

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年2月15日 (15.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/018280 A1

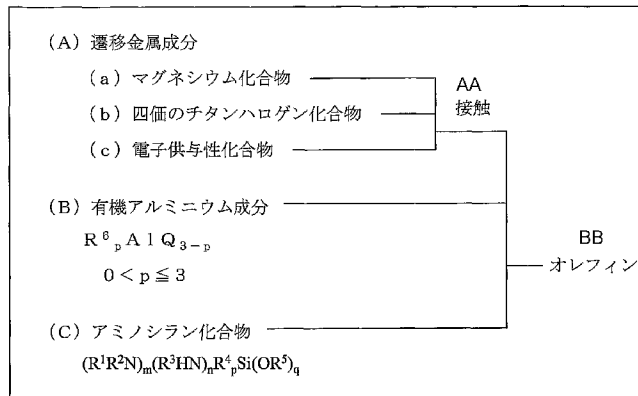
- (51) 国際特許分類:
C08F 4/654 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/315895
- (22) 国際出願日: 2006年8月4日 (04.08.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-229418 2005年8月8日 (08.08.2005) JP
特願2005-229420 2005年8月8日 (08.08.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦キャタリスト株式会社 (TOHO CATALYST CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9380042 富山県黒部市天神新8番地 Toyama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢野 武文 (YANO,

- Takefumi) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦キャタリスト株式会社内 Kanagawa (JP). 保坂 元基 (HOSAKA, Motoki) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦キャタリスト株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 真樹 (SATO, Maki) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦キャタリスト株式会社内 Kanagawa (JP). 木村 公平 (KIMURA, Kohei) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦キャタリスト株式会社内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST COMPONENT AND CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER USING THOSE

(54) 発明の名称: オレフィン類重合用触媒成分および触媒並びにこれを用いたオレフィン類重合体の製造方法



- (A)...TRANSITION METAL COMPONENT
- (a)...MAGNESIUM COMPOUND
- (b)...TETRAVALENT TITANIUM HALIDE COMPOUND
- (c)...ELECTRON-DONATING COMPOUND
- AA...CONTACT
- (B)...ORGANIC ALUMINUM COMPONENT
- BB...OLEFIN
- (C)...AMINOSILANE COMPOUND

(57) Abstract: A polymer exhibiting high catalytic activity, good hydrogen response and high three-dimensional regularity can be obtained with high yield by polymerizing an olefin in the presence of a catalyst for olefin polymerization which is composed of a solid catalyst component (A) containing magnesium, titanium, a halogen and an electron-donating compound, an organic aluminum compound (B) represented by the following general formula: $R^6_p A l Q_{3-p}$, and an aminosilane compound (C) represented by the following general formula: $(R^1 R^2 N)_m (R^3 H N)_n R^4_p Si (OR^5)_q$.

(57) 要約: (A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与性化合物を含有する固体触媒成分、(B) 一般式 $R^6_p A l Q_{3-p}$ で表される有機アルミニウム化合物、および (

[続葉有]

WO 2007/018280 A1



LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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。

C) $(R^1R^2N)_m(R^3HN)_nR^4_pSi(OR^5)_q$ で表わされるアミノシラン化合物、から形成されるオレフィン類重合用触媒の存在下、オレフィン類の重合を行えば、高い触媒活性を示し、水素レスポンスが良好で、且つ高い立体規則性の重合体を収率よく得ることができる。

明細書

オレフィン類重合用触媒成分および触媒
並びにこれを用いたオレフィン類重合体の製造方法

5 技術分野

本発明は、重合体の立体規則性及び収率を高度に維持でき、かつ水素が重合体のメルトフローレイトに影響する効果、いわゆる水素レスポンスが良好であるオレフィン類の重合用触媒成分および触媒、並びにそれを使用するオレフィン類の重合体の製造方法に関するものである。

10

背景技術

従来、プロピレンなどのオレフィン類の重合においては、マグネシウム、チタン、電子供与性化合物およびハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分が知られている。また該固体触媒成分、有機アルミニウム化合物および有機ケイ素化合物からなるオレフィン類重合用触媒の存在下に、オレフィン類を重合もしくは共重合させる方法が数多く提案されている。たとえば、特許文献1（特開昭57-63310号公報）ならびに特許文献2（特開昭57-63311号公報）においては、マグネシウム化合物、チタン化合物およびSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物との組み合わせからなる触媒を用いて、特に炭素数3以上のオレフィン類を重合させる方法が提案されている。しかしながら、これらの方法は、高立体規則性重合体を高収率で得るには、必ずしも十分に満足したものではなく、より一層の改善が望まれていた。

一方、特許文献3（特開昭63-3010号公報）においては、ジアルコキシマグネシウム、芳香族ジカルボン酸ジエステル、芳香族炭化水素化合物およびチタンハロゲン化合物を接触して得られた生成物を、粉末

状態で加熱処理することにより調製した固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物および有機ケイ素化合物よりなるプロピレン重合用触媒とプロピレンの重合方法が提案されている。

また、特許文献4（特開平1-315406号公報）においては、ジ
5 エトキシマグネシウムとアルキルベンゼンとで形成された懸濁液に、四塩化チタンを接触させ、次いでフタル酸クロライドを加えて反応させることによって固体生成物を得、該固体生成物を更にアルキルベンゼンの存在下で四塩化チタンと接触反応させることによって調製された固体触
10 プロピレン用触媒および該触媒の存在下でのプロピレンの重合方法が提案されている。

上記各従来技術は、その目的が生成重合体中に残留する塩素やチタンなど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共に、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
15 の持続性を高めることに注力したものであり、それぞれ成果を上げているが、このような目的の触媒改良も引き続き望まれている。

ところで、上記のような触媒を用いて得られるポリマーは、自動車あるいは家電製品などの成型品の他、容器やフィルム等種々の用途に利用されている。これらは、重合により生成したポリマーパウダーを溶融し、
20 ペレタイズした後に、各種の成型機により成型されるが、特に射出成型でかつ大型の成型品を製造する際に、溶融ポリマーの流動性（メルトフローレイトまたはMFR）が高いことが要求されることがあり、特に自動車材料向けの高機能性ブロック共重合体のコスト低減のために共重合
25 反応器内で、オレフィン系熱可塑性エラストマー（以下、「TPO」という。）生産に必要なだけの共重合体を生産し、製造後に新たに別途合成した共重合体を添加することなく直接重合反応器内でTPOを作り上

げる方法、すなわち、当業界でいう直重によるリアクターメイドTPOの生産においては、最終製品のメルトフローレイトを十分に大きく保ち、射出成型をし易くするため、ホモ重合段階でのメルトフローレイトは200以上の値を求められる場合があり、そのためポリマーのメルトフローレイトを上げるべく多くの研究がなされている。

メルトフローレイトは、ポリマーの分子量に大きく依存する。当業界においてはプロピレンの重合に際し、生成ポリマーの分子量調節剤として水素を添加することが一般に行われている。このとき低分子量のポリマーを製造する場合、即ち高メルトフローレイトのポリマーを製造するためには通常多くの水素を添加するが、バルク重合装置においては特に、リアクターの耐圧にはその安全性から限界があり、添加し得る水素量にも制限がある。また、気相重合においてもより多くの水素を添加するためには重合するモノマーの分圧をさげざるを得ず、この場合生産性が低下することになる。また水素を多量に使用することはコスト面での問題も生ずる。この問題を解決するために特許文献5（WO2004-16662号公報）では、 $Si(OR^1)_3(NR^2R^3)$ で表わされる化合物をオレフィン類の重合の触媒成分として用いることによって高メルトフローレイトのポリマーが製造されることが開示されており、それなりの効果を挙げている。

しかしながら、上述したような直重によるTPOの製造の問題を根本的に解決するには充分ではなく、さらなる改善が望まれていた。

（特許文献1）特開昭 57-63310号公報（特許請求の範囲）

（特許文献2）特開昭 57-63311号公報（特許請求の範囲）

（特許文献3）特開昭 63-3010号公報（特許請求の範囲）

（特許文献4）特開平 1-315406号公報（特許請求の範囲）

（特許文献5）WO2004-16662号公報（特許請求の範囲）

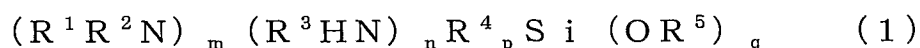
従って、本発明の目的は、ポリマーの立体規則性及び収率を高度に維持でき、かつ水素量のメルトフローレイトへの大きな効果、いわゆる水素レスポンスの良好なオレフィン類の重合用触媒成分および触媒並びにそれを使用するオレフィンの重合体の製造方法を提供することにある。

5

発明の開示

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、特定構造のアミノシラン化合物を有効成分として含有するオレフィン類重合用触媒、あるいはマグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物
10 を含有する固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、ならびに特定構造のアミノシラン化合物から形成される触媒が、従来の触媒よりオレフィン類の重合用触媒として好適であること、また当該アミノシラン化合物は、固体触媒成分の電子供与性化合物（内部ドナー）又は触媒の電子供与性化合物（外部ドナー）として用いることはこれまで知られていなかったことなどを見出し、本発明を完成するに至った。
15

すなわち、本発明は、下記一般式（1）；



（式中、mは0、1または2の整数、n、qは1～3の整数、pは0、1または2の整数、 $m+n+p+q=4$ 、mが0の場合、qは1、pは
20 $3-n$ であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1～20の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基およびその誘導体、ビニル基、アリル基、アラルキル基であり、ヘテロ原子を含有してもよく、同一または異なってもよく、 R^1 と R^2 は結合して環状を形成してもよく、 R^4 は炭素数1～20の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基およびその誘
25 導体、ビニル基、アリル基、アラルキル基であり、ヘテロ原子を含有してもよく、同一または異なってもよく、mが0、nが1、qが1の場合、

2つの R^4 は互いに結合して環状を形成してもよく、 R^5 は炭素数1～12の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基およびその誘導体、ビニル基、アリル基、アラルキル基であり、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。)で表されるオレフィン類重合用触媒成分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成分を含有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、(A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与性化合物を含有する固体触媒成分、(B) 下記一般式(2) ; R^6
 $p Al Q_{3-p}$ (2)

(式中、 R^6 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 $0 < p \leq 3$ の実数である。)で表される有機アルミニウム化合物、および(C)前記オレフィン類重合用触媒成分、から形成されるオレフィン類重合用触媒を提供するものである。

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うオレフィン類重合体の製造方法を提供するものである。

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である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のオレフィン類重合用触媒成分は、上記一般式(1)で表されるアミノシラン化合物である。また、本発明のオレフィン類重合用触媒は、上記一般式(1)で表されるアミノシラン化合物を有効成分として含有する。すなわち、当該アミノシランは、オレフィン類重合用触媒の

構成要素である固体触媒成分の電子供与性化合物（内部ドナー）及びオレフィン類重合用触媒の電子供与性化合物（外部ドナー）として使用することができる。

上記一般式（1）で表されるアミノシラン化合物はN原子が直接Si原子に結合した化合物である。一般式（1）中、ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子などが挙げられる。また、シクロアルキル基の誘導体としては、置換基を有するシクロアルキル基であり、具体的には、アルキル置換シクロペンチル基、アルキル置換シクロヘキシル基、アルキル置換シクロヘプチル基が挙げられる。

一般式（1）中、 R^1 、 R^2 及び 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^1 と R^2 が結合して環状を形成する R^1R^2N 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^4 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。 R^5 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（1）中、特に $m = n = p = q = 1$ （第1化合物群）、 $m = 0$ 、 $n = 1$ 、 $p = 2$ 、 $q = 1$ （第2化合物群）、 $m = 0$ 、 $n = 3$ 、 $p = 0$ 、 $q = 1$ （第3化合物群）、 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、 $p = 0$ 、 $q = 2$ （第4化合物群）、 $m = 1$ 、 $n = 2$ 、 $p = 0$ 、 $q = 1$ （第5化合物群）、 $m = 2$ 、 $n = 1$ 、 $p = 0$ 、 $q = 1$ （第6化合物群）、 $m = 1$ 、 $n = 2$ 、 $p = 0$ 、 $q = 1$ （第7化合物群）、 $m = 0$ 、 $n = 1$ 、 $p = 1$ 、 $q = 2$ （第8化合物群）、 $m = 0$ 、 $n = 2$ 、 $p = 1$ 、 $q = 1$ （第9化合物群）、 $m = 0$ 、

$n = 1$ 、 $p = 0$ 、 $q = 3$ （第10化合物群）、 $m = 0$ 、 $n = 2$ 、 $p = 0$ 、 $q = 2$ （第11化合物群）が挙げられ、この中、第1化合物群～第9化合物群のものが好ましい。

第1化合物群としては、アルキル（ジアルキルアミノ）（アルキルア
5 ミノ）アルコキシシラン、シクロアルキル（ジアルキルアミノ）（アル
キルアミノ）アルコキシシラン、ビニル（ジアルキルアミノ）（アルキ
ルアミノ）アルコキシシラン、アリル（ジアルキルアミノ）（アルキル
アミノ）アルコキシシラン、アラルキル（ジアルキルアミノ）（アルキ
ルアミノ）アルコキシシラン、ジアルキル（アルキルアミノ）アルコキ
10 シシランが挙げられ、この中、アルキル（ジアルキルアミノ）（アルキ
ルアミノ）アルコキシシランが好ましい。

第1化合物群において、一般式（1）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素数
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^1 と R^2 が結合して環状を形成する R^1R^2N はパー
15 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^4
は炭素数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。 R^5 は炭素数1～4の直鎖又は分岐状のアル
キル基、特にメチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

第1化合物群の好ましい化合物の具体例としては、（パーヒドロイソ
20 キノリノ）（メチルアミノ）エチルメトキシシラン、（エチルアミノ）
（ジエチルアミノ）（メトキシ）ビニルシラン、（エチルアミノ）（ジ
メチルアミノ）（エトキシ）シクロペンチルシラン、（エチルアミノ）
（ジエチルアミノ）（エトキシ）イソプロピルシラン、（エチルアミノ）
（ジメチルアミノ）（メトキシ）テキシルシラン、（エチルアミノ）（ジ
25 メチルアミノ）（エトキシ）ビニルシラン、（エチルアミノ）（ジエチ
ルアミノ）（エトキシ）*p*-メトキシフェニルシラン等が挙げられる。

第2化合物群としては、ジアルキル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、アルキルシクロアルキル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、アルキルシクロアルキル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、ジシクロアルキル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、ジシクロアルキル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、ジビニル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、アルキルアリル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、アルキルアリル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、シクロアルキルアリル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、シクロアルキルアリル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、ジアリル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、ジアリル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、アルキルアラルキル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、アルキルアラルキル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、シクロアルキルアラルキル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、シクロアルキルアラルキル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、ジアラルキル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、ジアラルキル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、ジアルケニル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、ジシクロアルケニル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、アルキルアルケニル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、シクロアルキルアルケニル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、アルキルシクロアルケニル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、シクロアルキルシクロアルケニル（アルキルアミノ）アルコキシシランが挙げられ、この中、ジアルキル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、アルキルシクロアルキル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、アルキルシクロアルキル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、ジシクロアルキル（アルキルアミノ）アルコキシシラン、ジシクロアルキル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシランが好ましい。

また、一般式 (1) 中、2つの R^4 が互いに結合して環状を形成する化合物としては、1-(アルキルアミノ)-1-(アルコキシ) シラシクロアルカン、1-(シクロアルキルアミノ)-1-(アルコキシ) シラシクロアルカン、1-(アルキルアミノ)-1-(アルコキシ) モノアルキル置換シラシクロアルカン、1-(アルキルアミノ)-1-(アルコキシ) ジアルキル置換シラシクロアルカン、1-(シクロアルキルアミノ)-1-(アルコキシ) モノアルキル置換シラシクロアルカン、1-(シクロアルキルアミノ)-1-(アルコキシ) ジアルキル置換シラシクロアルカンが挙げられる。

第2化合物群において、一般式 (1) 中、 R^3 は炭素数 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 は炭素数 1~12 の直鎖又は分岐状の置換基を有することがあるアルキル基、炭素数 5~8 の置換基を有することがあるシクロアルキル基が好ましい。 R^5 は炭素数 1~4 の直鎖又は分岐状のアルキル基、特にメチル基、エチル基、*n*-プロピル基が好ましい。

第2化合物群の好ましい化合物の具体例としては、ジシクロペンチル(メチルアミノ)メトキシシラン、ジシクロペンチル(エチルアミノ)メトキシシラン、ジイソプロピル(メチルアミノ)エトキシシラン、シクロヘキシルメチル(エチルアミノ)エトキシシラン、シクロヘキシルメチル(メチルアミノ)メトキシシラン、*t*-ブチルエチル(メチルアミノ)メトキシシラン、*t*-ブチルメチル(エチルアミノ)エトキシシラン、*t*-ブチルメチル(エチルアミノ)メトキシシラン、ジシクロヘキシル(エチルアミノ)メトキシシラン、ジ*t*-ブチル(メチルアミノ)メトキシシラン、ジイソプロピル(*n*-プロピルアミノ)メトキシシラン、フェニルメチル(メチルアミノ)メトキシシラン、ジイソプロピル(エチルアミノ)*n*-プロポキシシラン、*p*-メトキシフェニルメチル(エチルアミノ)エトキシシラン、テキシルメチル(エチルアミノ)メトキシシラン、ジ

デカヒドロナフチル (エチルアミノ) メトキシシラン、トリス (n-デシルアミノ) メトキシシラン、(エチルアミノ) (メトキシ) -2,5-ジメチルシラシクロペンタン、(エチルアミノ) (メトキシ) -2,6-ジメチルシラシクロヘキサン、ベンジルエチル (エチルアミノ) エトキシシラン、
5 フェニルビニル (エチルアミノ) メトキシシラン等が挙げられる。

第3の化合物群としては、トリ (アルキルアミノ) アルコキシシラン、トリ (シクロアルキルアミノ) アルコキシシラン、ジ (アルキルアミノ) (シクロアルキルアミノ) アルコキシシラン、(アルキルアミノ) ジ (シクロアルキルアミノ) アルコキシシランが挙げられ、この中、トリ (アルキルアミノ) アルコキシシラン、トリ (シクロアルキルアミノ) アル
10 コキシシランが好ましい。

第3化合物群において、一般式(1)中、 R^3 は炭素数1~10、特に1~6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^5 は炭素数1~4の直鎖又は分岐状のアルキ
15 ル基、特にメチル基、エチル基、n-プロピル基が好ましい。

第3化合物群の好ましい化合物の具体例としては、トリス (エチルアミノ) メトキシシラン、トリス (イソプロピルアミノ) エトキシシラン、トリス (シクロペンチルアミノ) メトキシシラン、トリス (シクロヘキシルアミノ) メトキシシラン、ビス (t-ブチルアミノ) (メチルアミノ) メトキシシラン、(t-ブチルアミノ) (メチルアミノ) (エチルアミノ) メトキシシラン、ビス (シクロヘキシルアミノ) (エチルアミノ) エト
20 キシシラン、ビス (イソブチルアミノ) (メチルアミノ) プロポキシシラン、トリス (n-デシルアミノ) メトキシシラン、トリス (エチルアミノ) t-ブトキシシラン、トリス (エチルアミノ) シクロヘキソキシシランなどが挙げられる。
25

第4の化合物群としては、(ジアルキルアミノ) (アルキルアミノ)

ジアルコキシシラン、(アルキルシクロアルキルアミノ)(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、(ジシクロアルキルアミノ)(アルキルアミノ)ジアルコキシシランが挙げられる。

第4化合物群において、一般式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素数
5 1~8、特に1~6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^1 と R^2 が結合して環状を形成する
 R^1R^2N 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^5 は炭素数1~4の直鎖又は分岐状のアルキル基、特にメ
チル基、エチル基、n-プロピル基が好ましい。

10 第4化合物群の好ましい化合物の具体例としては、(ジ-t-ブチルアミ
ノ)(エチルアミノ)ジエトキシシラン、(シクロペンチルアミノ)(ジ
フェニルアミノ)ジメトキシシラン、(ベンジルアミノ)(ジイソプロ
ピルアミノ)ジエトキシシランなどが挙げられる。

第5の化合物群としては、(ジアルキルアミノ)ジ(アルキルアミノ)
15 アルコキシシラン、(アルキルシクロアルキルアミノ)ジ(アルキルア
ミノ)アルコキシシラン、(ジシクロアルキルアミノ)ジ(アルキルア
ミノ)アルコキシシランが挙げられ、この中、(ジアルキルアミノ)ジ
(アルキルアミノ)アルコキシシランが好ましい。

第5化合物群において、一般式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素数
20 1~8、特に1~6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^1 と R^2 が結合して環状を形成する
 R^1R^2N 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^5 は炭素数1~4の直鎖又は分岐状のアルキル基、特にメ
チル基、エチル基、n-プロピル基が好ましい。

25 第5化合物群の好ましい化合物の具体例としては、(ジ-t-ブチルアミ
ノ)(t-ブチルアミノ)(メチルアミノ)メトキシシラン、ビス(エチ

ルアミノ) (ジエチルアミノ) エトキシシランが挙げられる。

第6化合物群としては、ジ(ジアルキルアミノ) (アルキルアミノ) アルコキシシラン、ジ(アルキルシクロアルキルアミノ) (アルキルアミノ) アルコキシシラン、ジ(ジシクロアルキルアミノ) (アルキルアミノ) アルコキシシランが挙げられる。

第6化合物群において、一般式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素数1~8、特に1~6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^1 と R^2 が結合して環状を形成する R^1R^2N 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^5 は炭素数1~4の直鎖又は分岐状のアルキル基、特にメチル基、エチル基、*n*-プロピル基が好ましい。

第6化合物群の具体的化合物としては、ビス(パーヒドロイソキノリノ)(メチルアミノ)メトキシシラン、ビス(パーヒドロイソキノリノ)(エチルアミノ)メトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)(エチルアミノ)メトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)(エチルアミノ)*n*-ブトキシシランなどが挙げられる。

第7化合物群としては、(ジアルキルアミノ)ジ(アルキルアミノ)アルコキシシラン、(アルキルシクロアルキルアミノ)(アルキルアミノ)(シクロアルキルアミノ)アルコキシシラン、(ジアルキルアミノ)ジ(シクロアルキルアミノ)アルコキシシランが挙げられる。

第7化合物群において、一般式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素数1~8、特に1~6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^1 と R^2 が結合して環状を形成する R^1R^2N 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^5 は炭素数1~4の直鎖又は分岐状のアルキル基、特にメチル基、エチル基、*n*-プロピル基が好ましい。

第7化合物群の具体的な化合物としては、ビス(エチルアミノ)(ジフェニルアミノ)エトキシシラン等が挙げられる。

第8化合物群としては、アルキル(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、シクロアルキル(アルキルアミノ)ジアルコキシシランが挙げられる。第8化合物群の具体的な化合物としては、t-ブチル(エチルアミノ)ジエトキシシラン、シクロヘキシル(エチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(t-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(t-ブチルアミノ)ジエトキシシラン等が挙げられる、第9化合物群としては、アルキルジ(アルキルアミノ)アルコキシシラン、シクロアルキルジ(アルキルアミノ)アルコキシシラン、アルキルジ(シクロアルキルアミノ)アルコキシシラン、アルキル(アルキルアミノ)(シクロアルキルアミノ)アルコキシシラン、アリルジ(アルキルアミノ)アルコキシシラン、アラルキルジ(アルキルアミノ)アルコキシシラン、第9化合物群の具体的な化合物としては、ビス(エチルアミノ)sec-ブチルメトキシシラン、ビス(エチルアミノ)シクロペンチルメトキシシラン等が挙げられる、第10化合物群としては、(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が挙げられる。第11化合物群としては、ジ(アルキルアミノ)ジアルコキシシラン、(アルキルアミノ)(シクロアルキルアミノ)ジアルコキシシラン、ジ(シクロアルキルアミノ)ジアルコキシシランが挙げられる。

これらの化合物の合成は塩素交換法、有機リチウム化合物を利用する方法、グリニャー試薬を利用する方法などの公知の合成方法またはこれらを組み合わせることによっても合成が可能である。また、テトラキス(アルキルアミノ)シラン等の合成中間体を合成し、合成中間体を特定の反応条件下に各種のアルコール類、フェノール類と反応させることによっても合成可能である。

本発明のオレフィン類重合用触媒は、上記一般式(1)のアミノシラン化合物の他、固体触媒成分(A) (以下、「成分(A)」ということがある。)及び有機アルミニウム化合物が含まれる。固体触媒成分(A)及び有機アルミニウム化合物は公知のものが使用できる。

- 5 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。)は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体化合物を含むが、(a)マグネシウム化合物、(b)4価のチタンハロゲン化合物および(c)電子供与体化合物を接触して得ることができる。
- 10 マグネシウム化合物(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はジハロ
- 15 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
- 20 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。

- 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
- 25 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
5 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。

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用いることも出来る。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
10 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 μ mのものが使用し得る。好ましくは5~150 μ mである。球状のジアルコキシマグネシウムの場合、平均粒径は1~100 μ m、好ましくは5~50 μ mであり、さらに好ましくは10~40 μ mである。また、その
15 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 μ m以下の粒子が20%以下であり、好ましくは10%以下である。一方、100 μ m以上の粒子が10%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D90/D10（ここで、D90は積算粒度で90%における粒径、D10
20 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
25 388号公報などに例示されている。

本発明における成分(A)の調製に用いられる4価のチタンハロゲン

化合物 (b) (以下「成分 (b)」ということがある。) は、一般式 $Ti(OR^7)_m X_{4-m}$ (式中、 R^7 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 $0 \leq m \leq 4$ の整数である。) で表されるチタンハライドもしくはアルコキシチタンハライド群から選択される化合物の 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、チタンテトラブロマイド、チタンテトラアイオダイド等のチタンテトラハライド、アルコキシチタンハライドとしてメトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、プロポキシチタントリクロライド、 n -ブトキシチタントリクロライド、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、 n -ブトキシチタンジクロライド、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリプロポキシチタンクロライド、 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。

本発明における固体触媒成分 (A) の調製に用いられる電子供与性化合物 (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 $Si-N-C$ 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、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、

ジブチルエーテル、ジアミールエーテル、ジフェニルエーテル、9, 9-
ービス (メトキシメチル) フルオレン、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
5 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-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1, 3-ジメト
キシプロパン、2-イソプロピル-2-sec-ブチル-1, 3-ジメ
トキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、
2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン
10 等のエーテル類、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、
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、アニス酸メチル、アニス酸エチル等のモノカル
15 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、マロン酸ジイソブチル、マロン酸ジペンチル、マロン酸ジネ
オペンチル、イソプロピルブロモマロン酸ジエチル、ブチルブロモマロ
ン酸ジエチル、ジイソブチルブロモマロン酸ジエチル、ジイソプロマロ
ン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジエ
20 チル、ジイソペンチルマロン酸ジエチル、イソプロピルブチルマロン酸
ジエチル、イソプロピルイソペンチルマロン酸ジメチル、ビス (3-クロ
ロ-n-プロピル) マロン酸ジエチル、ビス (3-ブロモ-n-プロ
ピル) マロン酸ジエチル、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
25 ジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジイソデシル、
アジピン酸ジオクチル、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、プロピルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズ

5 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、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、トリ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、

10 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キルアルコキシシラン等のSi-O-C結合を含む有機珪素化合物、上記一般式(1)で表されるアミノアルコキシシラン、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

15 (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-C結合を含む有機珪素化合物を挙げることができる。また、上記一般式(1)で表されるアミノアルコキシシランの具体的な化合物としては、前記同様のものが挙げられる。

20 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

25 n-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸エチル(メチル)、フタル酸メチル(イソプロピル)、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(イソブチル)、フタル酸ジ n -ペンチル、
フタル酸ジイソペンチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジヘキシ
ル、フタル酸ジ n -ヘプチル、フタル酸ジ n -オクチル、フタル酸ビス
(2,2-ジメチルヘキシル)、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、
5 フタル酸ジ n -ノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ビス(2,2-
ジメチルヘプチル)、フタル酸 n -ブチル(イソヘキシル)、フタル
酸 n -ブチル(2-エチルヘキシル)、フタル酸 n -ペンチル(ヘキシ
ル)、フタル酸 n -ペンチル(イソヘキシル)、フタル酸イソペンチル
(ヘプチル)、フタル酸 n -ペンチル(2-エチルヘシル)、フタル酸
10 n -ペンチル(イソノニル)、フタル酸イソペンチル(n -デシル)、
フタル酸 n -ペンチル(ウンデシル)、フタル酸イソペンチル(イソヘ
キシル)、フタル酸 n -ヘキシル(2,2-ジメチルヘキシル)、フタ
ル酸 n -ヘキシル(イソノニル)、フタル酸 n -ヘキシル(n -デシル)、
フタル酸 n -ヘプチル(2-エチルヘキシル)、フタル酸 n -ヘプチル
15 (イソノニル)、フタル酸 n -ヘプチル(n e o-デシル)、フタル酸
2-エチルヘキシル(イソノニル)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
20 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、より一層水素量のメルトフローレイトへの大きな効果、即ち
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
25 あるいは少量でもポリマーのメルトフローレイトを向上することができ
る。具体的には、4-メチルフタル酸ジネオペンチル、4-エチルフタ

ル酸ジネオペンチル、4、5、-ジメチルフタル酸ジネオペンチル、4、
5-ジエチルフタル酸ジネオペンチル、4-クロロフタル酸ジエチル、
4-クロロフタル酸ジ n -ブチル、4-クロロフタル酸ジネオペンチル、
4-クロロフタル酸ジイソブチル、4-クロロフタル酸ジイソヘキシル、
5 4-クロロフタル酸ジイソオクチル、4-ブロモフタル酸ジエチル、4-
-ブロモフタル酸ジ n -ブチル、4-ブロモフタル酸ジネオペンチル、
4-ブロモフタル酸ジイソブチル、4-ブロモフタル酸ジイソヘキシル、
4-ブロモフタル酸ジイソオクチル、4、5-ジクロロフタル酸ジエチ
10 ル、4、5-ジクロロフタル酸ジ n -ブチル、4、5-ジクロロフタル
酸ジイソヘキシル、4、5-ジクロロフタル酸ジイソオクチル、が挙げ
られ、このうち、4-ブロモフタル酸ジネオペンチル、4-ブロモフタ
ル酸ジ n -ブチル、および4-ブロモフタル酸ジイソブチルが好ましい。

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
15 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(a)、(b)、及び(c)を、芳香族炭化
水素化合物(d) (以下単に「成分(d)」ということがある。)の存
在下で接触させることによって成分(A)を調製する方法が好ましい態
20 様であるが、この成分(d)としては具体的にはトルエン、キシレン、
エチルベンゼンなどの沸点が50~150℃の芳香族炭化水素化合物が
好ましく用いられる。また、これらは単独で用いても、2種以上混合し
て使用してもよい。

本発明における成分(A)の特に好ましい調製方法としては、成分(a)
25 と成分(c)と沸点50~150℃の芳香族炭化水素化合物(d)と
から懸濁液を形成し、成分(b)と成分(d)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、

本発明の固体触媒成分(A)の調製においては、上記成分の他、更に、ポリシロキサン(以下単に「成分(e)」ということがある。)を使用
5 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、シリコーンオイルとも総称され、25℃における粘度が0.02~100 s/cm²
10 m²(2~10000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
15 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
20 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
25 成分(d)または成分(e)を接触させ成分(A)を形成させるが、以下に、本発明の成分(A)の調製方法について述べる。具体的には、マ

マグネシウム化合物 (a) を、アルコール、ハロゲン炭化水素溶媒、4 価のチタンハロゲン化合物 (b) または芳香族炭化水素化合物 (d) 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) 及び/または4 価のチタンハロゲン化合物 (b) を接触して成分 (A) を得る方法
5 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
10 シャープな成分 (A) を得ることが出来る。

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
15 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
20 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。

本発明の好ましい成分 (A) の調製方法としては、成分 (a) を成分 (d) に懸濁させ、次いで成分 (b) を接触させた後に成分 (c) 及び成分 (d) を接触させ、反応させることにより成分 (A) を調製する方
25 法、あるいは、成分 (a) を成分 (d) に懸濁させ、次いで成分 (c) を接触させた後に成分 (b) を接触させ、反応させることにより成分 (A)

を調製する方法を挙げることが出来る。またこのように調製した成分 (A) に再度または複数回、成分 (b)、または成分 (b) および成分 (c) を接触させることによって、最終的な固体触媒成分の性能を向上させることができる。この際、芳香族炭化水素 (d) の存在下に行うことが望ましい。

本発明における成分 (A) の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 (d) とから懸濁液を形成し、成分 (b) と成分 (d) 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出来る。

本発明における成分 (A) の好ましい調製方法としては、以下に示す方法を挙げることができる。上記成分 (a) と成分 (c) と沸点 50～150℃の芳香族炭化水素化合物 (d) とから懸濁液を形成する。成分 (c) 及び沸点 50～150℃の芳香族炭化水素化合物 (d) から混合溶液を形成しておき、この混合溶液中に上記懸濁液を添加する。その後、得られた混合溶液を昇温して反応処理 (第一次反応処理) する。反応終了後、得られた固体物質を常温で液体の炭化水素化合物で洗浄し、洗浄後の固体物質を固体生成物とする。なお、その後、該洗浄後の固体物質に、更に、新たに成分 (b) および沸点 50～150℃の芳香族炭化水素化合物 (d) を -20～100℃で接触させ、昇温して、反応処理 (第二次反応処理) して、反応終了後、常温で液体の炭化水素化合物で洗浄する操作を 1～10 回繰り返した、成分 (A) を得ることもできる。

以上を踏まえ、本発明における固体触媒成分 (A) の特に好ましい調製方法としては、ジアルコキシマグネシウム (a) を沸点 50～150℃の芳香族炭化水素化合物 (d) に懸濁させ、次いでこの懸濁液に 4 価の

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 4 価の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、 $-20 \sim 130^{\circ}\text{C}$ で接触させ、必要に応じて成分 (e)
5 を接触させて、反応処理を行い、固体生成物 (1) 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。この固体生成物 (1) を常温の液体
の炭化水素化合物で洗浄 (中間洗浄) した後、再度 4 価チタンハロゲン
化合物 (b) を、芳香族炭化水素化合物の存在下に、 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$
10 で接触させ、反応処理を行い、固体生成物 (2) を得る。なお必要に応
じ、中間洗浄及び反応処理を更に複数回繰り返してもよい。次いで固体
生成物 (2) をデカンテーションにより常温で液体の炭化水素化合物で
洗浄して固体触媒成分 (A) を得る。

固体触媒成分 (A) を調製する際の各成分の使用量比は、調製法によ
15 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 $0.5 \sim 100$ モル、
好ましくは $0.5 \sim 50$ モル、より好ましくは $1 \sim 10$ モルであり、
電子供与性化合物 (c) が $0.01 \sim 10$ モル、好ましくは $0.01 \sim$
 1 モル、より好ましくは $0.02 \sim 0.6$ モルであり、芳香族炭化水素
20 化合物 (d) が $0.001 \sim 500$ モル、好ましくは $0.001 \sim 10$
 0 モル、より好ましくは $0.005 \sim 10$ モルであり、ポリシロキサン
(e) が $0.01 \sim 100$ g、好ましくは $0.05 \sim 80$ g、より好ま
しくは $1 \sim 50$ g である。

また、本発明における固体触媒成分 (A) 中のチタン、マグネシウム、
25 ハロゲン原子、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 $0.5 \sim 8.0$ 重量%、好ましくは $1.0 \sim 8.0$ 重

量%、よりこのまそくは2.0~8.0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45~75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) (以下単に「成分(B)」ということがある。)としては、上記一般式(2)で表される化合物であれば、特に制限されないが、R⁶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、p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(B)の具体例としては、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、トリス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ヒ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、トリスブチルアルミニウムである。

本発明のオレフィン類重合触媒を形成する際に用いられるアミノシラン化合物(C) (以下「成分(C)」ということがある。)としては、上記一般式(1)で表される化合物が用いられる。また、具体的な化合物としては、前記同様のものが挙げられる。

本発明のオレフィン類重合用触媒では、上記の成分の他に上述したアミノシラン化合物以外の有機ケイ素化合物(以下単に「成分(D)」ということがある。)を用いることがある。このような有機ケイ素化合物(D)としては、テトラアルコキシシラン、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、シクロアルキルアルコ
 キシシラン、フェニルアルコキシシラン、アルキル（フェニル）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、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
 5 シシラン、アルキル（シクロアルキルアミノ）アルコキシシラン、多環
 状アミノアルコキシシラン、アルキル（多環状アミノ）アルコキシシラ
 ン等を挙げることができる。

上記の有機ケイ素化合物（D）を具体的に例示すると、テトラメトキ
 シシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシクロロシラン、ジエト
 10 キシジクロロシラン、ジ n -プロピルジメトキシシラン、ジイソプロピ
 ルジメトキシシラン、ジ n -ブチルジメトキシシラン、ジ n -ブチルジ
 エトキシシラン、 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
 15 シシラン、シクロペンチル（メチル）ジエトキシシラン、シクロペンチ
 ル（エチル）ジメトキシシラン、シクロペンチル（シクロヘキシル）ジ
 メトキシシラン、3-メチルシクロヘキシル（シクロペンチル）ジメト
 キシシラン、4-メチルシクロヘキシル（シクロペンチル）ジメトキシ
 シラン、3, 5-ジメチルシクロヘキシル（シクロペンチル）ジメトキ
 20 シシラン、ビス（ジエチルアミノ）ジメトキシシラン、ビス（ジ n -プ
 ロピルアミノ）ジメトキシシラン、ビス（ジ n -ブチルアミノ）ジメト
 キシシラン、ビス（ジ- t -ブチルアミノ）ジメトキシシラン、ビス（ジ
 シクロペンチルアミノ）ジメトキシシラン、ビス（ジシクロヘキシルア
 ミノ）ジメトキシシラン、ビス（ジ-2-メチルシクロヘキシルアミノ）
 25 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、ビス（エチル- n -ブ

ロピルアミノ) ジメトキシシラン、ビス (エチルイソプロピルアミノ)
 ジメトキシシラン、ビス (エチル-n-ブチルアミノ) ジメトキシシラ
 ン、ビス (エチルイソブチルアミノ) ジメトキシシラン、ビス (エチル
 -t-ブチルアミノ) ジメトキシシラン、ビス (イソブチル-n-プロ
 5 ピルアミノ) ジメトキシシラン、ビス (エチルシクロペンチルアミノ)
 ジメトキシシラン、ビス (エチルシクロヘキシルアミノ) ジメトキシシ
 ラン、エチル (ジエチルアミノ) ジメトキシシラン、n-プロピル (ジ
 イソプロピルアミノ) ジメトキシシラン、イソプロピル (ジ-t-ブチ
 ルアミノ) ジメトキシシラン、シクロヘキシル (ジエチルアミノ) ジメ
 10 トキシシラン、エチル (ジ-t-ブチルアミノ) ジメトキシシラン、エチ
 ル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、n-プロピル (パー
 ヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、イソプロピル (パーヒドロイ
 ソキノリノ) ジメトキシシラン、n-ブチル (パーヒドロイソキノリノ)
 ジメトキシシラン、エチル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、
 15 n-プロピル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、イソプロピル
 (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、n-ブチル (パーヒドロキノ
 リノ) ジメトキシシラン、ビス (ジエチルアミノ) ジエトキシシラン、
 ビス (ジn-プロピルアミノ) ジエトキシシラン、ビス (ジn-ブチル
 アミノ) ジエトキシシラン、ビス (ジ-t-ブチルアミノ) ジエトキシ
 20 シラン、ビス (ジシクロペンチルアミノ) ジエトキシシラン、ビス (ジ
 シクロヘキシルアミノ) ジエトキシシラン、ビス (ジ-2-メチルシク
 ロヘキシルアミノ) ジエトキシシラン、ビス (ジパーヒドロイソキノリ
 ノ) ジエトキシシラン、ビス (ジパーヒドロキノリノ) ジエトキシシラ
 ン、ビス (エチル-n-プロピルアミノ) ジエトキシシラン、ビス (エ
 25 チルイソプロピルアミノ) ジエトキシシラン、ビス (エチル-n-ブチ
 ルアミノ) ジエトキシシラン、ビス (エチル-イソブチルアミノ) ジエ

トキシシラン、ビス（エチル-*t*-ブチルアミノ）ジエトキシシラン、
 ビス（イソブチル-*n*-プロピルアミノ）ジエトキシシラン、ビス（エ
 チルシクロペンチルアミノ）ジエトキシシラン、ビス（エチルシクロヘ
 キシルアミノ）ジエトキシシラン、*n*-プロピル（ジイソプロピルアミ
 5 ノ）ジエトキシシラン、エチル（パーヒドロイソキノリノ）ジエトキシ
 シラン、*n*-プロピル（パーヒドロイソキノリノ）ジエトキシシラン、
 イソプロピル（パーヒドロイソキノリノ）ジエトキシシラン、*n*-ブチル
 （パーヒドロイソキノリノ）ジエトキシシラン、エチル（パーヒドロキノ
 ノリノ）ジエトキシシラン、*n*-プロピル（パーヒドロキノリノ）ジエ
 10 トキシシラン、イソプロピル（パーヒドロキノリノ）ジエトキシシラン、
n-ブチル（パーヒドロキノリノ）ジエトキシシラン、テキシルトリメト
 キシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシラン、ジ*n*-プロピルアミ
 ノトリメトキシシラン、ジ*n*-ブチルアミノトリメトキシシラン、ジ-
t-ブチルアミノトリメトキシシラン、ジシクロペンチルアミノトリメ
 15 トキシシラン、ジシクロヘキシルアミノトリメトキシシラン、ジ-2-
 メチルシクロヘキシルアミノトリメトキシシラン、パーヒドロイソキノ
 リノトリメトキシシラン、パーヒドロキノリ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*n*-プロピルアミノトリエトキシ
 シラン、ジ*n*-ブチルアミノトリエトキシシラン、エチル-*t*-ブチル
 20 アミノトリエトキシシラン、エチル-*sec*-ブチルアミノトリエトキシシ
 ラン、ジシクロペンチルアミノトリエトキシシラン、ジシクロヘキシル
 アミノトリエトキシシラン、ジ-2-メチルシクロヘキシルアミノトリ
 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、パーヒ
 ドロキノリノトリエトキシシラン、ビス（*t*-ブチルアミノ）ジメトキシ
 25 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（*t*-
 ブチルアミノ）ジエトキシシラン、ビス（シクロヘキシルアミノ）ジ

エトキシシラン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシランが挙げられ、該有機ケイ素化合物（D）は1種あるいは2種以上組合せて用いられることができる。

- 本発明のオレフィン類重合体の製造方法は、前記オレフィン類重合用
- 5 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行う。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
- 10 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出来る。とりわけ、エチレン、プロピレン、1-ブテンが好適に用いられる。特に好ましいの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
- 15 インとしては、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、1-ブ
- 20 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）、成分（B）および成分（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。
- 25 特に、本発明の触媒成分である成分（C）の他に上述した成分（D）を混合して用いたり、またブロック共重合の多段重合槽で成分（C）と

成分 (D) を別々に用いることも出来る。また、特にプロピレンの単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、酸素ガスあるいはケトンなど既知の電子供与性化合物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

5 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。

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)

10 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。成分 (D) を併用する場合、成分 (B) 1 モル当たり、0.002 ~ 10 モル、好ましくは 0.01

15 ~ 2 モル、特に好ましくは 0.01 ~ 0.5 モルの範囲で用いられ、また成分 (C) 1 モル当たり、0.001 ~ 10 モル、好ましくは 0.01 ~ 10 モル特に好ましくは 0.01 ~ 2 モルの範囲で用いられる。

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、アミノシラン化合物 (C) を接触させるか、予め混合した成分 (C) 及び成分 (D) を接触させるか、あるいは、成分 (C) 及び成分 (D) を任意の順序に接触させて、固体触媒成分 (A) を接触させることが望ましい。あるいは重合系内にまず有機アルミニウム化合物 (B) を装入し、一方で成分 (A) と、成分 (C)、又は成分 (C) 及び成分 (D) とを予め接触させ、接触させた成分 (A) と成分

20 (C) または成分 (C) 及び成分 (D) とを重合系内に装入して接触させ触媒を形成することも好ましい態様である。このように予め成分 (A)

と、成分（B）又は成分（C）及び成分（D）とを接触処理することによって、触媒の水素レスポンスおよび生成ポリマーの結晶性をより向上させることが可能となる。

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℃以下、好ましくは150℃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。

更に、本発明において成分（A）、成分（B）及び成分（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マーを用いることが出来る。具体的には、オレフィン類の存在下に成分（A）、成分（B）及び／又は成分（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。また成分（D）を併用する場合、上記予備重合時にオレフィン類の存在下に成分（A）、成分（B）及び成分（D）を接触させ、本重合の際に成分（C）を用いることもできる。

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、次いで成分（C）及び／または成分（D）を接触させ、次いで成分（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 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、高い立体規則性を保持し、しかも水素レスポンスが向上している。また、成分(C)の構造によっては従来の触媒を使用した場合に比べ、触媒活性と立体規則性が向上している。即ち、本発明の触媒をオレフィン類の重合に用いると成分(C)
- 10 の構造により、高い立体規則性を保持し、しかも水素レスポンスが改善され、また、触媒活性と立体規則性が改善される作用が確認された。

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

15 実施例 1

<アミノシラン化合物の合成 1 >

- 窒素ガスで十分にパージした三口フラスコに窒素気流下に0.1モルのメチルアミンを含有する70mlのTHF溶液を注入し、攪拌下に -10°C に冷却した。次いで、このアミン溶液に、0.1モルのBuLi
- 20 を含有するヘキサン溶液50mlを滴下ロートを使用して徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、 50°C で、3時間反応した。こうしてメチルアミンのMg塩のスラリーを得た。公知の方法で合成したビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン0.1モルを含有するトルエン溶液80mlを窒素ガスで十分にパージした三口フラスコに窒素気流
- 25 下に分取し -10°C に冷却した。このトルエン溶液に、上述のメチルアミンのLi塩のスラリーを注射器を使用して、全量を徐々に滴下した。

滴下終了後、徐々に昇温し、60℃で、5時間反応した。反応終了後、固体を窒素気流下に遠心分離法で分離し、固体を20mlのトルエンで2回洗浄し、洗浄液は溶液部に加えた。溶液から減圧下に溶媒を留去し、主生成物であるビス(パーヒドロイソキノリノ)(メチルアミノ)メトキシシランを減圧蒸留により、精製分離した。生成物はC、H、Nの元素分析から同定した。その結果、Cが65.30%(65.70%)、Hが10.52%(10.75%)、Nが11.39%(11.49%)であった(括弧内の数値は理論量である)。

実施例2

10 <アミノシラン化合物の合成2>

窒素ガスで十分にパージした三口フラスコに窒素気流下に0.1モルのジ-t-ブチルアミンを含有する70mlのトルエン溶液を注入し、攪拌下に-10℃に冷却した。次いで、このアミン溶液に、0.1モルのBuMgClを含有するジイソプロピルエーテル溶液50mlを滴下ロー

15 トを使用して徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃で、3時間反応した。こうして、ジ-t-ブチルアミンのMg塩のスラリーを得た。同様な合成法でt-ブチルアミン及びメチルアミンのMg塩のスラリーを得た。窒素ガスで十分にパージした三口フラスコに窒素気流下に0.05モルのテトラメトキシシランを含有する70mlのトルエン溶液を

20 注入し、攪拌下に-10℃に冷却した。このトルエン溶液に、滴下ロートを使用して、窒素気流下に、0.05モルのジ-t-ブチルアミンのMg塩のスラリーを添加し、60℃で3時間反応した。その後、反応混合物を-10℃に冷却した。次いで、同モルのt-ブチルアミンのMg塩のスラリーを窒素気流下に徐々に滴下した。滴下終了後、昇温して60℃で、

25 3時間反応した。次いで、反応混合物を-10℃に冷却し、同モルのメチルアミンのMg塩のスラリーを添加し、同様に昇温して、60℃で5

時間反応した。反応終了後、生成した固体を窒素気流下で、遠心分離法で溶液と分離した。固体は20mlのトルエンで二回洗浄し、洗浄液は溶液部に加えた。溶液中の溶媒を減圧下に留去し、主生成物である（ジ-t-ブチルアミノ）（t-ブチルアミノ）（メチルアミノ）メトキシシランを減圧蒸留により精製分離した。生成物はC、H、Nの元素分析から同定した。その結果、Cが59.30%（59.35%）、Hが12.32%（12.29%）、Nが13.49%（13.84%）であった（括弧内の数値は理論量である）。

実施例3

10 <アミノシラン化合物の合成3>

0.1モルのパーヒドロイソキノリンを含有するトルエン溶液60mlを窒素ガスで十分にパージした三口フラスコに注入し、攪拌下に-10℃に冷却した。市販のブチルリチウムのヘキサン溶液をヘキサンで希釈し、0.1モルのブチルリチウムを含有するヘキサン溶液60mlを上記の-10℃に冷却したトルエン溶液中に滴下ロートを使用して、窒素気流下に徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温して、60℃で2時間反応した。こうしてパーヒドロイソキノリンのリチウム塩のスラリーを得た。また、実施例1と同じ方法でメチルアミンの0.1モルのMg塩を調製した。次いで、0.05モルのエチルトリメトキシシランを含有するトルエン溶液60mlを窒素ガスで十分にパージした三口フラスコに注入し、攪拌下に-10℃に冷却した。この冷却液に滴下ロートを使用して、0.05モルのパーヒドロイソキノリンのリチウム塩のスラリーを徐々に滴下した。滴下終了後、昇温して60℃で4時間反応した。反応後、再度反応混合物を-10℃に冷却した。次いでこの冷却反応混合物に0.05モルのメチルアミンのMg塩のスラリーを窒素気流下に徐々に滴下した。滴下終了後、昇温して70℃で5時間反応し

た。反応終了後、精製した固体を窒素気流で、遠心分離法により分離した。固体は更に20mlのトルエンで二回洗浄し、洗浄液を溶液部に加えた。溶液から溶媒を減圧下に留去し、主生成物である（パーヒドロイソキノリン）（メチルアミノ）エチルメトキシシランを減圧蒸留により
5 精製分離した。生成物はC、H、Nの元素分析から同定した。その結果、Cが59.65%（60.88%）、Hが11.12%（11.00%）、Nが10.59%（10.92%）であった（括弧内の数値は理論量である）。

実施例4

10 <アミノシラン化合物の合成4>

実施例3と同様にして0.1モルのパーヒドロイソキノリンのリチウム塩スラリーを合成した。0.06モルのテトラメトキシシランを含有するトルエン溶液50mlを、窒素ガスで十分にパージした三口フラスコに注入し、攪拌下に-10℃に冷却した。上記で合成したパーヒドロ
15 イソキノリンのリチウム塩を0.06モル含有するスラリーをスラリー30mlを滴下ロートを使用して、窒素気流下に徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温して70℃で5時間反応した。この反応混合物を-10℃に攪拌下に冷却した。0.06モルのメチルアミンのTHF溶液40mlを窒素ガスで十分にパージした三口フラスコに注入し、攪拌下
20 に-10℃に冷却した。次いで、市販のブチルリチウムのヘキサン溶液をヘキサンで希釈し、0.06モルのブチルリチウムを含有するヘキサン溶液40mlを、メチルアミンのTHF溶液中に徐々に滴下した。滴下終了後、40℃で2時間反応して、メチルアミンのリチウム塩スラリーを得た。このメチルアミンのリチウム塩スラリーを全量、冷却された
25 上記反応混合物の中に、攪拌下、窒素気流下に、徐々に添加した。添加終了後、70℃で5時間反応した。反応終了後、生成した固体を窒素気

流下に遠心分離した。更に固体を20 mlのトルエンで二回洗浄し、溶液を分離した溶液部に加えた。減圧下に溶液の溶媒を留去し、主生成物であるビス(パーヒドロイソキノリノ)(エチルアミノ)メトキシシランを減圧下に蒸留精製した。生成物はC、H、Nの元素分析から同定した。その結果、Cが66.55%(66.44%)、Hが10.45%(10.39%)、Nが10.90%(11.07%)であった(括弧内の数値は理論量である)。

実施例 5

<アミノシラン化合物の合成 5>

10 0.1モルのジエチルアミンを含有するトルエン溶液50 mlを窒素ガスで十分にパージした三口フラスコに注入し、攪拌下に-10℃に冷却した。次いで、このエチルアミン溶液に、0.1モルのBuMgClを含有するジイソプロピルエーテル溶液50 mlを滴下ロートを使用して徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃で、3時間反応した。こうして、エチルアミンのMg塩のスラリーを得た。同様な反応操作により、0.1モルのジエチルアミンのMg塩のスラリーを得た。次いで、0.05モルのテトラエトキシシランを含有するトルエン溶液60 mlを、窒素ガスで十分にパージした三口フラスコに注入し、攪拌下に-10℃に冷却した。この溶液に上記で調製した、エチルアミンのMg塩のスラリーを全量、滴下ロートを使用して、徐々に滴下した。滴下終了後60℃で3時間反応させた。反応終了後、攪拌下に、反応混合物を-10℃に冷却した。次いで、この反応混合物に0.05モルのジエチルアミンのMg塩を含むスラリーを同様に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温して70℃で4時間反応した。反応終了後、生成した固体を窒素

25 気流下に遠心分離法で、溶液と分離した。固体は更に二回20 mlのトルエンで洗浄し、洗浄液を溶液部に加えた。溶液から溶媒を減圧下に留

去し、主生成物であるビス(エチルアミノ)(ジエチルアミノ)エトキシシランを減圧蒸留し、精製した。生成物はC、H、Nの元素分析から同定した。その結果、Cが51.55%(51.45%)、Hが11.45%(11.66%)、Nが17.90%(18.00%)であった
5 (括弧内の数値は理論量である)。

実施例6

<アミノシラン化合物の合成6>

実施例2と同様にして、0.1モルのジ-t-ブチルアミンのMg塩のスラリー120mlを得た。実施例5と同様な操作で、0.05モルのエチルアミンのMg塩のスラリー70mlを得た。次いで、0.05モルのテトラエトキシシランを含有するトルエン溶液60mlを、窒素ガスで十分にパージした三口フラスコに注入し、攪拌下に-10℃に冷却した。この冷却溶液に、窒素気流下に、0.05モルのジ-t-ブチルアミンのMg塩のスラリー60mlを徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温して60℃で3時間反応した。反応終了後、反応混合物スラリーを-10℃に冷却した。次いで、0.05モルのエチルアミンのMg塩のスラリー70mlを、この反応混合物スラリー中に窒素気流下に、徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温して70℃で5時間反応した。反応終了後、生成した固体を窒素気流下に遠心分離法で、溶液と分離した。
15 固体は更に二回20mlのトルエンで洗浄し、洗浄液を溶液部に加えた。溶液から、溶媒を減圧下に留去し、主生成物である(ジ-t-ブチルアミノ)(エチルアミノ)ジエトキシシランを減圧下に蒸留し精製した。生成物はC、H、Nの元素分析から同定した。その結果、Cが57.75%(57.88%)、Hが11.65%(11.80%)、Nが9.55%
20 (9.64%)であった(括弧内の数値は理論量である)。

実施例 7

<固体触媒成分 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 2000 ml の丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム 150 g 及びトルエン 750 ml 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 2000 ml の丸底フラスコに予め装てんされたトルエン 450 ml 及びチタンテトラクロライド 300 ml の溶液中に添加した。次いで、該懸濁液を 5℃で 1 時間反応させた。その後、フタル酸-n-ブチル 22.5 ml を添加して、100℃まで昇温した後、攪拌しながら 2 時間反応処理した。反応終了後、生成物を 80℃のトルエン 1300 ml で 4 回洗浄し、新たにトルエン 1200 ml 及びチタンテトラクロライド 300 ml を加えて、攪拌しながら 110℃で 2 時間の反応処理を行った。中間洗浄及び第 2 処理を、更にもう一度繰り返した。次いで、生成物を 40℃のヘプタン 1300 ml で 7 回洗浄し、濾過、乾燥して、粉末状の固体触媒成分を得た。この固体成分中のチタン含有量を測定したところ、3.1 重量%であった。

<重合用触媒の形成及び重合>

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、実施例 1 で得たビス(パーヒドロイソキノリノ)(メチルアミノ)メトキシシラン 0.13 mmol および前記固体触媒成分をチタン原子として 0.0026 mmol 装入し、重合触媒を形成した。その後、水素ガス 4 リットル、液化プロピレン 1.4 リットルを装入し、20℃で 5 分間予備重合を行った後に昇温し、70℃で 1 時間重合反応を行った。得られた重合体について、触媒活性、かさ比重 (BD、g/ml)、ヘプタン不溶部 (HI、重量%) 及びメルトフローレイトを測定した。メルトフローレイト

はASTMに準じてメルトインデックス (MI、g-PP/10分) で示した。またポリマーの分子量分布を測定した。その結果を第1表に併載する。

- 5 固体触媒成分1g当たり、重合時間の1時間当たりの生成重合体量 (F) gを示す触媒活性は下式により算出した。

$$\text{触媒活性} = \text{生成重合体 (F) g} / \text{固体触媒成分 g} / \text{1時間}$$

- また、この重合体を沸騰n-ヘプタンで6時間連続抽出した後のn-ヘプタンに不溶解の重合体 (G) を乾燥後、重量測定し、重合体中の沸騰ヘプタン不溶解分 (HI、重量%) の割合を下式より算出した。

$$\text{HI (重量\%)} = (\text{G) g} / (\text{F) g} \times 100$$

- 重合体のメルトフローレイトをしめすメルトインデックス (MI) の値はASTM D 1238、JIS K 7210に準じて測定した。

- 重合体の分子量分布は、クロス分別クロマトグラフ (CFC) (三菱化学社製 CFC T-150B) にて以下の条件で測定して求めた重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n によって評価した。

溶媒：o-ジクロロベンゼン (ODCB)

温度：140°C (SEC)

カラム：Shodex GPC UT-806M

サンプル濃度：4g/liter-ODCB (200mg/50ml -

- 25 ODCB)

注入量：0.5ml

流量： 1.0 ml/min

測定範囲： 0℃～140℃

実施例 8

- 5 ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代りに実施例 2 で得た（ジ-*t*-ブチルアミノ）（*t*-ブチルアミノ）（メチルアミノ）メトキシシランを用いた以外は、実施例 7 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 1 表に示した。

実施例 9

- 10 ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代りに実施例 3 で得た（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）エチルメトキシシランを用いた以外は、実施例 7 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 1 表に示した。

実施例 10

- 15 ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代りに実施例 4 で得たビス（パーヒドロイソキノリノ）（エチルアミノ）メトキシシランを用いた以外は実施例 7 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 1 表に示した。

実施例 11

- 20 ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代りに実施例 5 で得たビス（エチルアミノ）（ジエチルアミノ）エトキシシランを用いた以外は、実施例 7 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 1 表に示した。

実施例 12

- 25 ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代りに実施例 6 で得た（ジ-*t*-ブチルアミノ）（エチルアミノ）ジエトキ

シシランを用いた以外は、実施例 7 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 1 表に示した。

実施例 1 3

< 固体触媒成分 2 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 500 ml の丸底フラスコに、無水塩化マグネシウム 4.76 g、デカン 25 ml 及び 2-エチルヘキシルアルコール 23.4 ml を装入し、130℃で2時間反応させ、均一溶液とした。次いで、該均一溶液に無水フタル酸 1.11 g を添加し、130℃で1時間反応させた。次いで該溶液を、攪拌
- 10 機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量 500 ml の丸底フラスコに装入され、-20℃に保持されたチタンテトラクロライド 200 ml 中へ、1時間かけて全量滴下した。次いで、該混合溶液を4時間かけて110℃まで昇温した後、フタル酸ジイソブチル 2.68 ml を添加し、2時間反応させた。反応終了後、濾過により液体部分を除去し、
- 15 残った固体成分を110℃でデカン及びヘキサンで遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄し、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、3.1重量%であった。

< 重合用触媒の形成及び重合 >

- 20 固体触媒成分 1 に代えて、上記で得られた固体触媒成分 2 を用いた以外は、実施例 7 と同様に重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果を第 1 表に示す。

実施例 1 4

< 固体触媒成分 3 の調製 >

- 25 攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量 1000 ml の丸底フラスコに、グリニャール用削状マグネシウム 32 g を投入した。

次いで、該マグネシウムに、ブチルクロライド120g及びジブチルエーテル500mlの混合液を、50℃で4時間かけて滴下し、その後60℃で1時間反応させた。反応終了後、反応溶液を室温に冷却し、濾過により固形分を除去し、マグネシウム化合物溶液を得た。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500mlの丸底フラスコに、ヘキサン240ml、テトラブトキシチタン5.4g及びテトラエトキシシラン61.4gを装入し均一溶液としたところへ、該マグネシウム化合物溶液150mlを、5℃で4時間かけて滴下し反応させ、その後室温で1時間攪拌した。次いで、該反応溶液を室温で濾過し、液状部分を除去した後、残った固体分をヘキサン240mlで8回洗浄し、減圧乾燥させて、固体生成物を得た。次いで、該固体生成物8.6gを、攪拌機を具備し、窒素ガスで十分に置換された、容量100mlの丸底フラスコに装入し、更にトルエン48ml及びフタル酸ジイソブチル5.8mlを加え、95℃で1時間反応させた。その後、濾過により液状部分を除去した後、残った固体分をトルエン85mlで8回洗浄した。洗浄終了後、フラスコにトルエン21ml、フタル酸ジイソブチル0.48ml及びチタンテトラクロライド12.8mlを加え、95℃で8時間反応させた。反応終了後、95℃で固液分離し、固形分をトルエン48mlで2回洗浄し、次いで上記フタル酸ジイソブチル及びチタンテトラクロライドの混合物による処理を同一条件で再度行い、ヘキサン48mlで8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、2.1重量%であった。

<重合用触媒の形成及び重合>

25 固体触媒成分1に代えて上記で得られた固体触媒成分3を用いた以外は、実施例7同様に重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果

を第1表に示す。

比較例1

(パーヒドロイソキノリノ) (メチルアミノ) メトキシシランの代わり
5 りにシクロヘキシルメチルジメトキシシランを用いて重合触媒の形成及び重合を行った以外は、実施例7と同様に、固体触媒成分を調製し、重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果を第1表に示す。

比較例2

(パーヒドロイソキノリノ) (メチルアミノ) メトキシシランの代わり
10 りにビス (ジエチルアミノ) ジメトキシを用いて重合触媒の形成及び重合を行った以外は実施例7と同様に、固体触媒成分を調製し、重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果を第1表に示す。

比較例3

(パーヒドロイソキノリノ) (メチルアミノ) メトキシシランの代わり
15 りにジイソプロピルアミノトリエトキシシランを用いて重合触媒の形成及び重合を行った以外は実施例7と同様に、固体触媒成分を調製し、重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果を第1表に示す。

比較例4

(パーヒドロイソキノリノ) (メチルアミノ) メトキシシランの代わり
20 りにトリス (ジメチルアミノ) メトキシシランを用いて重合触媒の形成及び重合を行った以外は実施例7と同様に、固体触媒成分を調製し、重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果を第1表に示す。

(第1表)

| 例番号 | 重合活性 g-PP/g-cat. | H I 重量% | B D g/ml | M I g/10min | M _w /M _n |
|-------|---------------------|------------|-------------|----------------|--------------------------------|
| 実施例7 | 45,500 | 97.5 | 0.44 | 60 | 18 |
| 実施例8 | 58,600 | 98.2 | 0.44 | 100 | 15 |
| 実施例9 | 49,000 | 98.0 | 0.44 | 210 | - |
| 実施例10 | 48,800 | 97.3 | 0.44 | 180 | 17 |
| 実施例11 | 48,600 | 97.9 | 0.44 | 250 | - |
| 実施例12 | 46,800 | 97.5 | 0.44 | 180 | 15 |
| 実施例13 | 36,100 | 97.6 | 0.44 | 250 | - |
| 実施例14 | 48,900 | 98.1 | 0.44 | 190 | - |
| 比較例1 | 47,100 | 97.2 | 0.44 | 17 | 7.3 |
| 比較例2 | 16,500 | 94.4 | 0.44 | 199 | - |
| 比較例3 | 30,900 | 97.7 | 0.44 | 40 | - |
| 比較例4 | 15,300 | 90.3 | 0.43 | 79 | - |

実施例15

ビス(パーヒドロイソキノリノ)(メチルアミノ)メトキシシランの
5 代わりにビス(ジエチルアミノ)(エチルアミノ)エトキシシランを用いた
以外は、実施例7と同様に実験を行なった。得られた重合体の評価は、
重合活性、ヘプタン不溶部(HI)及びメルトフローレイト(MI)に
ついて行った。得られた結果を第2表に示した。

実施例16

10 ビス(パーヒドロイソキノリノ)(メチルアミノ)メトキシシランの
代わりにビス(エチルアミノ)(ジフェニルアミノ)エトキシシランを用いた
以外は、実施例7と同様に実験を行なった。得られた結果を第2表に示
した。

実施例 17

ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代りに（エチルアミノ）（ジエチルアミノ）メトキシビニルシランを用いた以外は、実施例7と同様に実験を行なった。得られた結果を第2表に示した。

実施例 18

ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代りに（エチルアミノ）（ジメチルアミノ）（エトキシ）シクロペンチルシランを用いた以外は、実施例7と同様に実験を行なった。得られた結果を第2表に示した。

実施例 19

ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代りに（エチルアミノ）（ジエチルアミノ）（エトキシ）イソプロピルシランを用いた以外は、実施例7と同様に実験を行なった。得られた結果を第2表に示した。

実施例 20

ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代りに（エチルアミノ）（ジメチルアミノ）（メトキシ）テキシルシランを用いた以外は、実施例7と同様に実験を行なった。得られた結果を第2表に示した。

実施例 21

ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代りに（エチルアミノ）（ジメチルアミノ）（エトキシ）ビニルシランを用いた以外は、実施例7と同様に実験を行なった。得られた結果を第2表に示した。

実施例 22

ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代わりに（シクロペンチルアミノ）（ジフェニルアミノ）ジメトキシシランを用いた以外は、実施例 7 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 2 表に示した。

5 実施例 2 3

ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代わりに（ベンジルアミノ）（ジイソプロピルアミノ）ジエトキシシランを用いた以外は、実施例 7 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 2 表に示した。

10 実施例 2 4

ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代わりにビス（ジエチルアミノ）（エチルアミノ）n-ブトキシシランを用いた以外は、実施例 7 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 2 表に示した。

15 実施例 2 5

ビス（パーヒドロイソキノリノ）（メチルアミノ）メトキシシランの代わりに（エチルアミノ）（ジメチルアミノ）（エトキシ）p-メトキシフェニルシランを用いた以外は、実施例 7 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 2 表に示した。

20

(第2表)

| 例番号 | 重合活性 g-PP/g-cat. | H I 重量% | M I g/10min |
|-------|---------------------|------------|----------------|
| 実施例15 | 35,000 | 95.8 | 150 |
| 実施例16 | 40,100 | 94.3 | 250 |
| 実施例17 | 30,000 | 96.4 | 52 |
| 実施例18 | 31,000 | 96.2 | 160 |
| 実施例19 | 30,500 | 96.1 | 170 |
| 実施例20 | 41,000 | 96.5 | 43 |
| 実施例21 | 36,000 | 95.7 | 150 |
| 実施例22 | 37,000 | 97.2 | 25 |
| 実施例23 | 32,000 | 92.1 | 160 |
| 実施例24 | 35,000 | 92.6 | 165 |
| 実施例25 | 28,000 | 93.5 | 140 |

実施例26

＜アミノシラン化合物の合成7＞

5. 定法によって、四塩化ケイ素を10倍モル量のエチルアミンとトルエン溶媒中で反応させることによってテトラキス（エチルアミノ）シランを合成した。テトラキス（エチルアミノ）シラン0.05モルを含有するTHF溶液60mlを十分に窒素ガスで置換した、三口フラスコに窒素雰囲気下に分取し、攪拌下に -10°C まで冷却した。ついで、メチル
- 10 アルコールを0.05モル含有するTHF溶液30mlを滴下ロートを使用して、上記のテトラキス（エチルアミノ）シラン0.05モルを含有するTHF溶液中に徐々に滴下した。滴下終了後、 40°C に昇温し3時間反応し完結した。反応混合物の溶媒等を減圧下に留去し、主生成物として得られるトリス（エチルアミノ）メトキシシランを減圧蒸留精製

した。得られた化合物のC, H, N, の元素分析を行い、Cが43.79% (43.94%)、Hが11.01% (11.06%)、Nが21.90% (21.96%)であった(括弧内の数値は理論量である)。

実施例 27

5 <アミノシラン化合物の合成 8>

定法によって、四塩化ケイ素を10倍モル量のイソプロピルアミンとトルエン溶媒中で反応させることによってテトラキス(イソプロピルアミノ)シランを合成した。テトラキス(イソプロピルアミノ)シラン0.05モルを含有するTHF溶液60mlを、十分に窒素ガスで置換した三口フラスコに窒素雰囲気下に、分取し、攪拌下に、-10℃まで冷却した。ついで、エチルアルコールを0.05モル含有するTHF溶液30mlを滴下ロートを使用して、上記のテトラキス(イソプロピルアミノ)シラン0.05モルを含有するTHF溶液中に徐々に滴下した。滴下終了後、40℃に昇温し2時間反応し完結した。反応混合物の溶媒等を減圧下に留去し、主生成物として得られるトリス(イソプロピルアミノ)エトキシシランを減圧蒸留精製した。得られた化合物のC, H, N, の元素分析を行い、Cが53.35% (53.39%)、Hが11.78% (11.81%)、Nが16.92% (16.98%)であった(括弧内の数値は理論量である)。

20 実施例 28

<アミノシラン化合物の合成 9>

定法によって、四塩化ケイ素を4倍モル量のシクロペンチルアミンと5倍モルのジメチルアニリンの混合物を含むトルエン溶媒中で反応させることによってテトラキス(シクロペンチルアミノ)シランを合成した。テトラキス(シクロペンチルアミノ)シラン0.05モルを含有するTHF溶液60mlを、十分に窒素ガスで置換した三口フラスコに窒素雰

5 5 10 15 20 25

困気下に、分取し、攪拌下に、 -10°C まで冷却した。ついで、メチルアルコールを0.05モル含有するTHF溶液30mlを滴下ロートを使用して、上記のテトラキス（シクロペンチルアミノ）シラン0.05モルを含有するTHF溶液中に徐々に滴下した。滴下終了後、 40°C に昇温し3時間反応し完結した。反応混合物の溶媒等を減圧下に留去し、主生成物として得られるトリス（シクロペンチルアミノ）メトキシシランを減圧蒸留精製した。得られた化合物のC, H, N, の元素分析を行い、Cが61.55%（61.68%）、Hが10.70%（10.68%）、Nが13.42%（13.49%）であった（括弧内の数値は理論量である）。

実施例 29

<アミノシラン化合物の合成 10>

15 20 25

定法によって、四塩化ケイ素を10倍モル量のシクロヘキシルアミンとトルエン溶媒中で反応させることによってテトラキス（シクロヘキシルアミノ）シラン合成し、再結晶法で精製した。テトラキス（シクロヘキシルアミノ）シラン0.05モルを含有するTHF溶液60mlを、十分に窒素ガスで置換した三口フラスコに窒素雰囲気下に、分取し、攪拌下に、 -10°C まで冷却した。ついで、メチルアルコールを0.05モル含有するTHF溶液30mlを、滴下ロートを使用して、上記のテトラキス（シクロヘキシルアミノ）シラン0.05モルを含有するTHF溶液中に徐々に滴下した。滴下終了後、 40°C に昇温し3時間反応し完結した。反応混合物の溶媒等を減圧下に留去し、主生成物として得られるトリス（シクロヘキシルアミノ）メトキシシランを減圧蒸留精製した。得られた化合物のC, H, N, の元素分析を行い、Cが64.45%（64.53%）、Hが11.10%（11.12%）、Nが11.86%（11.88%）であった（括弧内の数値は理論量である）。

実施例 30

＜アミノシラン化合物の合成 11＞

定法により、*t*-ブチルアミン 0.12 モルを含有するトルエン溶液 80 ml を、十分に窒素ガスでパージした三口フラスコに窒素ガス雰囲気
5 下に分取し、攪拌下に、 -10°C に冷却、これに *n*-BuMgCl を 0.12 モル含有する THE 溶液 60 ml を滴下ロートを使用して徐々に加えた。滴下終了後、 50°C で 1 時間反応し、完結した。こうして得られた *t*-ブチルアミンのマグネシウム塩のスラリーを、十分に窒素ガスでパ
10 ージした三口フラスコに窒素ガス雰囲気下に分取したテトラメトキシシラン 0.06 モルを含有するトルエン溶液を攪拌下に、 -10°C に冷却した系に徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温して、 50°C で 3 時間反応した。別途、メチルアミン 0.06 モルを含有するトルエン 30 ml を -10°C に冷却し、市販の BuLi のヘキサン溶液から調製した
15 0.06 モルの BuLi を含有するヘキサン溶液 50 ml を滴下ロートを使用して滴下し、滴下終了後、 40°C で 2 時間反応して、メチルアミンのリチウム塩のスラリーを調製し、上記の反応混合物を -10°C に冷却した系に、メチルアミンのリチウム塩のスラリーを、滴下し反応させた。滴下後、 50°C において 3 時間反応させた。反応混合物を遠心分離法により窒素雰囲気下に固体と溶液を分離し、更にトルエン 20 ml で
20 固体を洗浄し、溶液に追加した。減圧下に溶媒等を留去し、主生成物として得られたビス (*t*-ブチルアミノ) (メチルアミノ) メトキシシランを減圧蒸留精製した。得られた化合物の C, H, N, の元素分析を行い、C が 51.42% (51.45%)、H が 11.61% (11.66%)、N が 17.89% (18.00%) であった (括弧内の数値は理論量で
25 ある)。

実施例 31

<アミノシラン化合物の合成 1 2 >

- 定法により、*t*-ブチルアミン 0.06 モルを含有するトルエン溶液 40 ml を、十分に窒素ガスでパージした三口フラスコに窒素ガス雰囲気下に分取し、攪拌下に、 -10°C に冷却、これに *n*-BuMgCl を 0.06 モル含有する THE 溶液 60 ml を滴下ロートを使用して徐々に加えた。滴下終了後、 50°C で 1 時間反応し、完結した。こうして得られた *t*-ブチルアミンのマグネシウム塩のスラリーを、十分に窒素ガスでパージした三口フラスコに窒素ガス雰囲気下に分取したテトラメトキシシラン 0.06 モルを含有するトルエン溶液を攪拌下に、 -10°C に冷却した系に徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温して、 50°C で 2 時間反応した。これを反応混合物 (1) とする。別途、メチルアミン 0.06 モルを含有するトルエン 30 ml を -10°C に冷却し、市販の BuLi のヘキサン溶液から調製した 0.06 モルの BuLi を含有するヘキサン溶液 50 ml を滴下ロートを使用して滴下し、滴下終了後、 40°C で 2 時間反応して、メチルアミンのリチウム塩のスラリーを調製し、上記の反応混合物 (1) を -10°C に冷却した系に、メチルアミンのリチウム塩のスラリーを、滴下し反応させた。滴下後、 50°C において 3 時間反応させた。これを反応混合物 (2) とする。更に別途、エチルアミン 0.06 モルを含有するトルエン 30 ml を -10°C に冷却し、市販の BuLi のヘキサン溶液から調製した 0.06 モルの BuLi を含有するヘキサン溶液 50 ml を滴下ロートを使用して滴下し、滴下終了後、 40°C で 2 時間反応して、エチルアミンのリチウム塩のスラリーを調製し、上記の反応混合物 (2) を -10°C に冷却した系に、メチルアミンのリチウム塩のスラリーを、滴下し反応させた。滴下後、 50°C において 3 時間反応させた。反応混合物を遠心分離法により窒素雰囲気下に固体と溶液を分離し、更にトルエン 20 ml で固体を 2 回洗浄し、溶液に

追加した。減圧下に溶媒等を留去し、主生成物として得られた (t-ブチルアミノ) (メチルアミノ) (エチルアミノ) メトキシシランを減圧蒸留精製した。得られた化合物の C, H, N, の元素分析を行い、C が 46.76% (46.79%)、H が 11.23% (11.29%)、N が 20.35% (20.46%) であった (括弧内の数値は理論量である)。

実施例 3 2

<アミノシラン化合物の合成 1 3>

定法により、シクロヘキシルアミン 0.12 モルを含有するトルエン溶液 80 ml を、十分に窒素ガスでパージした三口フラスコに窒素ガス雰囲気下に分取し、攪拌下に、 -10°C に冷却、これに $n\text{-BuMgCl}$ を 0.12 モル含有する THE 溶液 60 ml を滴下ロートを使用して徐々に加えた。滴下終了後、 50°C で 1 時間反応し、完結した。こうして得られたシクロヘキシルアミンのマグネシウム塩のスラリーを、十分に窒素ガスでパージした三口フラスコに窒素ガス雰囲気下に分取したテトラエトキシシラン 0.06 モルを含有するトルエン溶液を攪拌下に、 -10°C に冷却した系に徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温して、 50°C で 3 時間反応した。別途、エチルアミン 0.06 モルを含有するトルエン 30 ml を -10°C に冷却し、市販の BuLi のヘキサン溶液から調製した 0.06 モルの BuLi を含有するヘキサン溶液 50 ml を滴下ロートを使用して滴下し、滴下終了後、 40°C で 2 時間反応して、エチルアミンのリチウム塩のスラリーを調製し、上記の反応混合物を -10°C に冷却した系に、エチルアミンのリチウム塩のスラリーを、滴下し反応させた。滴下後、 50°C において 3 時間反応させた。反応混合物を遠心分離法により窒素雰囲気下に固体と溶液を分離し、更にトルエン 20 ml で固体を洗浄し、溶液に追加した。減圧下に溶媒等を留去し、

主生成物として得られたビス(シクロヘキシルアミノ)(エチルアミノ)エトキシシランを減圧蒸留精製した。得られた化合物のC、H、Nの元素分析を行い、Cが61.25%(61.29%)、Hが11.10%(11.25%)、Nが13.25%(13.40%)であった(括弧内の数値は理論量である)。

実施例33

<アミノシラン化合物の合成14>

定法により、イソブチルアミン0.14モルを含有するトルエン溶液80mlを、十分に窒素ガスでパージした三口フラスコに窒素ガス雰囲気下に分取し、攪拌下に、 -10°C に冷却、これに $n\text{-BuMgCl}$ を0.14モル含有するTHE溶液60mlを滴下ロートを使用して徐々に加えた。滴下終了後、 50°C で1時間反応し、完結した。こうして得られたイソブチルアミンのマグネシウム塩のスラリーを、十分に窒素ガスでパージした三口フラスコに窒素ガス雰囲気下に分取したテトラ- n -プロポキシシラン0.07モルを含有するトルエン溶液を攪拌下に、 -10°C に冷却した系に徐々に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温して、 50°C で3時間反応した。別途、メチルアミン0.07モルを含有するトルエン30mlを -10°C に冷却し、市販のBuLiのヘキサン溶液から調製した0.07モルのBuLiを含有するヘキサン溶液50mlを滴下ロートを使用して滴下し、滴下終了後、 40°C で2時間反応して、メチルアミンのリチウム塩のスラリーを調製し、上記の反応混合物を -10°C に冷却した系に、メチルアミンのリチウム塩のスラリーを、滴下し反応させた。滴下後、 50°C において3時間反応させた。反応混合物を遠心分離法により窒素雰囲気下に固体と溶液を分離し、更にトルエン20mlで固体を洗浄し、溶液に追加した。減圧下に溶媒等を留去し、主生成物として得られたビス(イソブチルアミノ)(メチルアミノ)ブ

ロポキシシランを減圧蒸留精製した。得られた化合物のC, H, N, の元素分析を行い、Cが55.10% (55.12%)、Hが11.92% (11.95%)、Nが16.01% (16.07%)であった(括弧内の数値は理論量である)。

5 実施例 3 4

<重合用触媒の形成及び重合>

ビス(パーヒドロイソキノリノ)(メチルアミノ)メトキシシラン0.13mmolに代えて実施例26で得たトリス(エチルアミノ)メトキシシラン0.13mmolとした以外は、実施例7記載の方法と同様に

10 行なった。その結果を第3表に併載する。

実施例 3 5

トリス(エチルアミノ)メトキシシランに代えて実施例27で得たトリス(イソプロピルアミノ)メトキシシランを用いた以外は、実施例34と同様に実験を行なった。得られた結果を第3表に示した。

15 実施例 3 6

トリス(エチルアミノ)メトキシシランに代えて実施例28で得たトリス(シクロペンチルアミノ)メトキシシランを用いた以外は、実施例34と同様に実験を行なった。得られた結果を第3表に示した。

実施例 3 7

20 トリス(エチルアミノ)メトキシシランに代えて実施例29で得たトリス(シクロヘキシルアミノ)メトキシシランを用いた以外は、実施例34と同様に実験を行なった。得られた結果を第3表に示した。

実施例 3 8

25 トリス(エチルアミノ)メトキシシランに代えて実施例30で得たビス(tert-ブチルアミノ)(メチルアミノ)メトキシシランを用いた以外は、実施例34と同様に実験を行なった。得られた結果を第3表に示した。

実施例 3 9

トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 3 1 で得た（*t*-ブチルアミノ）（メチルアミノ）（エチルアミノ）メトキシシランを用いた以外は、実施例 3 4 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 3 5 表に示した。

実施例 4 0

トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 3 2 で得たビス（シクロヘキシルアミノ）（エチルアミノ）エトキシシランを用いた以外は、実施例 3 4 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 3 表に 10 示した。

実施例 4 1

トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 3 3 で得たビス（イソブチルアミノ）（メチルアミノ）プロポキシシランを用いた以外は、実施例 3 4 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 3 表に示 15 した。

実施例 4 2

<重合用触媒の形成及び重合>

固体触媒成分 1 に代えて上記で得られた固体触媒成分 2 を用いた以外は、実施例 3 4 と同様に重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた 20 結果を第 3 表に示す。

実施例 4 3

<重合用触媒の形成及び重合>

固体触媒成分 1 に代えて上記で得られた固体触媒成分 3 を用いた以外は、実施例 3 4 同様に重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結 25 果を第 3 表に示す。

(第3表)

| 例番号 | 重合活性 g-PP/g-cat. | H I 重量% | B D g/ml | M I g/10min | M _w /M _n |
|-------|---------------------|------------|-------------|----------------|--------------------------------|
| 実施例34 | 39,200 | 97.5 | 0.44 | 220 | - |
| 実施例35 | 41,600 | 96.2 | 0.44 | 280 | - |
| 実施例36 | 46,000 | 95.5 | 0.44 | 320 | - |
| 実施例37 | 47,800 | 95.1 | 0.44 | 520 | - |
| 実施例38 | 57,100 | 97.5 | 0.44 | 172 | - |
| 実施例39 | 46,100 | 96.5 | 0.44 | 189 | - |
| 実施例40 | 36,100 | 97.0 | 0.44 | 200 | - |
| 実施例41 | 51,000 | 96.8 | 0.44 | 174 | - |
| 実施例42 | 20,500 | 96.2 | 0.43 | 230 | - |
| 実施例43 | 40,200 | 96.4 | 0.45 | 220 | - |

実施例44

＜アミノシラン化合物の合成15＞

- 5 窒素ガスで充分置換されたフラスコにメチルアミン0.05モルを含有するTHF溶液60mlを分取し、攪拌下に-10℃に冷却し、これにBuLiを0.05モル含有するヘキサン溶液60mlを滴下ロートを使用して、窒素気流下に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃で2時間反応して完結した。別に用意した窒素パージしたフラスコにジシクロペンチルジメトキシシラン0.05モルを含有するトルエン溶液
- 10 60mlを窒素気流下に分取し、攪拌下に-10℃に冷却した。次いで、上記で合成した反応混合物のスラリー全量を滴下ロートを使用して、徐々にトルエン溶液中に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃
- 15 で2時間反応して完結した。反応終了後、窒素気流下に遠心分離法により、固体と液体を分離する10mlのトルエンで二回固体を洗浄し、溶

液部分に加えた。減圧下に溶媒を留去し、主成分として得られたジシクロペンチル（メチルアミノ）メトキシシランを減圧蒸留により、分離精製した。得られた化合物のC, H, Nの元素分析を行い、Cが63.34%（63.38%）、Hが11.01%（11.08%）、Nが6.10%（6.16%）であった（括弧内の数値は理論量である）。

実施例 4 5

<アミノシラン化合物の合成 1 6 >

窒素ガスで充分置換されたフラスコにメチルアミン0.06モルを含有するTHF溶液60mlを分取し、攪拌下に-10℃に冷却し、これにBuMgClを0.06モル含有するTHF溶液60mlを滴下ロートを使用して、窒素気流下に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃で2時間反応して完結した。別に用意した窒素パージしたフラスコにジイソプロピルジエトキシシラン0.06モルを含有するトルエン溶液60mlを窒素気流下に分取し、攪拌下に-10℃に冷却した。次いで、上記で合成した反応混合物のスラリー全量を滴下ロートを使用して、徐々にトルエン溶液中に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃で2時間反応して完結した。反応終了後、窒素気流下に遠心分離法により、固体と液体を分離する10mlのトルエンで二回固体を洗浄し、溶液部分に加えた。減圧下に溶媒を留去し、主成分として得られたジイソプロピル（メチルアミノ）エトキシシランを減圧蒸留により、分離精製した。得られた化合物のC, H, Nの元素分析を行い、Cが57.03%（57.08%）、Hが12.18%（12.24%）、Nが7.34%（7.40%）であった（括弧内の数値は理論量である）。

実施例 4 6

<アミノシラン化合物の合成 1 7 >

窒素ガスで充分置換されたフラスコにエチルアミン0.05モルを含有する

有する THF 溶液 60 ml を分取し、攪拌下に -10°C に冷却し、これに BuLi を 0.05 モル含有するヘキサン溶液 60 ml を滴下ロートを使用して、窒素気流下に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、 50°C で 2 時間反応して完結した。別に用意した窒素パージしたフラスコにシクロヘキシルメチルジエトキシシラン 0.05 モルを含有するトルエン溶液 60 ml を窒素気流下に分取し、攪拌下に -10°C に冷却した。次いで、上記で合成した反応混合物のスラリー全量を、滴下ロートを使用して、徐々にトルエン溶液中に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、 50°C で 2 時間反応して完結した。反応終了後、窒素気流下に遠心分離法により、固体と液体を分離する 10 ml のトルエンで二回固体を洗浄し、溶液部分に加えた。減圧下に溶媒を留去し、主成分として得られたシクロヘキシルメチル(エチルアミノ)エトキシシランを減圧蒸留により、分離精製した。得られた化合物の C、H、N の元素分析を行い、C が 61.23% (61.33%)、H が 11.63% (11.70%)、N が 6.44% (6.50%) であった。(括弧内の数値は理論量である)。

実施例 47

<アミノシラン化合物の合成 18>

窒素ガスで充分置換されたフラスコにメチルアミン 0.05 モルを含有する THF 溶液 60 ml を分取し、攪拌下に -10°C に冷却し、これに BuMgCl を 0.05 モル含有する THF 溶液 60 ml を滴下ロートを使用して、窒素気流下に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、 50°C で 2 時間反応して完結した。別に用意した窒素パージしたフラスコにシクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.05 モルを含有するトルエン溶液 60 ml を窒素気流下に分取し、攪拌下に -10°C に冷却した。次いで、上記で合成した反応混合物のスラリー全量を、滴下ロートを使用して、徐々にトルエン溶液中に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、

5 0 °Cで2時間反応して完結した。反応終了後、窒素気流下に遠心分離法により、固体と液体を分離する10 mlのトルエンで二回固体を洗浄し、溶液部分に加えた。減圧下に溶媒を留去し、主成分として得られたをシクロヘキシルメチル（メチルアミノ）メトキシシランを減圧蒸留により、分離精製した。得られた化合物のC、H、Nの元素分析を行い、Cが57.65%（57.70%）、Hが11.10%（11.30%）、Nが7.44%（7.48%）であった（括弧内の数値は理論量である）。

実施例48

<アミノシラン化合物の合成19>

10 窒素ガスで充分置換されたフラスコにメチルアミン0.06モルを含有するTHF溶液60 mlを分取し、攪拌下に-10°Cに冷却し、これにBuLiを0.06モル含有するヘキサン溶液60 mlを滴下ロートを使用して、窒素気流下に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50°Cで2時間反応して完結した。別に用意した窒素パージしたフラスコにt-

15 ブチルエチルジメトキシシラン0.06モルを含有するトルエン溶液60 mlを窒素気流下に分取し、攪拌下に-10°Cに冷却した。次いで、上記で合成した反応混合物のスラリー全量を、滴下ロートを使用して、徐々にトルエン溶液中に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50°Cで2時間反応して完結した。反応終了後、窒素気流下に遠心分離法によ

20 り、固体と液体を分離する10 mlのトルエンで二回固体を洗浄し、溶液部分に加えた。減圧下に溶媒を留去し、主成分として得られたをt-ブチルエチル（メチルアミノ）メトキシシランを減圧蒸留により、分離精製した。減圧下に溶媒等を留去し、主生成物として得られたt-ブチルエチル（メチルアミノ）メトキシシランを減圧蒸留精製した。得られた化

25 合物のC、H、Nの元素分析を行い、Cが54.73%（54.80%）、Hが12.00%（12.07%）、Nが7.92%（7.99%）で

あった（括弧内の数値は理論量である）。

実施例 49

<アミノシラン化合物の合成 20>

窒素ガスで充分置換されたフラスコにエチルアミン 0.05 モルを含有する THF 溶液 60 ml を分取し、攪拌下に -10°C に冷却し、これに BuLi を 0.05 モル含有するヘキサン溶液 60 ml を滴下ロートを使用して、窒素気流下に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、 50°C で 2 時間反応して完結した。別に用意した窒素パージしたフラスコに t-ブチルメチルジエトキシシラン 0.05 モルを含有するトルエン溶液 60 ml を窒素気流下に分取し、攪拌下に -10°C に冷却した。次いで、上記で合成した反応混合物のスラリー全量を、滴下ロートを使用して、徐々にトルエン溶液中に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、 50°C で 2 時間反応して完結した。反応終了後、窒素気流下に遠心分離法により、固体と液体を分離する 10 ml のトルエンで二回固体を洗浄し、溶液部分に加えた。減圧下に溶媒を留去し、主成分として得られたを t-ブチルメチル（エチルアミノ）エトキシシランを減圧蒸留により、分離精製した。得られた化合物の C、H、N の元素分析を行い、C が 56.98% (57.08%)、H が 12.20% (12.24%)、N が 7.35% (7.40%) であった（括弧内の数値は理論量である）。

20 実施例 50

<アミノシラン化合物の合成 21>

窒素ガスで充分置換されたフラスコにエチルアミン 0.05 モルを含有する THF 溶液 60 ml を分取し、攪拌下に -10°C に冷却し、これに BuLi を 0.05 モル含有するヘキサン溶液 60 ml を滴下ロートを使用して、窒素気流下に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、 50°C で 2 時間反応して完結した。別に用意した窒素パージしたフラスコにジ

シクロヘキシルジメトキシシラン0.05モルを含有するトルエン溶液60mlを窒素気流下に分取し、攪拌下に-10℃に冷却した。次いで、上記で合成した反応混合物のスラリー全量を、滴下ロートを使用して、徐々にトルエン溶液中に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃
5 で2時間反応して完結した。反応終了後、窒素気流下に遠心分離法により、固体と液体を分離する10mlのトルエンで二回固体を洗浄し、溶液部分に加えた。減圧下に溶媒を留去し、主成分として得られたジシクロヘキシル(エチルアミノ)メトキシシランを減圧蒸留により、分離精製した。得られた化合物のC、H、Nの元素分析を行い、Cが66.6
10 5%(66.85%)、Hが11.47%(11.59%)、Nが5.12%(5.20%)であった(括弧内の数値は理論量である)。

実施例51

<アミノシラン化合物の合成22>

窒素ガスで充分置換されたフラスコにメチルアミン0.06モルを含有するTHF溶液60mlを分取し、攪拌下に-10℃に冷却し、これ
15 にBuLiを0.06モル含有するヘキサン溶液60mlを滴下ロートを使用して、窒素気流下に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃で2時間反応して完結した。別に用意した窒素パージしたフラスコにジテ
-ブチルジメトキシシラン0.06モルを含有するトルエン溶液60ml
20 を窒素気流下に分取し、攪拌下に-10℃に冷却した。次いで、上記で合成した反応混合物のスラリー全量を、滴下ロートを使用して、徐々にトルエン溶液中に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃で2時間
25 反応して完結した。反応終了後、窒素気流下に遠心分離法により、固体と液体を分離する10mlのトルエンで二回固体を洗浄し、溶液部分に加えた。減圧下に溶媒を留去し、主成分として得られたジテ
-ブチル(メチルアミノ)メトキシシランを減圧蒸留により、分離精製した。得られ

た化合物のC、H、Nの元素分析を行い、Cが59.00% (59.05%)、Hが12.30% (12.39%)、Nが6.81% (6.89%)であった(括弧内の数値は理論量である)。

実施例52

5 <アミノシラン化合物の合成23>

窒素ガスで充分置換されたフラスコにn-プロピルアミン0.05モルを含有するTHF溶液60mlを分取し、攪拌下に-10℃に冷却し、これにBuLiを0.05モル含有するヘキサン溶液60mlを滴下ロー
10 トを使用して、窒素気流下に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃で2時間反応して完結した。別に用意した窒素パージしたフラス
コにジイソプロピルジメトキシシラン0.05モルを含有するトルエン
溶液60mlを窒素気流下に分取し、攪拌下に-10℃に冷却した。次
いで、上記で合成した反応混合物のスラリー全量を、滴下ロー
15 トを使用し、徐々にトルエン溶液中に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃で3時間反応して完結した。反応終了後、窒素気流下に遠心分離
法により、固体と液体を分離する10mlのトルエンで二回固体を洗浄
し、溶液部分に加えた。減圧下に溶媒を留去し、主成分として得られた
ジイソプロピル(n-プロピルアミノ)メトキシシランを減圧蒸留により、
20 分離精製した。得られた化合物のC、H、Nの元素分析を行い、Cが59.00% (59.05%)、Hが12.23% (12.39%)、N
が6.61% (6.89%)であった(括弧内の数値は理論量である)。

実施例53

<アミノシラン化合物の合成24>

窒素ガスで充分置換されたフラスコにメチルアミン0.06モルを
25 含有するTHF溶液60mlを分取し、攪拌下に-10℃に冷却し、これ
にBuMgClを0.06モル含有するTHF溶液60mlを滴下ロー

トを使用して、窒素気流下に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃で2時間反応して完結した。別に用意した窒素パージしたフラスコにフェニルメチルジメトキシシラン0.06モルを含有するトルエン溶液60mlを窒素気流下に分取し、攪拌下に-10℃に冷却した。次いで、上記で合成した反応混合物のスラリー全量を、滴下ロートを使用して、徐々にトルエン溶液中に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃で2時間反応して完結した。反応終了後、窒素気流下に遠心分離法により、固体と液体を分離する10mlのトルエンで二回固体を洗浄し、溶液部分に加えた。減圧下に溶媒を留去し、主成分として得られたフェニルメチル（メチルアミノ）メトキシシランを減圧蒸留により、分離精製した。得られた化合物のC、H、Nの元素分析を行い、Cが59.59%（59.62%）、Hが8.41%（8.34%）、Nが7.61%（7.73%）であった（括弧内の数値は理論量である）。

実施例54

15 <アミノシラン化合物の合成25>

窒素ガスで充分置換されたフラスコにエチルアミン0.05モルを含有するTHF溶液60mlを分取し、攪拌下に-10℃に冷却し、これにBuLi 0.05モル含有するヘキサン溶液60mlを滴下ロートを使用して、窒素気流下に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、50℃
20 で2時間反応して完結した。別に用意した窒素パージしたフラスコにジイソプロピルジ*n*-プロポキシシラン0.05モルを含有するトルエン溶液60mlを窒素気流下に分取し、攪拌下に-10℃に冷却した。次いで、上記で合成した反応混合物のスラリー全量を、滴下ロートを使用して、徐々にトルエン溶液中に滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、5
25 0℃で3時間反応して完結した。反応終了後、窒素気流下に遠心分離法により、固体と液体を分離する10mlのトルエンで二回固体を洗浄し、

- 溶液部分に加えた。減圧下に溶媒を留去し、主成分として得られたジイソプロピル（エチルアミノ）*n*-プロポキシシランを減圧蒸留により、分離精製した。得られた化合物のC、H、Nの元素分析を行い、Cが60.57%（60.77%）、Hが12.43%（12.52%）、Nが6.32%（6.44%）であった（括弧内の数値は理論量である）。

実施例 5 5

トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 4 4 で得たジシクロペンチル（メチルアミノ）メトキシシランを用いた以外は、実施例 3 4 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 4 表に示した。

10 実施例 5 6

トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 4 5 で得たジイソプロピル（メチルアミノ）エトキシシランを用いた以外は、実施例 3 4 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 4 表に示した。

実施例 5 7

- 15 トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 4 6 で得たシクロヘキシルメチル（エチルアミノ）エトキシシランを用いた以外は、実施例 3 4 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 4 表に示した。

実施例 5 8

- 20 トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 4 7 で得たシクロヘキシルメチル（メチルアミノ）メトキシシランを用いた以外は、実施例 3 4 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 4 表に示した。

実施例 5 9

- 25 トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 4 8 で得た α -ブチルエチル（メチルアミノ）メトキシシランを用いた以外は、実施例 3 4 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 4 表に示した。

実施例 6 0

トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 49 で得た *t*-ブチルメチル（エチルアミノ）エトキシシランを用いた以外は、実施例 34 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 4 表に示した。

実施例 6 1

- 5 トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 50 で得たジシクロヘキシル（エチルアミノ）メトキシシランを用いた以外は、実施例 34 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 4 表に示した。

実施例 6 2

- 10 トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 51 で得た *t*-ブチル（メチルアミノ）メトキシシランを用いた以外は、実施例 34 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 4 表に示した。

実施例 6 3

- 15 トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 52 で得たジイソプロピル（*n*-プロピルアミノ）メトキシシランを用いた以外は、実施例 34 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 4 表に示した。

実施例 6 4

トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 53 で得たフェニルメチル（メチルアミノ）メトキシシランを用いた以外は、実施例 34 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 4 表に示した。

- 20 実施例 6 5

トリス（エチルアミノ）メトキシシランに代えて実施例 54 で得たジイソプロピル（エチルアミノ）*n*-プロポキシシランを用いた以外は、実施例 34 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 4 表に示した。

実施例 6 6

- 25 固体触媒成分 1 に代えて実施例 13 で調製した固体触媒成分 2 を用い、実施例 55 と同様に重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果

を第 4 表に示す。

実施例 6 7

固体触媒成分 1 に代えて実施例 1 4 で調製した固体触媒成分 3 を用い、
実施例 5 5 と同様に重合用触媒の形成及び重合を行った。得られた結果
5 を第 4 表に示す。

(第 4 表)

| 例番号 | 重合活性 g-PP/g-cat. | H I 重量% | B D g/ml | M I g/10min | M _w /M _n |
|--------|---------------------|------------|-------------|----------------|--------------------------------|
| 実施例 55 | 50,500 | 98.0 | 0.44 | 90 | - |
| 実施例 56 | 48,600 | 97.8 | 0.44 | 120 | - |
| 実施例 57 | 49,000 | 97.5 | 0.44 | 240 | - |
| 実施例 58 | 52,800 | 95.1 | 0.44 | 96 | - |
| 実施例 59 | 48,100 | 97.5 | 0.44 | 80 | - |
| 実施例 60 | 45,800 | 97.5 | 0.44 | 180 | - |
| 実施例 61 | 51,100 | 97.0 | 0.44 | 70 | - |
| 実施例 62 | 48,900 | 98.1 | 0.44 | 90 | - |
| 実施例 63 | 45,000 | 96.2 | 0.43 | 210 | - |
| 実施例 64 | 48,200 | 97.4 | 0.45 | 96 | - |
| 実施例 65 | 47,100 | 96.5 | 0.43 | 193 | - |
| 実施例 66 | 21,500 | 97.2 | 0.44 | 230 | 7.3 |
| 実施例 67 | 51,100 | 95.7 | 0.43 | 99 | - |

実施例 6 8

トリス (エチルアミノ) メトキシシランの代わりに p-メトキシフェニ
10 ルメチル (エチルアミノ) エトキシシランを用いた以外は、実施例 3 4
と同様に実験を行なった。なお、得られた重合体の評価は、重合活性、
ヘプタン不溶部 (H I) 及びメルトインデックス (M I) とした。得ら

れた結果を第5表に示した。

実施例69

トリス(エチルアミノ)メトキシシランの代わりにテキシルメチル(エチルアミノ)メトキシシランを用いた以外は、実施例34と同様に実験5を行なった。得られた結果を第5表に示した。

実施例70

トリス(エチルアミノ)メトキシシランの代わりにジデカヒドロナフチル(エチルアミノ)メトキシシランを用いた以外は、実施例34と同様に実験を行なった。得られた結果を第5表に示した。

10 実施例71

トリス(エチルアミノ)メトキシシランの代わりにトリス(n-デシルアミノ)メトキシシランを用いた以外は、実施例34と同様に実験を行なった。得られた結果を第5表に示した。

実施例72

15 トリス(エチルアミノ)メトキシシランの代わりに(エチルアミノ)(メトキシ)-2,5-ジメチルシラシクロペンタンを用いた以外は、実施例34と同様に実験を行なった。得られた結果を第5表に示した。

実施例73

20 トリス(エチルアミノ)メトキシシランの代わりに(エチルアミノ)(メトキシ)-2,6-ジメチルシラシクロヘキサンをを用いた以外は、実施例34と同様に実験を行なった。得られた結果を第5表に示した。

実施例74

25 トリス(エチルアミノ)メトキシシランの代わりにベンジルエチル(エチルアミノ)エトキシシランを用いた以外は、実施例34と同様に実験を行なった。得られた結果を第5表に示した。

実施例75

トリス（エチルアミノ）メトキシシランの代わりにフェニルビニル（エチルアミノ）メトキシシランを用いた以外は、実施例 3 4 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 5 表に示した。

実施例 7 6

- 5 トリス（エチルアミノ）メトキシシランの代わりにトリス（エチルアミノ）*t*-ブトキシシランを用いた以外は、実施例 3 4 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 5 表に示した。

実施例 7 7

- 10 トリス（エチルアミノ）メトキシシランの代わりにトリス（エチルアミノ）シクロヘキソキシシランを用いた以外は、実施例 3 4 と同様に実験を行なった。得られた結果を第 5 表に示した。

（第 5 表）

| 例番号 | 重合活性 | H I | M I |
|--------|-------------|------|---------|
| | g-PP/g-cat. | 重量% | g/10min |
| 実施例 68 | 32,000 | 96.2 | 78 |
| 実施例 69 | 41,000 | 97.1 | 48 |
| 実施例 70 | 27,000 | 96.3 | 45 |
| 実施例 71 | 31,000 | 92.5 | 30 |
| 実施例 72 | 42,000 | 97.8 | 52 |
| 実施例 73 | 45,000 | 97.6 | 34 |
| 実施例 74 | 36,000 | 96.3 | 85 |
| 実施例 75 | 32,000 | 96.5 | 65 |
| 実施例 76 | 26,000 | 94.8 | 120 |
| 実施例 77 | 32,000 | 95.1 | 128 |

- 15 以上の結果から、アミノシラン化合物を外部ドナーとして含む触媒の存在下、プロピレンの重合を行うと、高い立体規則性のプロピレン重合

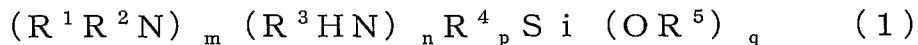
体を収率良く得られ、かつ水素レスポンスが良好であることがわかる。
また、アミノシラン化合物によっては得られるポリマーの分子量分布が
広くなることがわかる。

5 産業上の利用可能性

- 本発明のオレフィン類重合用触媒は、従来の触媒よりもポリマーの立体規則性及び収率を高度に維持でき、かつ水素量のメルトフローレイトへの大きな効果（以後単に「水素レスポンス」ということがある）が得られる。従って、重合に際して用いる水素量を削減できることや触媒の
- 10 活性が高いなどの機能により、汎用ポリオレフィンを低コストで提供し得ると共に、高機能性を有するオレフィン類の重合体の製造において有用性が期待される。

請求の範囲

1. 下記一般式 (1) ;



5 (式中、mは0、1または2の整数、n、qは1～3の整数、pは0、1または2の整数、 $m+n+p+q=4$ 、mが0の場合、qは1、pは3-nであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1～20の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基およびその誘導体、ビニル基、アリル基、アラルキル基であり、ヘテロ原子を含有してもよく、同一または異なっ
10 てもよく、 R^1 と R^2 は結合して環状を形成してもよく、 R^4 は炭素数1～20の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基およびその誘導体、ビニル基、アリル基、アラルキル基であり、ヘテロ原子を含有し
15 てもよく、同一または異なってもよく、mが0、nが1、qが1の場合、2つの R^4 は互いに結合して環状を形成してもよく、 R^5 は炭素数1～12の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基およびその誘導体、ビニル基、アリル基、アラルキル基であり、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。) で表されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒成分。

2. 前記一般式 (1) 中、 $m=n=p=q=1$ であることを特徴とする
20 請求項1記載のオレフィン類重合用触媒成分。

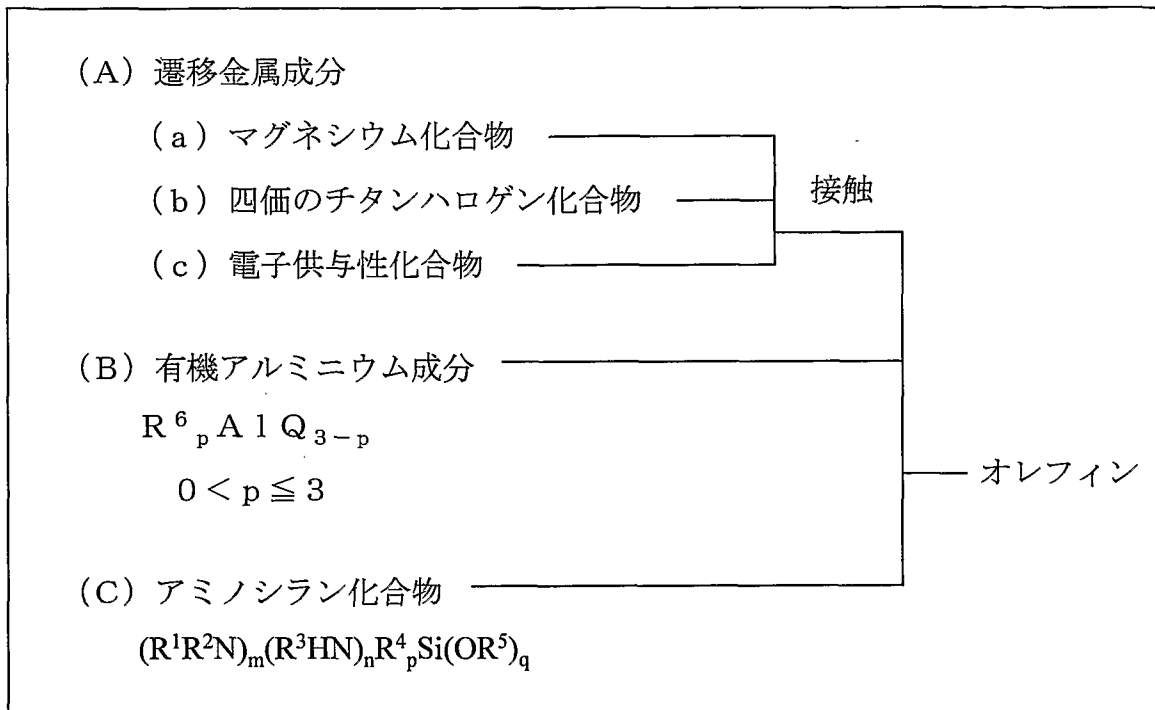
3. 前記一般式 (1) 中、 $m=0$ 、 $n=1$ 、 $p=2$ 、 $q=1$ であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン類重合用触媒成分。

4. 前記一般式 (1) 中、 $m=0$ 、 $n=2$ 、 $p=1$ 、 $q=1$ であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン類重合用触媒成分。

25 5. 前記一般式 (1) 中、 $m=0$ 、 $n=3$ 、 $p=0$ 、 $q=1$ であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン類重合用触媒成分。

6. 前記一般式 (1) 中、 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、 $p = 0$ 、 $q = 2$ であることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン類重合用触媒成分。
7. 前記一般式 (1) 中、 $m = 1$ 、 $n = 2$ 、 $p = 0$ 、 $q = 1$ であることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン類重合用触媒成分。
- 5 8. 前記一般式 (1) 中、 $m = 2$ 、 $n = 1$ 、 $p = 0$ 、 $q = 1$ であることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン類重合用触媒成分。
9. 請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載のオレフィン類重合用触媒成分を含有するオレフィン類重合用触媒。
- 10 (A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与性化合物を含有する固体触媒成分、
- (B) 下記一般式 (2) ; $R^6 p Al Q_{3-p}$ (2)
- (式中、 R^6 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 $0 < p \leq 3$ の実数である。) で表される有機アルミニウム化合物、および
- 15 (C) 請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載のオレフィン類重合用触媒成分、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。
11. 前記固体触媒成分 (A) が、マグネシウム化合物 (a)、4 価のチタンハロゲン化合物 (b) および電子供与性化合物 (c) を接触させることにより調製されることを特徴とする請求項 10 に記載のオレフィン類重合用触媒。
- 20 12. 請求項 9 又は 10 記載のオレフィン類重合用触媒の存在下に、オレフィン類の重合を行うことを特徴とするオレフィン類重合体の製造方法。
13. 前記オレフィン類が、プロピレンであることを特徴とする請求項
- 25 12 記載のオレフィン類重合体の製造方法。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315895

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)

C09C19/00-19/44, C08F4/60-4/70, C08F6/00-246/00, C08F301/00

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 | 1996-2006 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2006 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2006 |

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. |
|-----------|---|-----------------------|
| P, X | JP 2006-63281 A (Toho Catalyst Co., Ltd.), 09 March, 2006 (09.03.06), Claims 1 to 3, 6, 7 (Family: none) | 1, 3-5, 9-13 |
| P, X | JP 2006-63282 A (Toho Catalyst Co., Ltd.), 09 March, 2006 (09.03.06), Claims 1 to 4, 8, 9 (Family: none) | 1, 3-5, 9-13 |
| A | JP 7-109304 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 25 April, 1995 (25.04.95), Full text (Family: none) | 1-13 |

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
25 October, 2006 (25.10.06)

Date of mailing of the international search report
07 November, 2006 (07.11.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315895

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO 2004/016662 A1 (Ube Industries, Ltd.), 28 February, 2004 (28.02.04), Full text & EP 1538167 A1 & US 2005/202958 A1 | 1-13 |
| A | JP 2005-48045 A (Ube Industries, Ltd.), 24 February, 2005 (24.02.05), Full text & US 2005/32991 A1 | 1-13 |

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. C09C19/00-19/44, C08F4/60-4/70, C08F6/00-246/00, C08F301/00

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 | 1971-2006年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2006年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2006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 |
|-----------------|---|------------------|
| P, X | JP 2006-63281 A (東邦キャタリスト株式会社) 2006.03.09, 請求項 1-3, 6, 7 (ファミリーなし) | 1, 3-5, 9-13 |
| P, X | JP 2006-63282 A (東邦キャタリスト株式会社) 2006.03.09, 請求項 1-4, 8, 9 (ファミリーなし) | 1, 3-5, 9-13 |
| A | JP 7-109304 A (昭和電工株式会社) 1995.04.25, 全文 (ファミリー なし) | 1-13 |

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。

* 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

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

国際調査を完了した日

25.10.2006

国際調査報告の発送日

07.11.2006

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

4 J

3 5 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

| 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 | WO 2004/016662 A1 (宇部興産株式会社) 2004.02.28, 全文 & EP 1538167 A1 & US 2005/202958 A1 | 1-13 |
| A | JP 2005-48045 A (宇部興産株式会社) 2005.02.24, 全文 & US 2005/32991 A1 | 1-13 |