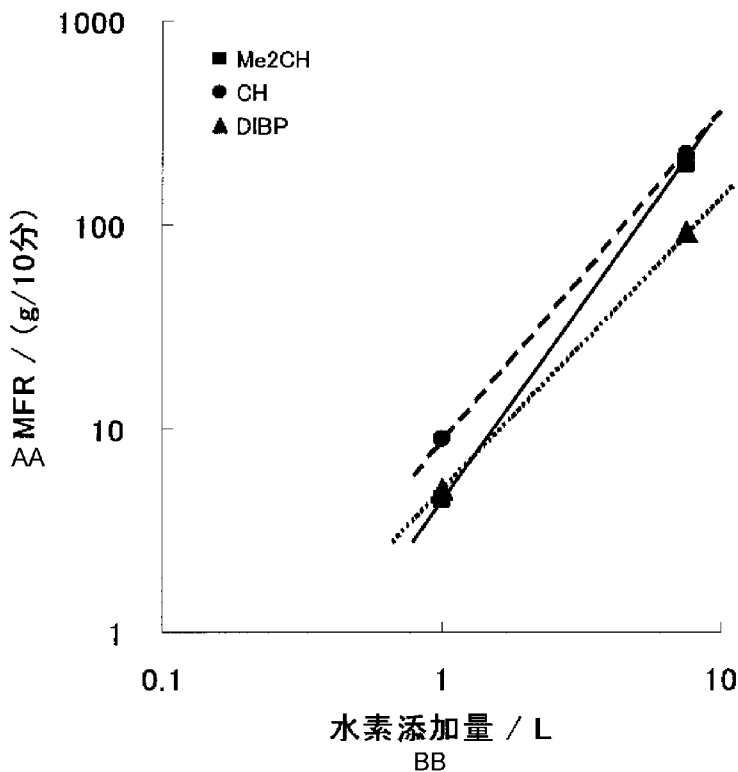
- (51) 国際特許分類:
C08F 4/654 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063972
- (22) 国際出願日: 2007年7月13日 (13.07.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-195732 2006年7月18日 (18.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松永 和久 (MAT-SUNAGA, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒7400061 山口県玖珂郡

- 和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 津留 和孝 (TSURU, Kazutaka) [JP/JP]; 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 篠崎 哲徳 (SHINOZAKI, Tetsunori) [JP/JP]; 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: SOLID TITANIUM CATALYST INGREDIENT, CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION, AND METHOD OF OLEFIN POLYMERIZATION

(54) 発明の名称: 固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合方法



AA. MFR/(g/10 min)

BB. AMOUNT OF HYDROGEN ADDED/L

(57) Abstract: A solid titanium catalyst ingredient comprising magnesium, titanium, a halogen, and a specific ester compound; a catalyst for olefin polymerization which comprises the solid titanium catalyst ingredient and an organometallic compound catalyst ingredient and optionally contains an electron donor ingredient; and a method of polymerizing an olefin with the olefin polymerization catalyst. With the catalyst, an olefin polymer having a high value of Mw/Mn, which is an index to molecular weight distribution, is obtained even through single-stage polymerization. In particular, an olefin polymer having a high Mz/Mw, i.e., a high content of high-molecular components, is obtained.

(57) 要約: 本発明は、マグネシウム、チタン、ハロゲン、および特定のエステル化合物とを含む固体状チタン触媒成分、該固体状チタン触媒成分、有機金属化合物触媒成分、および必要に応じて電子供与体成分を含むオレフィン重合用触媒、ならびに該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法である。本発明によれば、単段重合によっても、分子量分布の指標であるMw/Mn値が大きなオレフィン重合体得られる。特に高分子量体の含有率が高いとされるMz/Mwの高いオレフィン重合体得られる。

WO 2008/010459 A1



SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合方法
技術分野

[0001] 本発明は、炭素原子数3以上の α -オレフィンの重合に好ましく用いられる固体状チタン触媒成分に関する。また本発明は、上記固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合用触媒に関する。更に本発明は、上記オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、エチレン、 α -オレフィンの単独重合体あるいはエチレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するために用いられる触媒として、活性状態のハロゲン化マグネシウムに担持されたチタン化合物を含む触媒が知られている。(以下、「単独重合」と「共重合」とをまとめて「重合」と記載する場合もある。)

このようなオレフィン重合用触媒としては、チーグラールーナッタ触媒と称される、四塩化チタンや三塩化チタンを含む触媒や、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体からなる固体状チタン触媒成分と有機金属化合物とからなる触媒等が広く知られている。

[0003] 後者の触媒は、エチレンの他、プロピレン、1-ブテンなどの α -オレフィンの重合に高い活性を示す。また、得られる α -オレフィン重合体は高い立体規則性を有することがある。

[0004] これらの触媒の中でも、特に、フタル酸エステルを典型的な例とするカルボン酸エステルから選択される電子供与体が担持された固体状チタン触媒成分と、助触媒成分としてのアルミニウム-アルキル化合物と、少なくとも一つのSi-OR(式中、Rは炭化水素基である)を有するケイ素化合物とからなる触媒を用いた場合に、優れた重合活性と立体特異性が発現されることが特開昭57-63310号公報(特許文献1)等で報告されている。

[0005] 上記の触媒を用いて得られた重合体は、チーグラールーナッタ触媒で得られる重合体に比して分子量分布が狭いことが多い。分子量分布が狭い重合体は、「熔融流動

性が低い」、「溶融張力が低い」、「成形性に劣る」、「剛性がやや低い」等の傾向があることが知られている。一方で、生産性向上、コストダウン等の観点から、たとえば延伸フィルムの生産性向上を目的とした高速延伸技術などの様々な高速成形技術が進化している。

[0006] 上記の様な比較的狭分子量分布の重合体をたとえば高速延伸しようとする、溶融張力不足からフィルムのネックインやバタツキなどがより顕著となり、生産性向上が困難になるケースがある。よって、より高い溶融張力を有する重合体が市場から求められている。

[0007] このような問題を解決させるために、分子量の異なる重合体を多段重合で製造して重合体の分子量分布を広げる方法(特開平5-170843号公報(特許文献2)等)や、複数種の電子供与体を含む触媒(特開平3-7703号公報(特許文献3))や、固体状チタン触媒成分に含まれる電子供与体に不斉炭素を有するコハク酸エステルを使用した触媒(国際公開第01/057099号パンフレット(特許文献4)、国際公開第00/63261号パンフレット(特許文献5)、国際公開第02/30998号パンフレット(特許文献6))等の数多くの報告がある。

[0008] また、特表2005-517746号公報(特許文献7)には、上記特許文献4~6には2価以上のエステル基を有するカルボン酸エステルを含む触媒が分子量分布の広いポリオレフィンを与えることが開示されている。

特許文献1:特開昭57-63310号公報

特許文献2:特開平5-170843号公報

特許文献3:特開平3-7703号公報

特許文献4:国際公開第01/057099号パンフレット

特許文献5:国際公開第00/63261号パンフレット

特許文献6:国際公開第02/30998号パンフレット

特許文献7:特表2005-517746号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記の触媒は、オレフィン重合体の分子量分布を広くする効果が不

基から選ばれる原子または基であり、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0018] Rが互いに結合して形成される環の骨格中には二重結合が含まれていてもよく、該環の骨格中に、OCOR¹が結合したC^aを2つ以上含む場合は、該環の骨格をなす炭素原子の数は5~10である。]

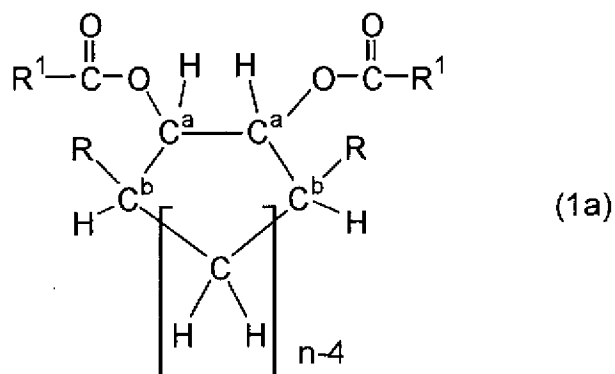
[0019] 前記式(1)において、C^bに直接結合する複数のRのうち、少なくとも1つは水素原子以外の基であることが好ましい。

[0020] 前記式(1)において、前記環状骨格中の炭素原子間結合のすべてが単結合であることが好ましい。

[0021] 前記式(1)において、前記環状骨格が6個の炭素原子からなることが好ましい。

[0022] 前記環状多価エステル基含有化合物(a)としては、下記式(1a)で表わされる化合物が好ましい。

[0023] [化2]



[0024] [式(1a)において、nは5~10の整数である。

[0025] 環状骨格中の単結合(ただしC^a-C^a結合およびC^a-C^b結合を除く。)は、二重結合に置き換えられていてもよい。

[0026] 複数個あるR¹は、それぞれ独立に炭素数1~20の1価の炭化水素基である。

[0027] 複数個あるRは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、ハロゲン原子、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、ハロゲ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、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0028] Rが互いに結合して形成される環の骨格中には二重結合が含まれていてもよく、該環の骨格中に2つのC^aを含む場合は、該環の骨格をなす炭素原子の数は5~10で

ある。]。

本発明のオレフィン重合用触媒は、
前記固体状チタン触媒成分(I)と、
周期表の第1族、第2族および第13族から選ばれる金属元素を含む有機金属化合物触媒成分(II)と
を含むことを特徴としている。

[0029] 本発明のオレフィン重合用触媒は、さらに、電子供与体(III)を含んでいてもよい。

[0030] 本発明のオレフィン重合方法は、前記オレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンの重合を行うことを特徴としている。

発明の効果

[0031] 本発明の固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒、およびオレフィンの重合方法は、立体規則性が高く、広い分子量分布を有するオレフィン重合体を、高活性で製造するのに適している。

[0032] また、本発明の固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒、オレフィンの重合方法を用いれば、たとえば高速延伸性、高速成形性などの成形性に加え、剛性にも優れたオレフィン重合体が製造可能になると期待できる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]実施例のオレフィン重合体の製造における水素添加量とMFRとの関係を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

[0034] 以下、本発明に係る固体状チタン触媒成分(I)、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法についてさらに詳細に説明する。

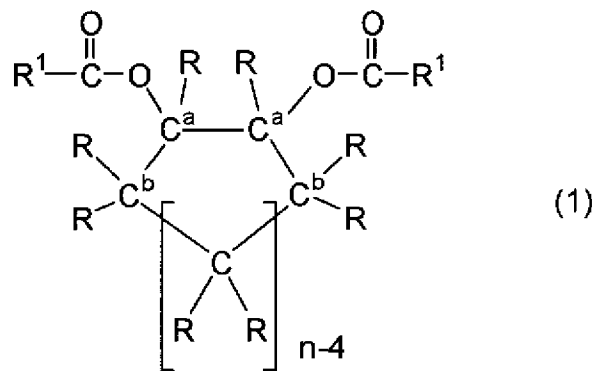
[0035] [固体状チタン触媒成分(I)]

本発明に係る固体状チタン触媒成分(I)は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび環状多価エステル基含有化合物(a)を含むことを特徴としている。

[0036] <環状多価エステル基含有化合物(a)>

前記環状多価エステル基含有化合物(a)は、下記式(1)で表される。

[0037] [化3]



[0038] 式(1)において、 n は、5～10の整数、好ましくは5～7の整数であり、特に好ましくは6である。また C^a は、炭素原子を表わす。

[0039] C^a-C^a および C^a-C^b は $C-C$ である。

[0040] 複数個ある R^1 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～20、好ましくは1～10、より好ましくは2～8、さらに好ましくは4～8、特に好ましくは4～6の1価の炭化水素基である。この炭化水素基としては、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基などが挙げられ、中でも n -ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基が好ましく、更には n -ブチル基、イソブチル基が好ましい。

[0041] 複数個ある R は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、ハロゲ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るが、少なくとも1つの R は水素原子以外の基であることが好ましい。

[0042] 水素原子以外の R としては、これらの中でも炭素原子数1～20の炭化水素基が好ましく、この炭素原子数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 iso -プロピル基、 n -ブチル基、 iso -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、ビニル基、フェニル基、オクチル基などの脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。中でも脂肪族炭化水素基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 iso -プロピル基、 n -ブチル基、 iso -ブチル基、 sec -ブチル基が好ましい。

- [0043] またRは、互いに結合して環を形成していてもよく、Rが互いに結合して形成される環の骨格中には二重結合が含まれていてもよく、該環の骨格中に、OCOR¹が結合したC^aを2つ以上含む場合は、該環の骨格をなす炭素原子の数は5~10である。
- [0044] このような環の骨格としては、ノルボルナン骨格、テトラシクロドデセン骨格などが挙げられる。
- [0045] また複数個あるRは、カルボン酸エステル基、アルコキシ基、シロキシ基、アルデヒド基やアセチル基、オキシカルボニルアルキル基などのカルボニル構造含有基であってもよく、これらの置換基には、炭化水素基1個以上を含んでいることが好ましい。
- [0046] このような環状多価エステル基含有化合物(a)としては、
- シクロヘキシル1,2-ジアセテート、
 - シクロヘキシル1,2-ジプロピオネート、
 - シクロヘキシル1,2-ジブタネート、
 - シクロヘキシル1,2-ジヘキサネート、
 - シクロヘキシル1,2-ジオクタネート、
 - シクロヘキシル1,2-ジデカネート、
 - シクロヘキシル1,2-ジベンゾエート、
 - シクロヘキシル1,2-ジトルエート、
 - シクロペンチル1,2-ジアセテート、
 - シクロペンチル1,2-ジブタネート、
 - シクロペンチル-1,2-ジベンゾエート、
 - シクロペンチル1,2-ジトルエート、
 - シクロヘプチル1,2-ジアセテート、
 - シクロヘプチル1,2-ジブタネート、
 - シクロヘプチル1,2-ジベンゾエート、
 - シクロヘプチル1,2-ジトルエート、
 - 3-メチルシクロヘキシル1,2-ジアセテート、
 - 3-メチルシクロヘキシル1,2-ジプロピオネート、
 - 3-メチルシクロヘキシル1,2-ジブタネート、

3-メチルシクロヘキシル1,2-ジヘキサネート、
 3-メチルシクロヘキシル1,2-ジオクタネート、
 3-メチルシクロヘキシル1,2-ジデカネート、
 3-メチルシクロヘキシル1,2-ジベンゾエート、
 3-メチルシクロヘキシル1,2-ジトルエート、
 3-メチルシクロペンチル1,2-ジアセテート、
 3-n-プロピルシクロペンチル1,2-ジブタネート、
 3-メチルシクロペンチル1,2-ジベンゾエート、
 3-n-プロピルシクロペンチル1,2-ジトルエート、
 3-メチルシクロヘプチル1,2-ジアセテート、
 3-n-プロピルシクロヘプチル1,2-ジブタネート、
 3-メチルシクロヘプチル1,2-ジベンゾエート、
 3-n-プロピルシクロヘプチル1,2-ジトルエート、
 3,6-ジメチルシクロヘキシル1,2-ジアセテート、
 3-メチル6-プロピルシクロヘキシル1,2-ジブタネート、
 3,6-ジメチルシクロヘキシル1,2-ジベンゾエート、
 3-メチル6-プロピルシクロヘキシル1,2-ジトルエート、
 3,5-ジメチルシクロペンチル1,2-ジアセテート、
 3-メチル5-プロピルシクロペンチル1,2-ジブタネート、
 3,7-ジメチルシクロヘプチル1,2-ジベンゾエート、
 3-メチル7-プロピルシクロヘプチル1,2-ジトルエート、
 などが挙げられる。

[0047] 更に上記の様なジカルボネートだけでなく、

1-オキシカルボニルメチル,2-オキシカルボニルブチル3,6-ジメチルシクロヘキサン、
 1-オキシカルボニルメチル2-オキシカルボニルブチルシクロヘキサン、
 1-オキシカルボニルメチル2-オキシカルボニルフェニルシクロヘキサン、
 1-オキシカルボニルメチル2-オキシカルボニルフェニル3-メチル6-プロピルシクロヘ
 キサン

の様な非対称な化合物も挙げることが出来る。

[0048] 上記の中でもRが炭化水素基である化合物が、活性、立体規則性が高い固体状チタン触媒成分が得られ易い傾向があるので好ましい。

[0049] また、上記の中でも、C^bに直接結合する複数のRのうち、少なくとも1つは水素原子以外の基である化合物は、広い分子量分布はそのままに、より高い活性で、より立体規則性の高いオレフィン重合体を得られる点で好ましい。

具体的には、

3-メチルシクロヘキシル1,2-ジアセテート、

3-メチルシクロヘキシル1,2-ジプロピオネート、

3-メチルシクロヘキシル1,2-ジブタネート、

3-メチルシクロヘキシル1,2-ジヘキサネート、

3-メチルシクロヘキシル1,2-ジオクタネート、

3-メチルシクロヘキシル1,2-ジデカネート、

3-メチルシクロヘキシル1,2-ジベンゾエート、

3-メチルシクロヘキシル1,2-ジトルエート、

3,6-ジメチルシクロヘキシル1,2-ジアセテート、

3-メチル6-プロピルシクロヘキシル1,2-ジブタネート、

3,6-ジメチルシクロヘキシル1,2-ジベンゾエート、

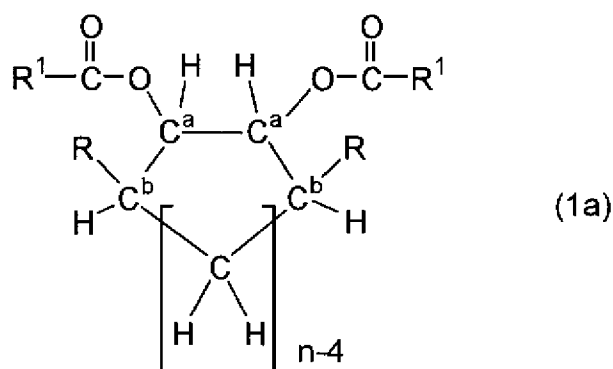
3-メチル6-プロピルシクロヘキシル1,2-ジトルエート、

等が挙げられる。

[0050] 上記のようなジエステル構造を持つ化合物には、式1における複数のOCOR¹基に由来するシス、トランス等の異性体が存在するが、どの構造であっても本発明の目的に合致する効果を有するが、よりトランス体の含有率が高い方が好ましい。トランス体の含有率が高い方が、分子量分布を広げる効果だけでなく、活性や得られる重合体の立体規則性がより高い傾向がある。

[0051] 前記環状多価エステル基含有化合物(a)としては、C^aに隣り合う炭素に置換基が結合していることが好ましく、特には下記式(1a)で表わされる化合物が好ましい。

[0052] [化4]



[0053] [式(1a)中の、 n 、 R^1 、 R 、 C^a-C^a 、および C^a-C^b は前記同様である。]

C^b に直接結合する複数の R のうち、少なくとも1つは水素原子以外の基である化合物は、広い分子量分布はそのままに、より高い活性で、より立体規則性の高いオレフィン重合体を得られる点で好ましい。

[0054] 上記式(1a)で表わされる化合物としては、

3,6-ジメチルシクロヘキシル1,2-ジアセテート、
 3,6-ジメチルシクロヘキシル1,2-ジブタネート、
 3-メチル6-プロピルシクロヘキシル1,2-ジオールアセテート、
 3-メチル6-プロピルシクロヘキシル1,2-ジブタネート、
 3,6-ジメチルシクロヘキシル1,2-ジベンゾエート、
 3,6-ジメチルシクロヘキシル1,2-ジトルエート、
 3-メチル6-プロピルシクロヘキシル1,2-ジベンゾエート、
 3-メチル6-プロピルシクロヘキシル1,2-ジトルエート、
 等を好ましい例として挙げる事が出来る。

[0055] これらの化合物は、単独で用いてもよく2種類以上を組み合わせて用いてもよい。また、本発明の目的を損なわない限り、これらの環状多価エステル基含有化合物(a)と後述する触媒成分(b)や触媒成分(c)とを組み合わせて用いてもよい。

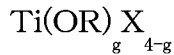
[0056] また環状多価エステル基含有化合物(a)は、固体状チタン触媒成分(I)を調製する過程で形成されてもよい。たとえば、固体状チタン触媒成分(I)を調製する際に、触媒成分(a)に対応する無水カルボン酸やカルボン酸ジハライドと、対応するポリオールとが実質的に接触する工程を設けることで、環状多価エステル基含有化合物(a)を固体状チタン触媒成分中に含有させることもできる。

- [0057] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、分子量分布の広い重合体を得られる。この理由は現時点で不明であるが、下記のような原因が推定される。
- [0058] 環状炭化水素構造は、イス型、舟型など多彩な立体構造を形成することが知られている。更に、環状構造に置換基を有すると、取りうる立体構造のバリエーションは更に増大する。また、複数のエステル基(OCOR¹基)を繋ぐC^a-C^a結合およびC^a-C^b結合が単結合であれば、取りうる立体構造のバリエーションが広がる。この多彩な立体構造を取りうることで、固体状チタン触媒成分(I)上に多彩な活性種を形成することに繋がる。その結果、固体状チタン触媒成分(I)を用いてオレフィンの重合を行うと、多様な分子量のオレフィン重合体を一度に製造することができる、即ち分子量分布の広いオレフィン重合体を製造することができる。
- [0059] 本発明の固体状チタン触媒成分(I)の調製には、上記の環状多価エステル基含有化合物(a)の他、マグネシウム化合物およびチタン化合物が用いられる。
- [0060] ＜マグネシウム化合物＞
このようなマグネシウム化合物としては、具体的には、
塩化マグネシウム、臭化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；
メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、フェノキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；
エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、2-エチルヘキシキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；
フェノキシマグネシウムなどのアリーロキシマグネシウム；
ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩
などの公知のマグネシウム化合物を挙げることができる。
- [0061] これらのマグネシウム化合物は単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。またこれらのマグネシウム化合物は、他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。
- [0062] これらの中ではハロゲンを含有するマグネシウム化合物が好ましく、ハロゲン化マグネシウム、特に塩化マグネシウムが好ましく用いられる。他に、エトキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウムも好ましく用いられる。また、該マグネシウム化合物は、

他の物質から誘導されたもの、たとえばグリニャール試薬のような有機マグネシウム化合物とハロゲン化チタンやハロゲン化珪素、ハロゲン化アルコールなどを接触させて得られるものであってもよい。

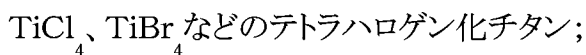
[0063] ＜チタン化合物＞

チタン化合物としては、たとえば一般式；

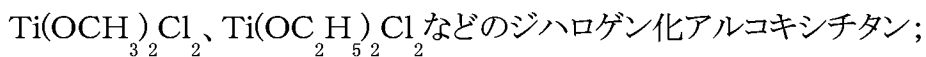


(Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、gは $0 \leq g \leq 4$ である。)

で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。より具体的には、



$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{isoC}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン；



$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化アルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-2\text{-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタン

などを挙げることができる。

[0064] これらの中で好ましいものは、テトラハロゲン化チタンであり、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] 上記の様なマグネシウム化合物およびチタン化合物としては、たとえば前記特許文献1、特許文献2などに詳細に記載されている化合物も挙げることができる。

[0066] 本発明で用いられる固体状チタン触媒成分(I)の調製には、環状多価エステル基含有化合物(a)を使用する他は、公知の方法を制限無く使用することができる。具体的な好ましい方法としては、たとえば下記(P-1)～(P-4)の方法を挙げることができる。

[0067] (P-1) マグネシウム化合物および触媒成分(b)からなる固体状付加物と、環状多価エステル基含有化合物(a)と、液状状態のチタン化合物とを、不活性炭化水素溶媒共存下、懸濁状態で接触させる方法。

- [0068] (P-2) マグネシウム化合物および触媒成分(b)からなる固体状付加物と、環状多価エステル基含有化合物(a)と、液状状態のチタン化合物とを、複数回に分けて接触させる方法。
- [0069] (P-3) マグネシウム化合物および触媒成分(b)からなる固体状付加物と、環状多価エステル基含有化合物(a)と、液状状態のチタン化合物とを、不活性炭化水素溶媒共存下、懸濁状態で接触させ、且つ複数回に分けて接触させる方法。
- [0070] (P-4) マグネシウム化合物および触媒成分(b)からなる液状状態のマグネシウム化合物と、液状状態のチタン化合物と、環状多価エステル基含有化合物(a)とを接触させる方法。
- [0071] 好ましい反応温度は、 -30°C ~ 150°C 、より好ましくは -25°C ~ 130°C 、更に好ましくは -25 ~ 120°C の範囲である。
- [0072] また上記の固体状チタン触媒成分の製造には、必要に応じて公知の媒体の存在下に行うことも出来る。上記の媒体としては、やや極性を有するトルエンなどの芳香族炭化水素やヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサンなどの公知の脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素化合物が挙げられるが、これらの中では脂肪族炭化水素が好ましい例として挙げられる。
- [0073] 上記の範囲で反応を行うと、広い分子量分布の重合体を得られる効果と、活性や得られる重合体の立体規則性をより高いレベルで両立することが出来る。
- [0074] (触媒成分(b))
上記の固体状付加物や液状状態のマグネシウム化合物の形成に用いられる触媒成分(b)としては、室温~ 300°C 程度の温度範囲で上記のマグネシウム化合物を可溶化できる公知の化合物が好ましく、たとえばアルコール、アルデヒド、アミン、カルボン酸およびこれらの混合物などが好ましい。これらの化合物としては、たとえば前記特許文献1や特許文献2に詳細に記載されている化合物を挙げることができる。
- [0075] 上記のマグネシウム化合物可溶化能を有するアルコールとして、より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、イソブタノール、エチレングリコール、2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノールのような脂肪族アルコール；

シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールのような脂環族アルコール；
ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコールなどの芳香族アルコール；
n-ブチルセルソルブなどのアルコキシ基を有する脂肪族アルコール
などを挙げることができる。

- [0076] カルボン酸としては、カプリル酸、2-エチルヘキサノイック酸などの炭素数7以上の有機カルボン酸類を挙げることができる。アルデヒドとしては、カプリックアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒドなどの炭素数7以上のアルデヒド類を挙げることができる。
- [0077] アミンとしては、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、ラウリルアミン、2-エチルヘキシルアミンなどの炭素数6以上のアミン類を挙げることができる。
- [0078] 上記の触媒成分(b)としては、上記のアルコール類が好ましく、特にエタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、デカノールなどが好ましい。
- [0079] 上記の固体状付加物や液状状態のマグネシウム化合物を調製する際のマグネシウム化合物および触媒成分(b)の使用量については、その種類、接触条件などによっても異なるが、マグネシウム化合物は、該触媒成分(b)の単位容積あたり、0.1~20モル/リットル、好ましくは、0.5~5モル/リットルの量で用いられる。また、必要に応じて上記固体状付加物に対して不活性な媒体を併用することもできる。上記の媒体としては、ヘプタン、オクタン、デカンなどの公知の炭化水素化合物が好ましい例として挙げられる。
- [0080] 得られる固体状付加物や液状状態のマグネシウム化合物のマグネシウムと触媒成分(b)との組成比は、用いる化合物の種類によって異なるので一概には規定できないが、マグネシウム化合物中のマグネシウム1モルに対して、触媒成分(b)は、好ましくは2.0モル以上、より好ましくは2.2モル以上、さらに好ましくは2.6モル以上、特に好ましくは2.7モル以上、5モル以下の範囲である。
- [0081] ＜芳香族カルボン酸エステルおよび／または複数の炭素原子を介して2個以上のエーテル結合を有する化合物＞

本発明の固体状チタン触媒成分(I)は、さらに、芳香族カルボン酸エステルおよび／または複数の炭素原子を介して2個以上のエーテル結合を有する化合物(以下「

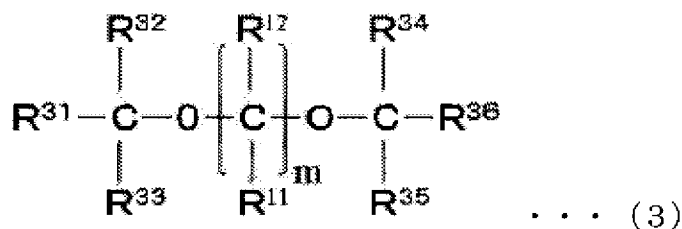
触媒成分(c)」ともいう。)を含んでいてもよい。本発明の固体状チタン触媒成分(I)が触媒成分(c)を含んでいると活性や立体規則性を高めたり、分子量分布をより広げることができる場合がある。

[0082] この触媒成分(c)としては、従来オレフィン重合用触媒に好ましく用いられている公知の芳香族カルボン酸エステルやポリエーテル化合物、たとえば上記特許文献2や特開2001-354714号公報などに記載された化合物を制限無く用いることができる。

[0083] この芳香族カルボン酸エステルとしては、具体的には安息香酸エステルやトルイル酸エステルなどの芳香族カルボン酸モノエステルの他、フタル酸エステル類等の芳香族多価カルボン酸エステルが挙げられる。これらの中でも芳香族多価カルボン酸エステルが好ましく、フタル酸エステル類がより好ましい。このフタル酸エステル類としては、フタル酸エチル、フタル酸n-ブチル、フタル酸イソブチル、フタル酸ヘキシル、フタル酸ヘプチル等のフタル酸アルキルエステルが好ましく、フタル酸ジイソブチルが特に好ましい。

[0084] また前記ポリエーテル化合物としては、より具体的には以下の式(3)で表わされる化合物が挙げられる。

[0085] [化5]



[0086] なお、上記式(3)において、mは $1 \leq m \leq 10$ の整数、より好ましくは $3 \leq m \leq 10$ の整数であり、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{36}$ は、それぞれ独立に、水素原子、あるいは炭素、水素、酸素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基である。

[0087] mが2以上である場合、複数個存在する R^{11} および R^{12} は、それぞれ同じであっても異なってもよい。任意の $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{36}$ 、好ましくは R^{11} および R^{12} は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよい。

[0088] この様な化合物の一部の具体例としては、

- 2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン
等の1置換ジアルコキシプロパン類、
2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、
2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、
2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシプロパン、
2,2-ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン
等の2置換ジアルコキシプロパン類、
2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、
2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、
2,3-ジイソプロピル-1,4-ジエトキシブタン
2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシペンタン、
2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシヘキサン、
2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシペンタン、
2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシペンタン、
2,4-ジイソアミル-1,5-ジメトキシペンタン
等のジアルコキシアルカン類、
2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシプロパン、
2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン
等のトリアルコキシアルカン類、
2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシ-4-シクロヘキセニル、
2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシ-4-シクロヘキセニル、
2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシ-4-シクロヘキセニル、
2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシ-4-シクロヘキセニル、
2-イソブチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシ-4-シクロヘキセニル、
2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシ-4-シクロヘキセニル、
2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシ-4-シクロヘキセニル、
2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシ-4-シクロヘキセニル
等のジアルコキシシクロアルカン
等を例示することができる。

- [0089] これらのうち、1,3-ジエーテル類が好ましく、特に、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパンが好ましい。
- [0090] これらの化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0091] 上記の様な環状多価エステル基含有化合物(a)、触媒成分(b)、触媒成分(c)は、当該業者では電子供与体と呼ばれる成分に属すると考えても差し支えない。上記の電子供与体成分は、触媒の高い活性を維持したまま、得られる重合体の立体規則性を高める効果や、得られる共重合体の組成分布を制御する効果や、触媒粒子の粒形や粒径を制御する凝集剤効果などを示すことが知られている。
- [0092] 本発明の環状多価エステル基含有化合物(a)は、電子供与体によってさらに分子量分布を制御できる効果があることをも示していると考えられる。
- [0093] 本発明で用いられる固体状チタン触媒成分(I)において、ハロゲン/チタン(原子比)(すなわち、ハロゲン原子のモル数/チタン原子のモル数)は、2~100、好ましく

は4～90であることが望ましく、

環状多価エステル基含有化合物(a)／チタン(モル比)(すなわち、環状多価エステル基含有化合物(a)のモル数／チタン原子のモル数)は、0.01～100、好ましくは0.2～10であることが望ましく、

触媒成分(b)や触媒成分(c)は、触媒成分(b)／チタン原子(モル比)は0～100、好ましくは0～10であることが望ましく、触媒成分(c)／チタン原子(モル比)は0～100、好ましくは0～10であることが望ましい。

[0094] マグネシウム／チタン(原子比)(すなわち、マグネシウム原子のモル数／チタン原子のモル数)は、2～100、好ましくは4～50であることが望ましい。

[0095] また、前述した環状多価エステル基含有化合物(a)以外に含まれても良い成分、たとえば触媒成分(b)、触媒成分(c)の含有量は、好ましくは環状多価エステル基含有化合物(a)100重量%に対して20重量%以下であり、より好ましくは10重量%以下である。

[0096] 固体状チタン触媒成分(I)のより詳細な調製条件として、環状多価エステル基含有化合物(a)を使用する以外は、たとえばEP585869A1(欧州特許出願公開第0585869号明細書)や前記特許文献2等に記載の条件を好ましく用いることができる。

[0097] 〔オレフィン重合用触媒〕

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

上記の本発明に係る固体状チタン触媒成分(I)と、

周期表の第1族、第2族および第13族から選ばれる金属元素を含む有機金属化合物触媒成分(II)と

を含むことを特徴としている。

[0098] ＜有機金属化合物触媒成分(II)＞

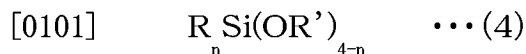
前記有機金属化合物触媒成分(II)としては、第13族金属を含む化合物、たとえば、有機アルミニウム化合物、第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、第2族金属の有機金属化合物などを用いることができる。これらの中でも有機アルミニウム化合物が好ましい。

[0099] 有機金属化合物触媒成分(II)としては具体的には、前記EP585869A1等の公知の

文献に記載された有機金属化合物触媒成分を好ましい例として挙げる事ができる。

[0100] ＜触媒成分(III)＞

また、本発明のオレフィン重合用触媒は、上記の有機金属化合物触媒成分(II)と共に、必要に応じて既述の触媒成分(III)を含んでいてもよい。触媒成分(III)として好ましくは、有機ケイ素化合物が挙げられる。この有機ケイ素化合物としては、たとえば下記一般式(4)で表される化合物を例示できる。



(式中、RおよびR'は炭化水素基であり、nは $0 < n < 4$ の整数である。)

上記のような一般式(4)で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、ジイソプロピ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-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、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、トリシクロペンチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなどが用いられる。

[0102] このうちビニルトリエトキシシラン、ジフェニ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、シクロヘキシルメ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が好ましく用いられる。

また、国際公開第2004/016662号パンフレットに記載されている下記式(5)で表されるシラン化合物も前記有機ケイ素化合物の好ましい例である。



式(5)中、R^aは、炭素数1~6の炭化水素基であり、R^aとしては、炭素数1~6の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられ、特に好ましくは炭素数2~6の炭化水素基が挙げられる。具体例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、is-o-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、is-

o-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの中でもエチル基が特に好ましい。

[0103] 式(5)中、R^bは、炭素数1~12の炭化水素基または水素であり、R^bとしては、炭素数1~12の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基または水素などが挙げられる。具体例としては水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等が挙げられ、これらの中でもエチル基が特に好ましい。

[0104] 式(5)中、R^cは、炭素数1~12の炭化水素基であり、R^cとしては、炭素数1~12の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基または水素などが挙げられる。具体例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等が挙げられ、これらの中でもエチル基が特に好ましい。

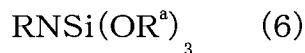
[0105] 上記式(5)で表される化合物の具体例としては、

ジメチルアミノトリエトキシシラン、
ジエチルアミノトリエトキシシラン、
ジエチルアミノトリメトキシシラン、
ジエチルアミノトリエトキシシラン、
ジエチルアミノトリn-プロポキシシラン、
ジn-プロピルアミノトリエトキシシラン、
メチルn-プロピルアミノトリエトキシシラン、
t-ブチルアミノトリエトキシシラン、
エチルn-プロピルアミノトリエトキシシラン、
エチルiso-プロピルアミノトリエトキシシラン、
メチルエチルアミノトリエトキシシラン

が挙げられる。

[0106] また、前記有機ケイ素化合物の他の例としては、下記式(6)で表される化合物が挙

げられる。



式(6)中、RNは、環状アミノ基であり、この環状アミノ基として、例えば、パーヒドロキノリノ基、パーヒドロイソキノリノ基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリノ基、オクタメチレンイミノ基等が挙げられる。上記式(6)で表される化合物として具体的には、

(パーヒドロキノリノ)トリエトキシシラン、
 (パーヒドロイソキノリノ)トリエトキシシラン、
 (1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ)トリエトキシシラン、
 (1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリノ)トリエトキシシラン、
 オクタメチレンイミノトリエトキシシラン

等が挙げられる。

[0107] これらの有機ケイ素化合物は、2種以上組み合わせて用いることもできる。

[0108] また、触媒成分(III)として他に有用な化合物としては、前記芳香族カルボン酸エステルおよび/または複数の炭素原子を介して2個以上のエーテル結合を有する化合物(前記触媒成分(c))の例として記載したポリエーテル化合物も好ましい例として挙げられる。

[0109] これらのポリエーテル化合物の中でも、1,3-ジエーテル類が好ましく、特に、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)1,3-ジメトキシプロパンが好ましい。

[0110] これらの化合物は、単独で用いることも、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

[0111] なお、本発明のオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも必要に応じてオレフィン重合に有用な他の成分を含んでもよい。この他の成分としては、たとえば、シリカなどの担体、帯電防止剤等、粒子凝集剤、保存安定剤などが挙げられる。

。

[0112] 〔オレフィンの重合方法〕

本発明に係るオレフィン重合方法は、本発明のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン重合を行うことを特徴としている。本発明において、「重合」には、ホモ重合の他、ランダム共重合、ブロック共重合などの共重合の意味が含まれることがある。

[0113] 本発明のオレフィン重合方法では、本発明のオレフィン重合用触媒の存在下に α -オレフィンを予備重合(prepolymerization)させて得られる予備重合触媒の存在下で、本重合(polymerization)を行うことも可能である。この予備重合は、オレフィン重合用触媒1g当り0.1~1000g好ましくは0.3~500g、特に好ましくは1~200gの量で α -オレフィンを予備重合させることにより行われる。

[0114] 予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。

[0115] 予備重合における前記固体状チタン触媒成分(I)の濃度は、液状媒体1リットル当り、チタン原子換算で、通常約0.001~200ミリモル、好ましくは約0.01~50ミリモル、特に好ましくは0.1~20ミリモルの範囲とすることが望ましい。

[0116] 予備重合における前記有機金属化合物触媒成分(II)の量は、固体状チタン触媒成分(I)1g当り0.1~1000g、好ましくは0.3~500gの重合体が生成するような量であればよく、固体状チタン触媒成分(I)中のチタン原子1モル当り、通常約0.1~300モル、好ましくは約0.5~100モル、特に好ましくは1~50モルの量であることが望ましい。

[0117] 予備重合では、必要に応じて前記触媒成分(III)等を用いることもでき、この際これらの成分は、前記固体状チタン触媒成分(I)中のチタン原子1モル当り、0.1~50モル、好ましくは0.5~30モル、さらに好ましくは1~10モルの量で用いられる。

[0118] 予備重合は、不活性炭化水素媒体にオレフィンおよび上記の触媒成分を加え、温和な条件下に行うことができる。

[0119] この場合、用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、

プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；

シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン、4-シクロヘプタン、メチル4-シクロヘプタンな

どの脂環族炭化水素；

ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；

エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、

あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

[0120] これらの不活性炭化水素媒体のうちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。このように、不活性炭化水素媒体を用いる場合、予備重合はバッチ式で行うことが好ましい。

[0121] 一方、オレフィン自体を溶媒として予備重合を行うこともできるし、また実質的に溶媒のない状態で予備重合することもできる。この場合には、予備重合を連続的に行うのが好ましい。

[0122] 予備重合で使用されるオレフィン、後述する本重合で使用されるオレフィンと同一であっても、異なってもよく、具体的には、プロピレンであることが好ましい。

[0123] 予備重合の際の温度は、通常約 $-20\sim+100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約 $-20\sim+80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0\sim+40^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。

[0124] 次に、前記の予備重合を経由した後に、あるいは予備重合を経由することなく実施される本重合(polymerization)について説明する。

[0125] 本重合(polymerization)において使用することができる(すなわち、重合される)オレフィンとしては、炭素原子数が $3\sim 20$ の α -オレフィン、たとえば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの直鎖状オレフィンや、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン等の分岐状オレフィンを挙げることができる。プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンが好ましい。また、剛性の高い樹脂において分子量分布の広い重合体のメリットが発現し易い観点から、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンが特に好ましい。

[0126] これらの α -オレフィンと共に、エチレンやスチレン、アリルベンゼン等の芳香族ビニル化合物；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン等の脂環族ビニル化合物を用いることもできる。更に、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、テトラシク

ロドデセン、イソプレン、ブタジエンなどのジエン類などの共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物をエチレン、 α -オレフィンとともに重合原料として用いることもできる。これらの化合物を1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。(以下、上記のエチレンあるいは「炭素原子数が3~20の α -オレフィン」と共に用いられるオレフィンを「他のオレフィン」ともいう。)

上記他のオレフィンの中では、エチレンや芳香族ビニル化合物が好ましい。また、オレフィンの総量100重量%のうち、少量、たとえば10重量%以下、好ましくは5重量%以下の量であれば、エチレン等の他のオレフィンが併用されてもよい。

[0127] 本発明では、予備重合および本重合は、バルク重合法、溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれにおいても実施できる。

[0128] 本重合がスラリー重合の反応形態を採る場合、反応溶媒としては、上述の予備重合時に用いられる不活性炭化水素を用いることもできるし、反応温度において液体であるオレフィンを用いることもできる。

[0129] 本発明の重合方法における本重合においては、前記固体状チタン触媒成分(I)は、重合容積1リットル当りチタン原子に換算して、通常は約0.0001~0.5ミリモル、好ましくは約0.005~0.1ミリモルの量で用いられる。また、前記有機金属化合物触媒成分(II)は、重合系中の予備重合触媒成分中のチタン原子1モルに対し、通常約1~2000モル、好ましくは約5~500モル、より好ましくは10~350モル、更に好ましくは30~350モル、特に好ましくは50~350モルとなるような量で用いられる。前記触媒成分(III)は、使用される場合であれば、前記有機金属化合物触媒成分(II)に対して、0.001~50モル、好ましくは0.01~30モル、特に好ましくは0.05~20モルの量で用いられる。

[0130] 本重合を水素の存在下に行えば、得られる重合体の分子量を調節することができ、マルチフローレートの大い重合体を得られる。

[0131] 本発明における本重合において、オレフィンの重合温度は、通常、約20~200℃、好ましくは約30~100℃、より好ましくは50~90℃である。圧力は、通常、常圧~100kgf/cm²(9.8MPa)、好ましくは約2~50kgf/cm²(0.20~4.9MPa)に設定される。本発明の重合方法においては、重合を、回分式、半連続式、連続式の何れの方

法においても行うことができる。さらに重合を、反応条件を変えて二段以上に分けて行うこともできる。このような多段重合を行えば、オレフィン重合体の分子量分布を更に広げることが可能である。

[0132] このようにして得られたオレフィンの重合体は、単独重合体、ランダム共重合体およびブロック共重合体などのいずれであってもよい。

[0133] 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合、特にプロピレンの重合を行うと、デカン不溶成分含有率が70%以上、好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上である立体規則性の高いプロピレン系重合体を得られる。

[0134] さらに本発明のオレフィン重合方法によれば、多段重合を行わなくても、少ない段数の重合、例えば単段重合でも、分子量分布の広いポリオレフィン、特にポリプロピレンを得ることができる。本発明のオレフィン重合方法においては、特に、メルトフローレート(MFR)が同等である従来のオレフィン重合体よりも、分子量の高い成分の比率が従来に比して高く、かつ(特にベータ成分と呼ばれる)分子量の低い成分の比率が低いオレフィン重合体を得られる場合が多いことが特徴である。この特徴は、後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定により確認することができ、 M_w/M_n 値および M_z/M_w 値の両方が高い重合体を得ることができる。

[0135] 従来のマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含む固体状チタン触媒成分を用いて得られるポリプロピレンは、たとえばMFRが1~10g/10分の領域では、GPC測定で求められる分子量分布の指標である M_w/M_n 値が5以下、 M_z/M_w 値は4未満となることが一般的であったが、本発明のオレフィン重合方法を用いると、上記の同様の重合条件で M_w/M_n 値が6~30、好ましくは7~20のオレフィン重合体を得ることができる。また好ましくは M_z/M_w 値が4~15、より好ましくは4.5~10のオレフィン重合体を得ることができる。特に、本発明のオレフィンの重合方法によれば、 M_z/M_w 値の高い重合体を得られることが多い。

[0136] M_w/M_n 値が高いポリプロピレンは、成形性や剛性に優れることが当該業者では常識とされている。一方、 M_z/M_w 値が高いことは、分子量の高い成分の含有比率が高いことを表しており、得られるポリプロピレンの溶融張力が高く、成形性に優れる可能性が高いことが予想される。

[0137] 本発明のオレフィンの重合方法を用いれば、多段重合を行わなくても分子量分布の広い重合体を得ることができるので、重合体製造装置をよりシンプルにする事ができる可能性がある。また、従来の多段重合法に適用すると、より溶融張力や成形性に優れた重合体を得ることができることが予想される。

[0138] 分子量分布の広い重合体を得る他の方法としては、分子量の異なる重合体を溶解混合や、溶融混練する方法もあるが、これらの方法により得られる重合体は、作業が比較的煩雑な割には、溶融張力や成形性の向上が充分でない場合がある。これは分子量の異なる重合体は基本的に混ざり難い為と推定されている。一方、本発明のオレフィンの重合方法で得られる重合体は、触媒レベル、即ちナノレベルで、極めて広い範囲の分子量の異なる重合体が混合しているので、溶融張力が高く、成形性に優れていることが予想される。

[0139] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0140] 以下の実施例において、プロピレン重合体の嵩比重、メルトフローレート、デカン可溶(不溶)成分量、分子量分布は下記の方法によって測定した。

[0141] (1)嵩比重:

JIS K-6721に従って測定した。

[0142] (2)メルトフローレート(MFR):

ASTM D1238Eに準拠し、測定温度はプロピレン重合体の場合、230℃、4-メチル1-ペンテン重合体の場合260℃とした。

[0143] (3)デカン可溶(不溶)成分量:

ガラス製の測定容器にプロピレン重合体約3グラム(10⁻⁴グラムの単位まで測定した。また、この重量を、下式においてb(グラム)と表した。)、デカン500ml、およびデカンに可溶な耐熱安定剤を少量装入し、窒素雰囲気下、スターラーで攪拌しながら2時間で150℃に昇温してプロピレン重合体を溶解させ、150℃で2時間保持した後、8時間掛けて23℃まで徐冷した。得られたプロピレン重合体の析出物を含む液を、磐田ガラス社製25G-4規格のガラスフィルターにて減圧濾過した。濾液の100mlを採取し、これを減圧乾燥してデカン可溶成分の一部を得、この重量を10⁻⁴グラムの単

位まで測定した(この重量を、下式においてa(グラム)と表した。)この操作の後、デカン可溶成分量を下記式によって決定した。

$$[0144] \quad \text{デカン可溶成分含有率} = 100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$$

$$\text{デカン不溶成分含有率} = 100 - 100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$$

(4)分子量分布:

液体クロマトグラフ：Waters製 ALC/GPC 150-C plus型(示唆屈折計検出器一体型)

カラム：東ソー株式会社製 GMH6-HT×2本およびGMH6-HTL×2本を直列接続した。

[0145] 移動相媒体：o-ジクロロベンゼン

流速：1.0ml/分

測定温度：140℃

検量線の作成方法：標準ポリスチレンサンプルを使用した

サンプル濃度：0.10%(w/w)

サンプル溶液量：500 μl

の条件で測定し、得られたクロマトグラムを公知の方法によって解析することでMw/Mn値およびMz/Mw値を算出した。1サンプル当たりの測定時間は60分であった。

[0146] 尚、本発明の環状多価エステル基含有化合物(a)に該当する化合物は、特に明記しない限りアヅマ株式会社合成品を用いた。またトランス体、シス体の異性体純度は何れも95%以上である。

実施例 1

[0147] (固体状チタン触媒成分(A)の調製)

内容積2リットルの高速攪拌装置(特殊機化工業製)を充分窒素置換した後、この装置に精製デカン700ml、市販塩化マグネシウム10g、エタノール24.2gおよび商品名レオドールSP-S20(花王(株)製ソルビタンジステアレート)3gを入れ、この懸濁液を攪拌しながら系を昇温し、懸濁液を120℃にて800rpmで30分攪拌した。次いでこの懸濁液を、沈殿物が生じないように高速攪拌しながら、内径5mmのテフロン(

登録商標)製チューブを用いて、予め -10°C に冷却された精製デカン1リットルを張り込んである2リットルのガラスフラスコ(攪拌機付)に移した。移液により生成した固体を濾過し、精製n-ヘプタンで充分洗浄することにより、塩化マグネシウム1モルに対してエタノールが2.8モル配位した固体状付加物を得た。

[0148] デカン30mlで懸濁状にした上記固体状付加物をマグネシウム原子に換算して46.2ミリモルを -20°C に保持した四塩化チタン200ml中に攪拌下、全量導入した。この混合液を5時間かけて 80°C に昇温し、 80°C に達したところで、3,6-ジメチルシクロヘキシル-1,2-ジベンゾエート(Me_2CH)を、固体状付加物のマグネシウム原子1モルに対して0.175モルの割合の量で添加し、40分間で 120°C まで昇温した。温度を 120°C で65分間攪拌しながら保持した。

[0149] 65分間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を200mlの四塩化チタンにて再懸濁させた後、昇温して 130°C に達したところで、15分間攪拌しながら保持した。15分間の反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、 100°C のデカンおよびヘプタンで洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

[0150] 以上の操作によって固体状チタン触媒成分(A)を得た。

(本重合)

内容積2リットルの重合器に、室温で500gのプロピレンおよび水素1NLを加えた後、トリエチルアルミニウム0.5ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.1ミリモル、および固体状チタン触媒成分(A)をチタン原子換算で0.004ミリモルを加え、室温で15分間保持した後、速やかに重合器内を 70°C まで昇温した。 70°C で1時間重合した後、少量のメタノールにて反応停止し、プロピレンをパージした。更に得られた重合体粒子を 80°C で一晩、減圧乾燥した。

[0151] 活性、MFR、デカン不溶分量、嵩比重、分子量分布(M_w/M_n 、 M_z/M_w)を表1に示した。

実施例 2

[0152] (固体状チタン触媒成分(B)の調製)

3,6-ジメチルシクロヘキシル-1,2-ジベンゾエートの代わりにシクロヘキシル

-1, 2-ジベンゾエート(CH)を用いた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(B)を得た。

[0153] (本重合)

固体状チタン触媒成分(A)の代わりに固体状チタン触媒成分(B)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 3

[0154] (本重合)

水素を7.5L用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

実施例 4

[0155] (本重合)

水素を7.5L用いた以外は実施例2と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

[比較例1]

(固体状チタン触媒成分(C)の合成)

3, 6-ジメチルシクロヘキシル-1, 2-ジベンゾエートの代わりにフタル酸ジイソブチル(DIPB) (和光純薬工業(株)製試薬特級)をマグネシウム原子1モルに対して0.15モル用い、120°Cでの反応を90分、130°Cでの反応を45分とした以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分(C)を得た。

(本重合)

固体状チタン触媒成分(A)の代わりに固体状チタン触媒成分(C)を用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

[0156] [表1]

	活性 / g/g-Cat	水素 / L	MFR/ g/10分	C10 insol. / wt%	BD / g/ml	Mw/Mn	Mz/Mw
実施例1	38,700	1	4.5	96.0	0.45	9.6	3.6
実施例2	17,800	1	8.8	92.4	0.43	11.2	4.2
実施例3	44,500	7.5	195	95.8	0.42	14.4	3.8
実施例4	19,400	7.5	220	93.9	0.42	13.7	4.2
比較例1	22,100	1	5.0	98.5	0.49	4.3	3.0
比較例2	21,800	7.5	92	98.1	0.50	—	—

C10 insol. : デカン不溶成分量

BD : 嵩比重

[0157] [比較例2]

(本重合)

水素を7.5L用いた以外は比較例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示した。

[0158] 上記の様に、本発明の固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合用触媒を用いると、従来使用されていた比較例の固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合触媒に比して分子量分布の広いオレフィン重合体が得られることがわかる。このようなオレフィン重合体は、最近、例えば自動車用の射出成形用途に求められている高熔融流動性の樹脂を得る上でも有利である。

[0159] 上記の結果における水素使用量とMFRとの関係を図1に示した。水素使用量とMFRとの関係はそれぞれの対数をとるとグラフ上で良い直線性を示すことが当業者には知られている。より分子量分布を広げる目的で多段重合を行う場合、このグラフでの傾きが急な触媒ほど、少ない水素使用量の違いで分子量を大きく変化させる事が出来ることを示している。つまり、分子量分布を広げるのに有利である。

[0160] 環状骨格中に置換基を有する3,6-ジメチルシクロヘキシル-1,2-ジベンゾエート(Me₂CH、実線)を含む固体状チタン触媒成分を用いると、置換基のないシクロヘキシル-1,2-ジベンゾエート(CH、破線)を含む固体状チタン触媒成分を用いた場合に比して、水素使用量とMFRとの関係を示すグラフの傾きが急であるので、特に多段重合において更に分子量分布を広げるのに有利であることが分かる。また、活性や立体規則性も高い結果が得られている面でもより好ましい。

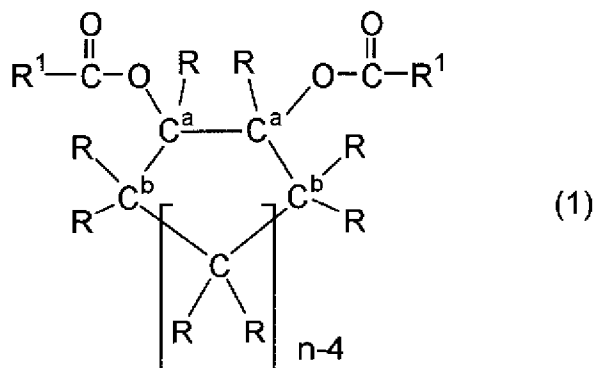
[0161] 上記の通り、本発明の固体状チタン触媒成分を用いると、分子量分布が極めて広

いオレフィン重合体を得ることが可能である。特に環状多価エステル基含有化合物の環状部位に置換基を有するものを含む固体状チタン触媒成分を用いると、広い分子量分布はそのままに、極めて高い活性で、より立体規則性の高いオレフィン重合体を得ることが可能であり、多段重合法を併用した場合により分子量分布の広いオレフィン重合体を得るのに有利である。

請求の範囲

- [1] チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下記式(1)で特定される環状多価エステル基含有化合物(a)を含むことを特徴とする固体状チタン触媒成分(I)；

[化1]



[式(1)において、nは5～10の整数である。

C^a-C^a および C^a-C^b はC-Cである。

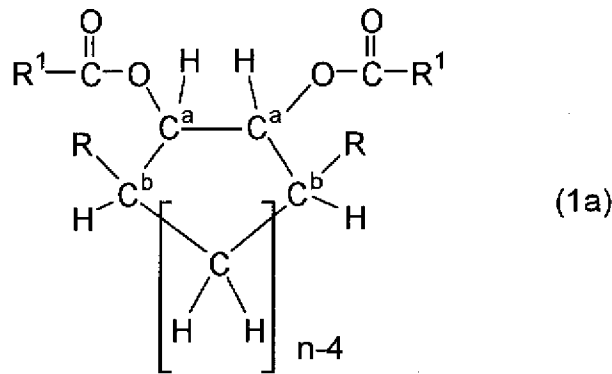
複数個ある R^1 はそれぞれ独立に炭素数1～20の1価の炭化水素基である。

複数個あるRは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、ハロゲ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、互いに結合して環を形成していてもよい。

Rが互いに結合して形成される環の骨格中には二重結合が含まれていてもよく、該環の骨格中に、 $OCOR^1$ が結合した C^a を2つ以上含む場合は、該環の骨格をなす炭素原子の数は5～10である。]

- [2] 前記式(1)において、 C^b に直接結合する複数のRのうち、少なくとも1つは水素原子以外の基である、請求項1に記載の固体状触媒成分(I)。
- [3] 前記式(1)において、前記環状骨格中の炭素原子間結合のすべてが単結合であることを特徴とする請求項1に記載の固体状チタン触媒成分(I)。
- [4] 前記式(1)において、前記環状骨格が6個の炭素原子からなることを特徴とする請求項1に記載の固体状チタン触媒成分(I)。
- [5] 前記環状多価エステル基含有化合物(a)が下記式(1a)で表わされることを特徴とする請求項1に記載の固体状チタン触媒成分(I)；

[化2]



[式(1a)において、 n は5～10の整数である。

C^a-C^a および C^a-C^b はC-Cである。

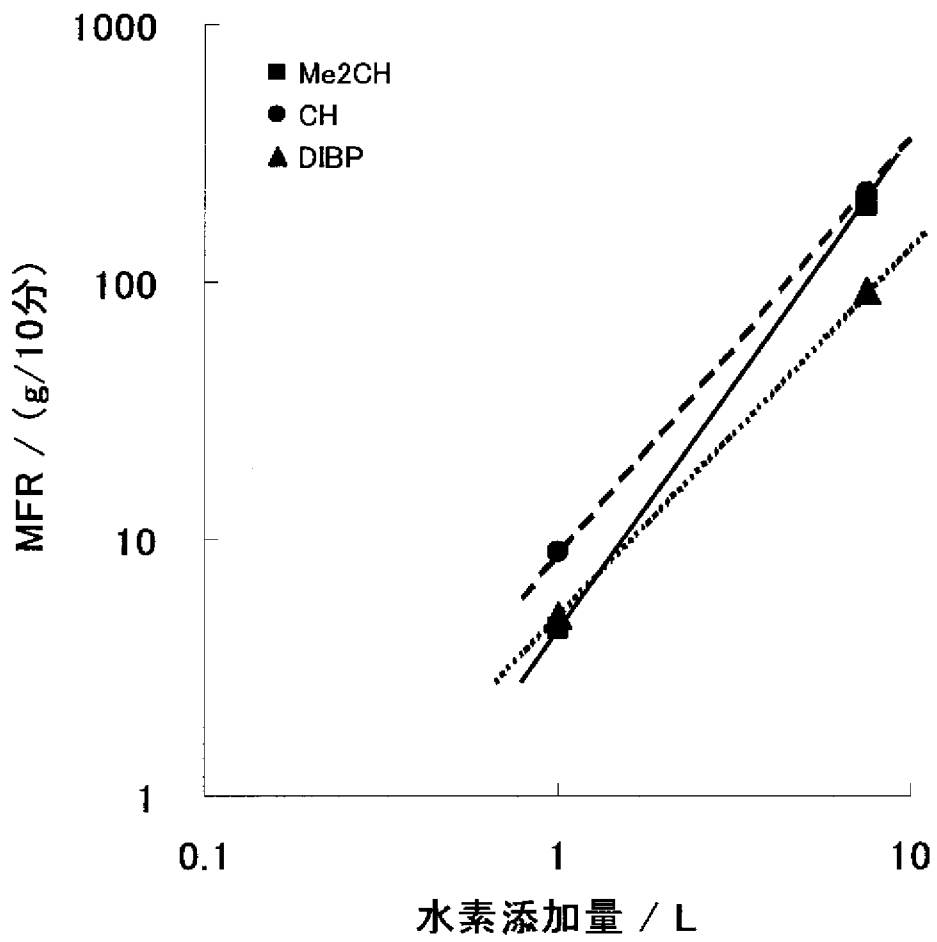
複数個ある R^1 は、それぞれ独立に炭素数1～20の1価の炭化水素基である。

複数個ある R は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、ハロゲ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、互いに結合して環を形成していてもよい。

R が互いに結合して形成される環の骨格中には二重結合が含まれていてもよく、該環の骨格中に2つの C^a を含む場合は、該環の骨格をなす炭素原子の数は5～10である。]

- [6] 請求項1に記載の固体状チタン触媒成分(I)と、
 周期表の第1族、第2族および第13族から選ばれる金属元素を含む有機金属化合物触媒成分(II)と
 を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。
- [7] さらに、電子供与体(III)を含むことを特徴とする請求項5に記載のオレフィン重合用触媒。
- [8] 請求項5または6に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンの重合を行うことを特徴とするオレフィン重合方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F4/654(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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-517746 A (China Petroleum & Chemical Corp.), 16 June, 2005 (16.06.05), Claims 1 to 34; Par. No. [0007] & WO 2003/068828 A1 & US 2005/239636 A1 & EP 1472293 A1	1, 3-8
A	JP 2005-531675 A (Basell Poliolefine Italia S.p.A.), 20 October, 2005 (20.10.05), Full text & WO 2004/005359 A1 & US 2005/14631 A1	1-8
A	JP 8-157521 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 18 June, 1996 (18.06.96), Full text (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
24 July, 2007 (24.07.07)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2007 (07.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063972

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 6-122716 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 06 May, 1994 (06.05.94), Full text (Family: none)	1-8

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, 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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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) CAplus(STN), REGISTRY(STN)		
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 請求の範囲の番号
X	JP 2005-517746 A (チャイナ ペトロレウム アンド ケミカル コーポレーション) 2005.06.16, 請求項 1-34, 【0007】 & WO 2003/068828 A1 & US 2005/239636 A1 & EP 1472293 A1	1, 3-8
A	JP 2005-531675 A (バセル ポリオレフィン イタリア エス. ピー. エー) 2005.10.20, 全文 & WO 2004/005359 A1 & US 2005/14631 A1	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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		
国際調査を完了した日 24.07.2007	国際調査報告の発送日 07.08.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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 3556

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 請求の範囲の番号
A	JP 8-157521 A (昭和電工株式会社) 1996. 06. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-122716 A (出光石油化学株式会社) 1994. 05. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-8