

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3946282号
(P3946282)

(45) 発行日 平成19年7月18日(2007.7.18)

(24) 登録日 平成19年4月20日(2007.4.20)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 210/16 (2006.01) CO8F 210/16
CO8F 4/6592 (2006.01) CO8F 4/6592

請求項の数 1 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-46359 (22) 出願日 平成8年3月4日(1996.3.4) (65) 公開番号 特開平8-269136 (43) 公開日 平成8年10月15日(1996.10.15) 審査請求日 平成15年2月6日(2003.2.6) (31) 優先権主張番号 MI 95A 000411 (32) 優先日 平成7年3月3日(1995.3.3) (33) 優先権主張国 イタリア(IT)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 596000718 モンテル テクノロジー カンパニー ビー ーブイ Montell Technology Company bv オランダ国、エムエス ホッフドルプ 2132、フークステーン 66</p> <p>(74) 代理人 100065248 弁理士 野河 信太郎</p> <p>(72) 発明者 ルイジ レスコニ イタリア国、フェラーラ 44100、ヴ ィア メンテッシ 43</p> <p>(72) 発明者 ファブリージョ ピエモンテシ イタリア国、フェラーラ 44100、コ ウアソウ デッラ ジオベッカ 151 最終頁に続く</p>
--	--

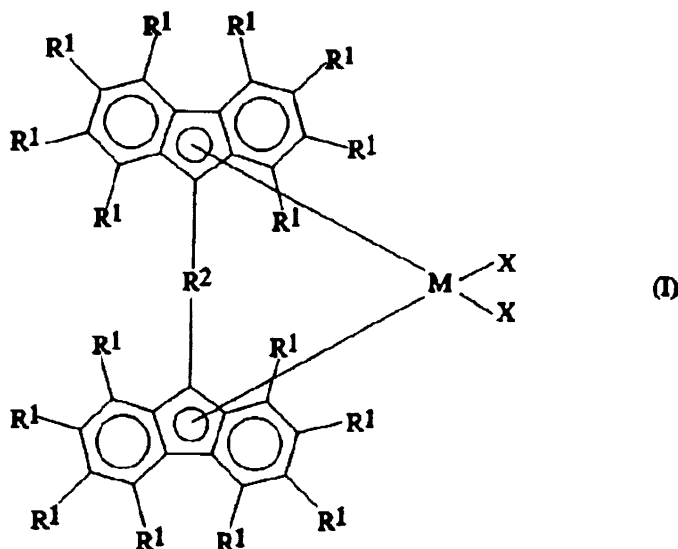
(54) 【発明の名称】 プロピレンのエチレンとのアモルファスコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 式(I) :

【化 1】



10

〔式中、

20

置換分 R^1 は同一または異なって、水素原子または $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であり；

橋状基 R^2 は $>SiR^1_2$ (R^1 は上記と同一意味である) であり；

M はチタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選択され；

置換分 X は同一または異なって、ハロゲン原子である]

のメタロセン化合物と、

(B) アルミノキサン、またはカチオンアルキルメタロセンを形成しうる 1 以上の化合物

との反応生成物からなる触媒の存在下で、プロピレンとエチレンの混合物を重合反応させる工程により得られ；

エチレン誘導単位の含量が、3 ~ 30 モル% で、その中でポリマー鎖中の CH_2 基の 2 % 以下が、 $(CH_2)_n$ 序列 (n は偶数) に存在し； 10

コポリマー中のエチレンモル% 含量 (% E) と、比 $PEP / (PEP + PEE + EEE)$ が、次の関係：

$$0.012 \% E + PEP / (PEP + PEE + EEE) \geq 1$$

(式中、% E はエチレンのモル% 含量を表し、PEP、PEE および EEE はそれぞれコポリマー中の序列プロピレン/エチレン/プロピレン、プロピレン/エチレン/エチレンおよびエチレン/エチレン/エチレンを表わす)

を満足し；

クラスター指数 $C.I.(E)$ が、0.7 以下の値を有し；

極限粘度数 ($I.V.$) が、0.5 dl/g より大きい値を有し； 20

比 M_w / M_n が、4 以下の値を有する

プロピレンのエチレンとのアモルファスコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明はプロピレンのエチレンとのアタクティックコポリマーおよびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

プロピレンの単独重合による生成物が結晶性かまたはアモルファスのいずれかであることがよく知られている。アイソタクティックまたはシンジオタクティック構造を有するポリプロピレンは結晶性であるので、実質的にアタクティック構造を有するポリプロピレンはアモルファスであることがわかる。アタクティックポリプロピレンは、“エム・ファリナ (M. Farina), トピックス ステレオケム. (Topics Stereochem.), 17, (1987), 1-111” に記載されたようなフィッシャーの式で表され、ポリマー鎖の一方側または他方側にランダムに配列したメチル基を有する。上記の刊行物に記載されているように、構造に関する有用な情報は NMR 分析で得ることができる。 30

【0003】

市場で入手可能なアモルファスコポリプロピレンは、主に接着組成物および添加剤としてビチューメンに使用されている。これはチグラー-ナッタタイプの触媒の存在下で得られるアイソタクティックポリプロピレンの副生物である。しかし製品の残部から少画分のアモルファスコポリプロピレンを分離するには、溶媒分離による費用のかさむ工程を必要とする。メタロセンタイプの触媒を用いて、高度の結晶度を有するポリプロピレンが一般に得られる。しかしいくつかのメタロセン触媒系では、プロピレンをアモルファスコポリプロピレンに重合させる。これらのポリマーは一般に低分子量であることで特徴づけられる。 40

【0004】

ごく最近、特定のメタロセン化合物の存在下でプロピレンを重合させることによって高分子量を有するプロピレンのアモルファスコポリマーが作られた。

特に、ヨーロッパ特許出願 EP-A-604,917 号には、プロピレンの重合反応によって直接得ることができるプロピレンのアモルファスコポリマーが記載されており、次の特徴を有する。 50

- (a) 極限粘度数 $[\eta] > 1 \text{ dl/g}$;
 (b) %シンジオタクティック二つ組 (diads) (r) - %アイソタクティック二つ組 (m) > 0 ;
 (c) 序列 $(\text{CH}_2)_n$ (n ≥ 2) 中の CH_2 2 % 以下 ;
 (d) ベルヌーイ指数 (B) = 1 ± 0.2 .

【 0 0 0 5 】

上記のアモルファスポリプロピレンは興味あるエラストマー性質を有する。にもかかわらずそのガラス転移温度 (T_g) は比較的高い (約 0°C) ことがわかっており、従ってこのポリマーから作られた製品は低温で使用することができない。ヨーロッパ特許出願 EP-A-604,908号には、プロピレンと高級 α -オレフィンとのアモルファスコポリマーの例が示され、このものは 0°C 以下の T_g 値を有する。しかし T_g を有意に低くし、アモルファスポリプロピレンといくらか異なった特性を有するポリマーを作るには、大量のコモノマーを導入することが必要である。

10

【 0 0 0 6 】

ヨーロッパ特許出願 EP-A-604,917号に記載のアモルファスポリプロピレンは、上記の EP-A-604,908号に記載の触媒の存在下でプロピレンの重合反応を行って得られ、この触媒は2つのフルオレニルリガンドが橋状結合したメタロセンをベースとするものである。しかしながら重合収率は満足しえるものではない。その上分子量調節剤としての水素を用いてポリマーの分子量を調整することができず、これは水素が触媒毒となるからである。

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決するための手段 】

上記のヨーロッパ特許出願 EP-A-604,908号に記載のタイプの触媒系でのプロピレンの重合反応が少量のエチレンの存在下で行われると、 T_g 値が比較的少量のコモノマー単位でも十分に 0°C 以下でありかつ分子量も調節されたエチレン単位で修飾されたプロピレンのアモルファスコポリマーが収率も改良されて得られることを意外にも見出した。

20

【 0 0 0 8 】

従ってこの発明の1つの観点によれば、エチレン誘導単位の含量が約 1 ~ 35 モル%で、その中でポリマー鎖中の CH_2 基の 2 % 以下が $(\text{CH}_2)_n$ 序列 (n は偶数) に存在するプロピレンのエチレンとのアモルファスコポリマーが提供される。

この発明の他の観点によれば、上記のプロピレンコポリマーの製造法を提供するものである。

30

【 0 0 0 9 】

【 発明の実施の形態 】

この発明によるプロピレンのコポリマーにおいて、エチレン誘導モノマー単位のモル含量は、約 3 ~ 30 % が好ましく、約 5 ~ 20 % がより好ましい。

この発明によるプロピレンのコポリマーはアタクティック構造を有し、従って実質的にアモルファスである。溶融エンタルピー (ΔH_f) は一般に測定できない。

【 0 0 1 0 】

^{13}C - NMR 分析により、ポリマー鎖のタクシテター、ポリマーの組成およびポリマー鎖内のコモノマーの分布の情報が得られる。

40

上記のプロピレンのコポリマーの構造は、実質的にアタクティックである。シンジオタクティック二つ組 (diads) (r) はアイソタクティック二つ組 (m) より大きい数値であることが観察されている。% r - % m の値は、0 より大で、特に 5 より大で、さらには 10 より大である。

【 0 0 1 1 】

この発明のコポリマーにおいて、ポリマー鎖中のエチレン単位は、ベルヌーイまたはランダム統計分布に関してより遊離されており、鎖中に等しい含量のエチレン単位を有する。従ってこの発明のコポリマーは2以上の連続エチレン単位の序列の数が非常に低い。

この発明のコポリマーにおけるエチレン単位の分布は、 ^{13}C - NMR によって分析された。アサイメントはトリット アイ . (Tritto I.) らの “ マクロモレクルス (Macromolecule

50

s), 1995, 28, 3342”に記載のものによった。三つ組 (triads) の分布は、次の関係から計算される。

【 0 0 1 2 】

$$\begin{aligned} \text{EEE} &= 1/2 \text{ S} & + 1/4 \text{ S} & & \text{PEE} &= \text{S} & & \text{EPE} &= \text{T} \\ \text{PEP} &= 1/2 \text{ S} & + 1/4 \text{ S} & & \text{PPE} &= 2 \text{ S} & - 2 \text{ T} & & \text{PPP} &= \text{T} \end{aligned}$$

上式において E E E , P E E , E P E , P E P , P P E , P P P はそれぞれコポリマー中の序列エチレン/エチレン/エチレン, プロピレン/エチレン/エチレン, エチレン/プロピレン/エチレン, プロピレン/エチレン/プロピレン, プロピレン/プロピレン/エチレンおよびプロピレン/プロピレン/プロピレンを表す。鎖中の遊離エチレン単位の数が高ければ高いほど、比 P E P / (P E P + P E E + E E E) の値が大きくなり 1 (unit

10

) に近づく。数値は標準化する。
この発明のコポリマーについて比 P E P / (P E P + P E E + E E E) の値は一般に 0 . 8 より高い。エチレン序列の数は、鎖中に存在するエチレン性単位の量に明らかに従属している。この発明の約 1 0 モル%までのエチレン単位含量であるコポリマーは、鎖に沿ってエチレン性序列を示さず、そのためコポリマーの比 P E P / (P E P + P E E + E E E) の値は 1 である。

【 0 0 1 3 】

特にこの発明のコポリマーにおいて、エチレンのモル%含量 (% E) と比 P E P / (P E P + P E E + E E E) は次の関係を満足する。

$$0 . 0 1 2 \% E + \text{PEP} / (\text{PEP} + \text{PEE} + \text{EEE}) = 1$$

20

好ましくは

$$0 . 0 1 \% E + \text{PEP} / (\text{PEP} + \text{PEE} + \text{EEE}) = 1$$

より好ましくは

$$0 . 0 0 8 \% E + \text{PEP} / (\text{PEP} + \text{PEE} + \text{EEE}) = 1$$

クラスター指数 (C . I .) は、ジェイ . シー . ランダル (J . C . Randall) “ ジャーン . マクロモル . スク . レヴ . ケム . フィス . (Journ . Macromol . Sc . - Rev . Chem . Phys .) , 19 89 , C20 , 201 ” に従って次のごとく定義される。

【 0 0 1 4 】

$$C . I . (E) = 1 - ([\text{PEP}]_{\text{obs}} - [\text{PEP}]_{\text{bern}}) / ([E] - [\text{PEP}]_{\text{bern}})$$

$$C . I . (P) = 1 - ([\text{EPE}]_{\text{obs}} - [\text{EPE}]_{\text{bern}}) / ([P] - [\text{EPE}]_{\text{bern}})$$

30

上式中 [E] と [P] は、コポリマー中におけるエチレン単位とプロピレン単位のモル区分である。

[P E P]_{obs} と [E P E]_{obs} は、コポリマー中におけるプロピレン/エチレン/プロピレン序列とエチレン/プロピレン/エチレン序列の標準化した実験濃度である。

【 0 0 1 5 】

[P E P]_{bern} と [E P E]_{bern} は、ランダム (またはベルヌーイ) コポリマー中のプロピレン/エチレン/プロピレン序列とエチレン/プロピレン/エチレン序列の標準化濃度をそれぞれ示す。すなわち

$$[\text{PEP}]_{\text{bern}} = [E] \cdot (1 - [E])^2$$

$$[\text{EPE}]_{\text{bern}} = [P] \cdot (1 - [P])^2$$

40

上式 [E] と [P] は次のごとく計算される。

【 0 0 1 6 】

$$[E] = [\text{EEE}] + [\text{EEP}] + [\text{PEP}]$$

$$[P] = [\text{PPP}] + [\text{PPE}] + [\text{EPE}]$$

C . I . = 1 のときランダム (またはベルヌーイ) コポリマーを有する。C . I . の値が 1 よりその程度が高ければ高いほどコポリマーはよりブロックからなる。逆に C . I . の値の程度が 1 (unity) より低ければ低いほどコモノマーはポリマー鎖中でより遊離しており、従ってコポリマーは “ スーパー - ランダム ” と呼ばれる。

【 0 0 1 7 】

この発明のコポリマーの場合、C . I . (E) の値は 1 より充分に低く、一般に 0 . 7

50

以下、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.3以下である。

この発明によるコポリマーの構造は非常にレジオレギュラーであることがわかっている。従って ^{13}C -NMR分析では $(\text{CH}_2)_n$ 序列(n は偶数)に関するシグナルを検出しない。鎖中の CH_2 基の1%以下が $(\text{CH}_2)_n$ 序列(n は偶数)に含まれるのが好ましい。

【0018】

この発明のポリマーは、産業的に興味のある分子量を有することがわかっている。上記のポリマーは一般に 0.5 dl/g より大きく、かつ 1.0 dl/g より大でもある極限粘度数(I.V.)の値を有する。

一般にこの発明のポリマーは、狭い分子量分布を有している。分子量分布の指数は、比 M_w/m_n で与えられ、この発明のポリマーは一般に4以下、好ましくは3.5以下、より好ましくは3以下である。

10

【0019】

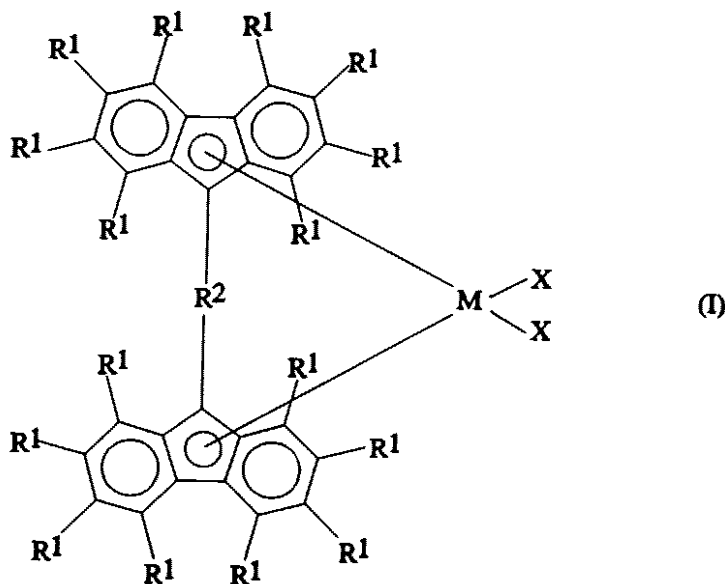
この発明のコポリマーはヘキサン、ヘプタンやトルエンなどのような通常の溶媒に一般に溶解性である。

この発明のコポリマーは、

(A)式(I)のメタロセン化合物

【0020】

【化2】



20

30

【0021】

〔式中、置換分 R^1 は同一または異なって、水素原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキル基、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ アルケニル基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ アリール基、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{20}$ アルカリール基または $\text{C}_7\sim\text{C}_{20}$ アラルキル基かつ2つの隣接する置換分 R^1 は5~8の炭素原子からなる環を形成してもよく、さらに置換分 R^1 はSiまたはGe原子を含有してもよい；橋状基 R^2 は $>\text{CR}^1_2$ 、 $>\text{SiR}^1_2$ 、 $>\text{GeR}^1_2$ 、 $>\text{NR}^1$ または $>\text{PR}^1$ (R^1 は上記と同一意味であり、かつ R^2 が $>\text{CR}^1_2$ 、 $>\text{SiR}^1_2$ または $>\text{GeR}^1_2$ のとき、2つの置換分 R^1 は3~8の原子からなる環を形成してもよい)；

40

Mは元素の周期律表(新IUPAC改定版)におけるグループ3、4あるいは5、もしくはランタニドグループまたはアクチニドグループに属するものから選択された遷移金属の原子であり；

置換分Xは同一または異なって、ハロゲン原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{SR}^1$ 、 NR^1_2 または $-\text{PR}^1_2$ (R^1 は上記と同じ意味であり)；

式 AlR^4_3 または Al_2R^4_6 (置換分 R^4 は同一または異なって R^1 またはハロゲンである)のアルミニウムの有機金属化合物との反応生成物であつてもよい〕と、

50

(B)式 AlR^4_3 または $Al_2R^4_6$ (置換分 R^4 は同一または異なって上記と同じ意味である) のアルミニウムの有機金属化合物とまたはカチオンアルキルメタロセンを形成しうる 1 以上の化合物と必要により混合された、アルミノキサンとの反応生成物からなる触媒の存在下で、プロピレンとエチレンの混合物を重合反応させることからなる方法によって作ることができる。

【0022】

橋状基 R^2 は、 $>SiR^1_2$ または $>GeR^1_2$ 基であることが好ましい。

遷移金属 M は、チタン、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれるのが好ましく、ジルコニウムが特に好ましい。

特に適する式 (I) を有するメタロセン化合物は、置換分 R^1 が水素原子で、橋状基 R^2 は $>SiR^1_2$ または $>GeR^1_2$ 基 (好ましくは $>Si(CH_3)_2$ 、より好ましくは $>Si(n-C_4H_9)_2$ 、M はジルコニウム原子、置換分 X はハロゲン原子または R^1 基 (好ましくは塩素原子またはメチル基) であるメタロセン化合物である。

【0023】

これらの化合物についての限定されない例としては次のものが挙げられる。

ジメチルシランジイルビス(フルオレニル)チタニウムジクロリド

ジメチルシランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジクロリド

ジメチルシランジイルビス(フルオレニル)チタニウムジメチル

ジメチルシランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル

ジメチルシランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジメチル

ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)チタニウムジクロリド

ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジクロリド

ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)チタニウムジメチル

ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル

ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジメチル。

【0024】

成分 (B) として使用されるアルミノキサンは、水と式 AlR^4_3 または $Al_2R^4_6$ (置換分 R^4 は同一または異なって、上記と同じ意味、但し少なくとも 1 つの R^4 はハロゲンと異なる) のアルミニウムの有機金属化合物との反応によって得ることができる。その場合、Al/水のモル比を約 1 : 1 と約 100 : 1 との間で反応させられる。

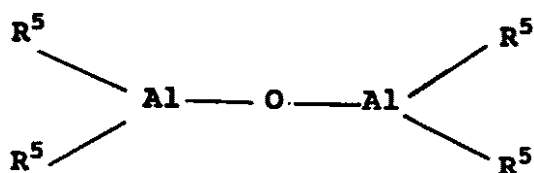
【0025】

アルミニウムとメタロセン化合物の金属とのモル比は、約 10 : 1 と約 5000 : 1 の間で、好ましくは約 100 : 1 と約 4000 : 1 の間である

この発明の方法に使用されるアルミノキサンは、次の少なくとも 1 つの基

【0026】

【化3】



【0027】

(式中、置換分 R^5 は同一または異なって、 R^1 または基 $-O-Al(R^5)_2$ であり、かついくつかの R^5 はハロゲン原子であってもよい)

を含有する線状、分枝状または環状化合物であると考えられる。基 R^1 はメチル、エチル、イソプロピルまたは 2, 4, 4-トリメチル-ペンチル基であるのが好ましい。

【0028】

10

20

30

40

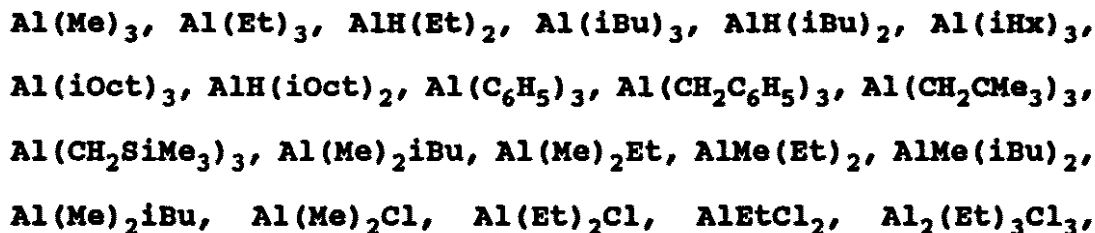
50

この発明に使用するのが好ましいアルミノキサンの例は、メチルアルモキサン(MAO)、イソブチルアルミノキサン(TIBAO)と2,4,4-トリメチル-ペンチルアルモキサン(TIOAO)であり、メチルアルモキサンが好ましい。異なるアルモキサンの混合物も同様に使用に適する。

式 AlR^4_3 または $Al_2R^4_6$ の化合物の限定されない例としては次のものがある。

【0029】

【化4】



10

【0030】

上式中、Me = メチル、Et = エチル、iBu = イソブチル、iHx = イソヘキシル、iOct = 2,4,4-トリメチル-ペンチル。

上記のアルミニウム化合物の中で、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

20

カチオンアルキルメタロセンを形成しうる化合物の限定されない例としては、式 Y^+Z^- の化合物である。ここで Y^+ はプロトンを供給できかつ式(I)の化合物中の橋状基 R^2 と不可逆的に反応しうるプロンステッド酸であり、 Z^- は配位結合せず、2つの化合物の反応から由来する活性触媒種を安定化できかつオレフィン基体と置換できるほど十分に活性である相溶性アニオンである。アニオン Z^- は1以上の硼素原子であるのが好ましい。アニオン Z^- は式 $BAr_4^{(-)}$ [置換分 Ar は同一または異なってフェニル、ペンタフルオロフェニル、ピス(トリフルオロメチル)フェニルのようなアリアル基である] のアニオンであるのがより好ましい。テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが特に好ましい。さらに式 BAr_3 をもつ化合物を使用するのが簡便である。

【0031】

この発明の方法に使用される触媒は、不活性支持体上で使用することもできる。シリカ、アルミナ、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、ポリエチレンやポリプロピレンのような不活性支持体に、メタロセン化合物(A)、またはメタロセン化合物(A)と成分(B)の反応生成物を堆積させるか、または成分(B)次いでメタロセン化合物(A)を堆積させることによって達成することができる。

30

【0032】

このようにして得られた固形の化合物は、さらにアルキルアルミニウム化合物を組み合わせ、そのまままたは必要により水と予備反応させて、気相重合に使用するのが有用である。

この発明によるプロピレンとエチレンの共重合方法は、液相中で、モノマーの液体混合物中で、または不活性な芳香族炭化水素溶媒(例えばトルエン)または脂肪族炭化水素溶媒(例えばn-ヘキサン)の存在下で、または気相中で行うことができる。

40

【0033】

重合温度は一般に $0 \sim 150$ 、特に $20 \sim 100$ 、さらには $30 \sim 80$ である。

コポリマーの分子量は、重合温度、触媒成分のタイプと濃度を単に変化さずことによって変えることができ、この発明ではこれをポリマー鎖中のエチレン誘導単位の含量を変化さずことによって有利に構成する。

【0034】

分子量分布は、異なるメタロセン化合物の混合物を使用することにより、または重合温度

50

および/または分子量調節剤の濃度を異にするいくつかの工程で重合を行うことにより変化させることができる。

重合収率は、触媒中のメタロセン成分の純度による。従ってこの発明の方法によって得られるメタロセン化合物は、そのまま、または精製処理に付したのち使用することができる。この発明の方法の収率は、プロピレンの対応するアモルファスホモポリマーの製造における収率よりも高く、このことはこの発明の別の利点を構成する。

【0035】

触媒の成分は、重合に先立ち互いに接触させることができる。接触時間は一般に1～60分で、5～20分が好ましい。次の実施例はこの発明を例証するものであるが、これによって限定されるものではない。

【0036】

【実施例】

特性化

コポリマー中のエチレンモノマー単位の含量及び炭素鎖で単離されたエチレン単位の量は、 ^{13}C -NMR分析により測定した。

コポリマーの ^{13}C -NMR分析は、ブルカ-(Bruker)社製AC200測定器を用い、 $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ 0.5cc中にポリマー約60～80mgを溶解して調製したサンプルを120の温度で行った。スペクトルを以下のパラメーターで記録した。

緩和遅れ = 12秒

走査数 = 4000～6000

【0037】

示差走査熱量計(DSC)による測定は、パーキン エルマー社(Perkin Elmer Co.Ltd.)製DSC-7測定器を用い、以下の操作に従って行った。サンプル約10mgを-100に冷却し、次いでそれらを20/分の等しい走査速度で100に加熱した。次いでこのサンプルを80/分の走査速度で-100に冷却し、1分間この温度に保持した。次いで第2走査を第1走査と同様の条件下で行った。報告した数値は、第2走査で得られたものである。ガラス転移点は、加熱曲線の変曲点として得られた。

極限粘度数[]は、テトラリン中、135で測定した。

【0038】

触媒成分の製造

ジメチルシランジイル-ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

($\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{ZrCl}_2$)

(a) リガンドの合成

n-ブチルリチウムの2.5Mヘキサン溶液120ミリリットル(0.30モル)を、テトラヒドロフラン(THF)400ミリリットルにフルオレン50g(0.30モル)を溶解して得られた溶液に、0の温度で攪拌しながら滴下した。添加後、溶液を室温まで上げ、ガスが発生し終わるまで、攪拌を更に5時間続けた。

【0039】

このようにして得られたフルオレンアニオン含有溶液を、THF100ミリリットルにジメチルジクロロシラン19.4g(0.15モル)を溶解して得られた溶液に、0の温度で攪拌しながら滴下した。添加後、溶液を室温まで上げ、攪拌を更に17時間続けた。

【0040】

次いで水150ミリリットルを加えることにより反応を停止し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させた。次いで、溶媒を除去するために真空で処理し、このようにして採取した固体をヘキサンから再結晶化した。

式(CH_3) $_2\text{Si}(\text{Flu})_2$ (式中、Flu=フルオレニル)のジメチルビスフルオレニルシラン37.8gを得、構造及び化学純度をGC-MS及び ^1H -NMRで確認した。

【0041】

(b) メタロセンの合成

10

20

30

40

50

メチルリチウムの1.4 Mジエチルエーテル(Et_2O)溶液31.25ミリリットルを、 Et_2O 75ミリリットルに(a)で得られたリガンド(CH_3)₂ $\text{Si}(\text{Flu})_2$ 8.5 g (0.0219モル)を溶解して得られた溶液に、0 °Cの温度で攪拌しながら滴下した。添加後、得られた懸濁液を室温まで上げ、ガスが発生し終わるまで、攪拌を更に5時間続けた。

【0042】

次いで懸濁液を濾過し、得られた明黄色粉末を Et_2O 及びペンタンで洗浄した。このようにして得られたリガンドのジアニオンを、 Et_2O 100ミリリットルに再懸濁し、次いで $\text{ZrCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5.1 g (0.0219モル)のペンタン150ミリリットル懸濁液に-78 °Cの温度で激しく攪拌しながら滴下した。添加後、得られた懸濁液を室温まで上げ、攪拌を更に17時間続けた。次いで懸濁液を乾燥し、生成物13.56 gを得た。

10

【0043】

ジブチルシランジイル-ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

($\text{Bu}_2\text{SiFlu}_2\text{ZrCl}_2$)

(a) リガンドの合成

フルオレン23.27 g (140ミリモル)を、 Et_2O 100ミリリットルに溶解し、溶液の温度を-78 °Cに調節した。次いでメチルリチウムの1.4 M- Et_2O 溶液140ミリリットルを滴下した。添加後、溶液を室温まで上げ、攪拌を一晩続けた。

【0044】

このようにして得られた溶液を、 Et_2O 50ミリリットルにジ(n-ブチル)ジクロロシラン14.9 g (70ミリモル)を溶解して得られた溶液に、-78 °Cの温度で攪拌しながら滴下した。添加後、溶液を室温まで上げ、攪拌を一晩続けた。

20

【0045】

次いで NH_4Cl の飽和溶液を加えることにより反応を停止し、有機相を採取し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。次いで、溶媒を除去するために真空で処理し、このようにして採取した固体を CH_3OH で洗浄し、真空で完全に乾燥した。

ジ(n-ブチル)ビスフルオレニルシラン23.39 gを得(収率70.7%)、その化学純度はGCで確認した(97%)。

【0046】

(b) メタロセンの合成

ジ(n-ブチル)ビス(9-フルオレニル)シラン4.72 g (10ミリモル)を、 Et_2O 100ミリリットルに溶解し、溶液の温度を-78 °Cに調節した。次いでメチルリチウムの1.4 M- Et_2O 溶液14.2ミリリットル(20ミリモル)を、攪拌しながら滴下した。添加後、溶液を室温まで上げ、攪拌を一晩続けた。

【0047】

リガンドのジアニオンの溶液を、-78 °Cの温度に調節した後、 $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.33 g (10ミリモル)をペンタン70ミリリットルに懸濁したフラスコに滴下した。添加後、溶液を室温まで上げ、攪拌を一晩続けた。固体を濾過により採取し、 Et_2O で洗浄した。次いで生成物を CH_2Cl_2 で繰り返し洗浄し、濾過により採取した。次いで CH_2Cl_2 を真空下で除去し、得られた鮮紅色、易流動性粉末を得た。ジ(n-ブチル)シランジイル-ビス(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドは、収量5.54 g (87%)であった。

40

【0048】

改質メチルアルモキサシ(M - MAO)

市販製品(エチル)のイソパーC溶液(62 g Al / リットル)を用いた。

【0049】

重合

実施例 1 ~ 2

プロピレン400 gを、磁気駆動螺旋型攪拌機、35 cm³ バレル及び耐熱性を備え、温

50

度制御のためのサーモスタットを接続し、 $Al i - Bu_3$ のヘキサン溶液で洗浄し、次いで60℃、窒素気流中で乾燥させたスチール製1.0リットルのジャケット付ブーチ(B⁷ch)オートクレーブに導入した。次いでオートクレーブを48℃で温度制御した。

【0050】

触媒/助触媒混合物を、表1に示される量のメタロセンをM-MAO溶液に溶解し、次いで少量のヘキサンで希釈し、室温で10分間攪拌し、次いでエチレン圧でバレルからオートクレーブに注入して濃い色の溶液を得ることにより作った。温度を速やかに50℃に上げ、重合を一定温度で1時間行った。

重合条件を表1に示す。得られたポリマーの特性に関するデータを表2に示す。DSC分析は、溶融エンタルピーの計数可能ないかなるピークをも示さなかった。¹³C-NMR分析は、 $(CH_2)_n$ 序列(nは偶数)に関する信号を検出しなかった。

【0051】

【表1】

実施例	メタロセン		A/Zr (モル)	C3/(C3+C2) (モル%)	収量 (g)	活性 (kg _{pol} /g _{met} ・h)
	タイプ	(mg)				
1	Me ₂ SiFlu ₂ ZrCl ₂	0.5	2000	—	48.36	96.7
2	Bu ₂ SiFlu ₂ ZrCl ₂	0.5	2000	—	85.58	171.1
3 (比較例)	Me ₂ SiFlu ₂ ZrCl ₂	0.87	2000	100.00	27.25	31.3
4 (比較例)	Bu ₂ SiFlu ₂ ZrCl ₂	1	2000	100.00	54.85	54.8
5	"	1	2000	98.67	287.75	143.9
6	"	2	500	98.67	299.88	75.0
7	"	2	500	99.50	191.88	45.0

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

【 表 2 】

実施例	エチレン (%)	NMR特性										I. V. (dl/g)	T _g (°C)
		PPP	PPE	EPE	PEP	PEE	EEE	C. I. (E)	C. I. (P)	PEP/(PEP+ PEE+EEE)			
1	28.7	0.235	0.259	0.181	0.27	0.05	0.004	0.31	0.82	0.833	1.1	-43	
2	28.7	0.289	0.285	0.139	0.247	0.037	0.002	0.28	0.88	0.864	0.8	-35	
3 (比較例)	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.3	+0.5	
4 (比較例)	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.44	+0.5	
5	12.3	0.66	0.18	0.038	0.115	0.005	0.003	0.27	0.97	0.919	1.22	-17	
6	13.6	0.596	0.23	0.038	0.127	0.009	0	0.25	0.97	0.934	1.36	-18	
7	5.5	0.828	0.106	0.011	0.055	0	0	0	0.99	1	1.32	-13	

【 0 0 5 3 】

実施例 3 ~ 4 (比較例)

エチレンを用いず、触媒/助触媒混合物をプロピレン圧でオートクレーブに注入する以外は、実施例 1 ~ 2 に記載の方法で行った。

重合条件を表 1 に示す。得られたポリマーの特性に関するデータを表 2 に示す。D S C

10

20

30

40

50

分析は、溶融エンタルピーの計数可能ないかなるピークをも示さなかった。 ^{13}C -NMR分析は、 $(\text{CH}_2)_n$ 序列 (n は偶数) に関する信号を検出しなかった。

【0054】

実施例 5 ~ 7

表 1 に示されるモル比で、エチレン/プロピレン混合物を、磁気駆動攪拌機、 100cm^3 パレル及び耐熱性を備え、 70°C 、プロピレン気流中で乾燥させたスチール製 4.25 リットルのジャケット付オートクレーブに導入した。

次いでオートクレーブを 50°C で温度制御し、触媒/助触媒混合物 5 ミリリットルを、実施例 1 ~ 2 に記載のように、エチレン圧でパレルからオートクレーブに注入することにより作った。重合を、初期と同じモル比のエチレン/プロピレン混合物の添加によって反応器中を一定圧力に維持し、一定温度で 2 時間行った。 600 ミリリットル加えることにより重合を停止させ、未反応モノマーを排出し、ポリマーを真空下、 70°C で 2 時間乾燥させた。

10

【0055】

重合条件を表 1 に示す。得られたポリマーの特性に関するデータを表 2 に示す。DSC分析は、溶融エンタルピーの計数可能ないかなるピークをも示さなかった。 ^{13}C -NMR分析は、 $(\text{CH}_2)_n$ 序列 (n は偶数) に関する信号を検出しなかった。

【0056】

【発明の効果】

この発明によれば、エチレン誘導単位の含量が約 $1 \sim 35$ モル%で、その中でポリマー鎖中の CH_2 基の 2% 以下が $(\text{CH}_2)_n$ 序列 (n は偶数) に存在するプロピレンのエチレンとのアモルファスコポリマーを提供できる。

20

また、この発明によれば、上記のプロピレンコポリマーの製造法を提供できる。

【0057】

この発明のコポリマーは、 0°C 以下のガラス転移温度 (T_g) を有し、それらコポリマーから製造される製品の低温度での使用を可能にする。

フロントページの続き

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開平07-033825(JP,A)
特開平06-234813(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 4/60- 4/70
C08F 6/00-246/00