

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7366012号
(P7366012)

(45)発行日 令和5年10月20日(2023.10.20)

(24)登録日 令和5年10月12日(2023.10.12)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 8 F 210/00 (2006.01) C 0 8 F 210/00
 C 0 8 F 220/04 (2006.01) C 0 8 F 220/04
 C 0 8 F 4/70 (2006.01) C 0 8 F 4/70
 C 0 8 F 2/38 (2006.01) C 0 8 F 2/38

請求項の数 23 (全23頁)

(21)出願番号	特願2020-522831(P2020-522831)	(73)特許権者	503191287
(86)(22)出願日	平成30年10月24日(2018.10.24)		中国石油化工股▲ふん▼有限公司
(65)公表番号	特表2021-500442(P2021-500442 A)		中華人民共和國100728北京市朝陽区朝陽門北大街22號
(43)公表日	令和3年1月7日(2021.1.7)	(73)特許権者	510016575
(86)国際出願番号	PCT/CN2018/111685		中国石油化工股▲ふん▼有限公司北京化工研究院
(87)国際公開番号	WO2019/080877		BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION
(87)国際公開日	令和1年5月2日(2019.5.2)		中華人民共和國100013北京市朝陽区北三環東路14号
審査請求日	令和3年8月16日(2021.8.16)		NO. 14, BEI SANHUAN E
(31)優先権主張番号	201711008111.7		最終頁に続く
(32)優先日	平成29年10月24日(2017.10.24)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		

(54)【発明の名称】 オレフィンと不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸誘導体との共重合体

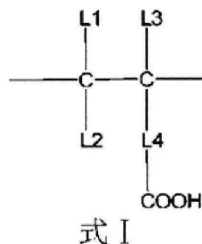
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

球状及び／又は略球状の共重合体粒子を含み、かつ少なくとも一部の球状及び／又は略球状の共重合体粒子の内部に空洞を有する、オレフィンと不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸誘導体との共重合体粒子であって、

前記共重合体粒子は、オレフィンから誘導される構造単位及び式 I 又は式 I の誘導体構造単位を含み、

【化1】



式 I 中、L1～L3 はそれぞれ独立に H 又は C₁～C₃₀ のアルキル基から選択され、L4 は側基を有する C₁～C₃₀ のアルキレン基であり、式 I の誘導体とは式 I の I I A 族、I I I A 族又は I I B 族金属塩を意味する、共重合体粒子。

【請求項2】

式 I 中、前記 C₁～C₃₀ のアルキル基は任意選択的に置換基で置換され、前記置換基は

ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$ のアリール基、シアノ基及びカルボキシル基から選択される1種又は複数種であり、及び/又は、L 4における前記側基はハロゲン、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基及び $C_1 \sim C_{20}$ のアルコキシ基から選択される1種又は複数種であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体粒子。

【請求項3】

前記球状及び/又は略球状の共重合体粒子の密度は $0.3000 \sim 0.8500 \text{ g/cm}^3$ であり、前記密度はGB/T 6343-2009を採用して測定されることを特徴とする請求項1又は2に記載の共重合体粒子。

【請求項4】

前記球状及び/又は略球状の共重合体粒子の密度は $0.4000 \sim 0.7500 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項3に記載の共重合体粒子。

【請求項5】

前記球状及び/又は略球状の共重合体粒子の平均粒径は $0.1 \sim 50.0 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の共重合体粒子。

【請求項6】

前記球状及び/又は略球状の共重合体粒子の平均粒径は $0.5 \sim 20.0 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項5に記載の共重合体粒子。

【請求項7】

内部に空洞を有する球状及び/又は略球状の共重合体粒子における空洞の体積は、球状及び/又は略球状の共重合体粒子の体積の $5 \sim 99\%$ であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の共重合体粒子。

【請求項8】

内部に空洞を有する球状及び/又は略球状の共重合体粒子における空洞の体積は、球状及び/又は略球状の共重合体粒子の体積の $30 \sim 95\%$ であることを特徴とする請求項7に記載の共重合体粒子。

【請求項9】

内部に空洞を有する球状及び/又は略球状の共重合体粒子における空洞の体積は、球状及び/又は略球状の共重合体粒子の体積の $50 \sim 90\%$ であることを特徴とする請求項8に記載の共重合体粒子。

【請求項10】

前記共重合体粒子において、式I又は式Iの誘導体の構造単位の含有量は、 $0.2 \sim 15.0 \text{ mol}\%$ であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の共重合体粒子。

【請求項11】

前記共重合体粒子において、式I又は式Iの誘導体の構造単位の含有量は、 $0.4 \sim 10.0 \text{ mol}\%$ であることを特徴とする請求項10に記載の共重合体粒子。

【請求項12】

前記共重合体粒子の数平均分子量は、 $5000 \sim 200000$ であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の共重合体粒子。

【請求項13】

前記共重合体粒子の数平均分子量は、 $15000 \sim 150000$ であることを特徴とする請求項12に記載の共重合体粒子。

【請求項14】

式I中、L1及びL2はHであり、L3はH、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基又はハロゲンで置換されたアルキル基であり、L4は側基を有する $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基であり、前記側基はハロゲン、 $C_6 \sim C_{10}$ のアリール基又は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基から選択される1種又は複数種であることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の共重合体粒子。

【請求項15】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の共重合体粒子の製造方法であって、アルカン溶媒の存在下で、オレフィンと式 I I で表される不飽和カルボン酸又は式 I I で表される不飽和カルボン酸の誘導体を、触媒及び任意選択的な連鎖移動剤と接触反応させて前記共重合体粒子が得られることを含み、

ただし、式 I I 中、 $L1 \sim L4$ の定義は、式 I の $L1 \sim L4$ と同義であり、

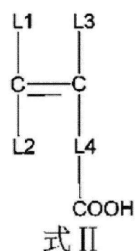
前記触媒は主触媒と助触媒を含み、主触媒は式 V で表される金属錯体から選択される少なくとも 1 種であり、

式 V 中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、同一又は異なって、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{24}$ の炭化水素基又は $C_1 \sim C_{24}$ のヒドロカルビルオキシ基から選択され、 $R^1 \sim R^3$ 、 R^9 、 R^{10} は任意選択的に相互に環を形成し、 $R^4 \sim R^6$ 、 R^7 、 R^8 は任意選択的に相互に環を形成し、

10

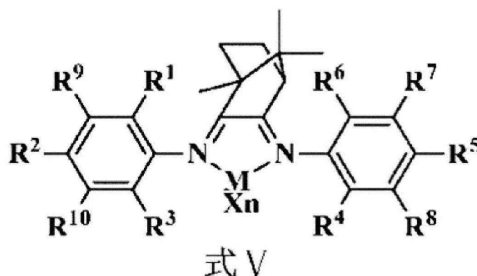
M は V I I I 族金属であり、X はハロゲン及び $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基から選択される 1 種又は複数種であり、n は M 価を満たす整数である。

【化 2】



20

【化 3】



30

【請求項 16】

式 V 中、 $R^7 \sim R^{10}$ は H であり、 $R^1 \sim R^6$ は同一又は異なって、それぞれ独立に H 又は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基から選択されることを特徴とする請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 17】

前記 M はニッケルであることを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の製造方法。

【請求項 18】

前記助触媒は、有機アルミニウム化合物及び / 又は有機ホウ素化合物から選択され、前記有機アルミニウム化合物は、アルキルアルミノキサン、アルキルアルミニウム、及びアルキルアルミニウムハライドから選択される 1 種又は複数種であり、

40

前記有機ホウ素化合物は芳香族炭化水素基ホウ素及び / 又はホウ酸塩から選択されることを特徴とする請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 19】

前記主触媒の反応系中の濃度は、 $0.00001 \sim 100 \text{ mmol/L}$ であり、

前記助触媒が有機アルミニウム化合物である場合、前記助触媒におけるアルミニウムと前記主触媒における M とのモル比は、 $(10 \sim 10000000) : 1$ であり、

前記助触媒が有機ホウ素化合物である場合、前記助触媒におけるホウ素と前記主触媒における M とのモル比は、 $(0.1 \sim 1000) : 1$ であることを特徴とする請求項 15 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 20】

50

前記連鎖移動剤は、アルキルアルミニウム、アルキルマグネシウム及びアルキル亜鉛から選択される１種又は複数種であり、

前記連鎖移動剤と主触媒におけるMとのモル比は(0.1～2000):1であることを特徴とする請求項15～19のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項21】

式IIで表される不飽和カルボン酸又は式IIで表される不飽和カルボン酸の誘導体の反応系中の濃度は0.01～6000mmol/Lであることを特徴とする請求項15～20のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項22】

反応の条件は、反応の温度が-50～50、反応の時間が10～200minであることを含むことを特徴とする請求項15～21のいずれか１項に記載の製造方法。

10

【請求項23】

請求項1～14のいずれか１項に記載の共重合体粒子又は請求項15～22のいずれか１項に記載の製造方法によって得られた共重合体粒子の発泡材料としての適用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本願は、2017年10月24日に提出された、名称が「オレフィン-不飽和カルボン酸重合体及びその製造方法」である中国特許出願CN201711008111.7の優先権を主張するものであり、その記載内容の全てを、ここに援用する。

〔技術分野〕

20

本発明は、オレフィン重合の技術分野に属し、オレフィンと不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸誘導体との共重合体に関する。

〔背景技術〕

ポリオレフィン製品は、安価で性能に優れ、適用範囲が広い。元来のポリオレフィンの優れた物理的・化学的性能を保持したまま、極性基を化学合成方法によりポリオレフィンの分子鎖に導入すると、その化学的不活性、擦染性、濡れ性及び他の材料との相溶性を改善し、その原料が具備しない新たな特性を付与することができる。

【0002】

より成熟した、極性基含有共重合体を製造する方法としては、主に共重合法とグラフト法がある。共重合法は、高圧ラジカル重合を用いて、オレフィンと極性基含有オレフィンモノマーとを共重合させることが多い。高圧ラジカル共重合では極性モノマーを直接ポリオレフィン鎖に導入することができるが、この方法は高温高圧条件が必要であり、エネルギー消費が高く、設備費用が高価である。

30

【0003】

配位触媒共重合は、常温常圧下のポリマーの製造技術として、エネルギー消費を低減させ、反応効率を向上させるなどの点で顕著な作用を有することによって注目されている。触媒が反応過程に関与することによりオレフィンモノマーと極性モノマーとの共重合反応活性化能が大幅に低下し、それにより低い温度及び圧力で高い分子量を有する機能ポリマーを得ることに有利である。従来、遷移金属錯体触媒によるオレフィンと不飽和カルボン酸との共重合についての文献報告が僅かであった。しかしながら、従来技術では、どのような方法で重合反応を行っても、得られたポリマーはいずれも粘稠な塊状固体となり、重合設備にスケールが生じやすく、ポリマーの輸送、溶媒除去、造粒等に困難を伴う。

40

〔発明の概要〕

本発明は、オレフィンと不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸誘導体との共重合体であって、当該共重合体は球状及び/又は略球状のポリマーを含み、当該球状及び/又は略球状のポリマーはオレフィンと不飽和カルボン酸又はその誘導体とが直接重合すれば得られ、造粒等の後加工を経ることなく、共重合体の形態が良く、産業上において良好な適用性がある、オレフィンと不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸誘導体との共重合体を提供する。

【0004】

50

本発明の第 1 の側面によれば、球状及び / 又は略球状のポリマーを含む、オレフィンと不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸誘導体との共重合体を提供する。

【 0 0 0 5 】

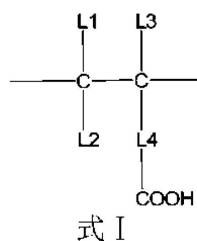
本発明の好ましい実施の態様によれば、前記共重合体は、少なくとも一部の球状及び / 又は略球状のポリマーの内部に空洞を有する。

【 0 0 0 6 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記共重合体は、オレフィンから誘導される構造単位及び式 I 又は式 I の誘導体構造単位を含む。

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】



10

式 I 中、L 1 ~ L 3 はそれぞれ独立に H 又は C₁ ~ C₃₀ のアルキル基から選択され、L 4 は側基を有する C₁ ~ C₃₀ のアルキレン基であり、式 I の誘導体は式 I の I I A 族、I I I A 族又は I I B 族金属塩であり、前記 C₁ ~ C₃₀ のアルキル基は任意選択的に置換基で置換され、好ましくは前記置換基はハロゲン、C₁ ~ C₁₀ のアルキル基、C₁ ~ C₁₀ のアルコキシ基、C₆ ~ C₁₀ のアリール基、シアノ基及びカルボキシル基から選択される 1 種又は複数種である。

20

【 0 0 0 8 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記 L 4 における側基はハロゲン、C₆ ~ C₂₀ のアリール基、C₁ ~ C₂₀ のアルキル基及び C₁ ~ C₂₀ のアルコキシ基から選択される 1 種又は複数種であり、前記 C₆ ~ C₂₀ のアリール基、C₁ ~ C₂₀ のアルキル基及び C₁ ~ C₂₀ のアルコキシ基は任意選択的に置換基で置換され、好ましくは前記置換基はハロゲン、C₁ ~ C₁₀ のアルキル基、C₁ ~ C₁₀ のアルコキシ基、C₆ ~ C₁₀ のアリール基及びカルボキシル基から選択される 1 種又は複数種である。

30

【 0 0 0 9 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記 L 4 における側基はハロゲン、C₆ ~ C₂₀ のアリール基、C₁ ~ C₂₀ のアルキル基、カルボキシ基で置換された C₁ ~ C₂₀ のアルキル基、及びアルコキシ基で置換された C₁ ~ C₂₀ のアルキル基から選択される 1 種又は複数種であり、好ましくは、前記側基はハロゲン、C₆ ~ C₂₀ のアリール基、C₁ ~ C₂₀ のアルキル基、カルボキシ基で置換された C₁ ~ C₁₀ のアルキル基、及びアルコキシ基で置換された C₁ ~ C₁₀ のアルキル基から選択される 1 種又は複数種であり、より好ましくは、前記側基はハロゲン、C₆ ~ C₁₀ のアリール基及び C₁ ~ C₁₀ のアルキル基から選択される 1 種又は複数種であり、さらに好ましくは、前記側基はハロゲン、フェニル基及び C₁ ~ C₆ のアルキル基から選択される 1 種又は複数種であり、前記 C₁ ~ C₆ のアルキル基にはメチル基、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、t - ブチル基、ペンチル基、及びヘキシル基が含まれる。

40

【 0 0 1 0 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、式 I 中、L 1 及び L 2 は H であり、L 3 は H 又は C₁ ~ C₃₀ のアルキル基であり、L 4 は側基を有する C₁ ~ C₃₀ のアルキレン基であり、前記 C₁ ~ C₃₀ のアルキル基は、任意選択的に置換基で置換され、好ましくは前記置換基はハロゲン、C₁ ~ C₁₀ のアルキル基、C₁ ~ C₁₀ のアルコキシ基、C₆ ~ C₁₀ のアリール基、シアノ基及びカルボキシル基から選択される 1 種又は複数種である。

【 0 0 1 1 】

50

本発明の好ましい実施の態様によれば、式 I 中、 L_1 及び L_2 は H であり、 L_3 は H、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基又はハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基であり、好ましくは L_3 は H 又は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基であり、 L_4 は側基を有する $C_1 \sim C_{20}$ のアルキレン基、例えば L_4 は側基を有するメチレン基、側基を有するエチレン基、側基を有するプロピレン基、側基を有するブチレン基、側基を有する C_5 アルキレン基、側基を有する C_6 アルキレン基、側基を有する C_7 アルキレン基、側基を有する C_8 アルキレン基、側基を有する C_9 アルキレン基、側基を有する C_{10} アルキレン基、側基を有する C_{12} アルキレン基、側基を有する C_{14} アルキレン基、側基を有する C_{18} アルキレン基、側基を有する C_{20} アルキレン基であり、好ましくは側基を有する $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン基である。

10

【0012】

本発明の好ましい実施の態様によれば、式 I 中、 L_1 及び L_2 は H であり、 L_3 は H 又は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基であり、 L_4 は側基を有する $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基である。

【0013】

本発明の好ましい実施の態様によれば、式 I 中、 L_1 及び L_2 は H であり、 L_3 は H 又は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基を含む）であり、 L_4 は側基を有する $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基である。

【0014】

本発明における C_n アルキレン基の炭素数 n は、直鎖上の C の個数を意味し、側基上の C の数を含まない。例えば、イソプロピリデン基（ $-CH_2-CH(CH_3)-$ ）は、本明細書において、側基（メチル基）を有する C_2 アルキレン基と称する。

20

【0015】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記球状及び／又は略球状のポリマーの密度は、 $0.3000 \sim 0.8500 \text{ g/cm}^3$ であり、例えば、 0.3000 g/cm^3 、 0.3500 g/cm^3 、 0.4000 g/cm^3 、 0.4500 g/cm^3 、 0.5000 g/cm^3 、 0.5500 g/cm^3 、 0.6000 g/cm^3 、 0.6500 g/cm^3 、 0.7000 g/cm^3 、 0.7500 g/cm^3 、 0.8000 g/cm^3 、 0.8500 g/cm^3 及びそれらの間の任意の値であってもよく、好ましくは $0.4000 \sim 0.7500 \text{ g/cm}^3$ であり、前記密度は GB/T 6463-2009 における方法を採用して測定される。

30

【0016】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記球状及び／又は略球状のポリマーの平均粒径は $0.1 \sim 50.0 \text{ mm}$ であり、例えば、 0.1 mm 、 0.5 mm 、 1.0 mm 、 2.0 mm 、 3.0 mm 、 5.0 mm 、 8.0 mm 、 10.0 mm 、 15.0 mm 、 20.0 mm 、 25.0 mm 、 30.0 mm 、 35.0 mm 、 40.0 mm 、 45.0 mm 、 50.0 mm 及びそれらの間の任意の値であってもよく、好ましくは $0.5 \sim 20.0 \text{ mm}$ である。

【0017】

本発明の好ましい実施の態様によれば、内部に空洞を有する球状及び／又は略球状のポリマーにおける空洞の体積は、球状及び／又は略球状のポリマーの体積の $5 \sim 99\%$ であり、例えば 5% 、 8% 、 10% 、 15% 、 20% 、 25% 、 30% 、 35% 、 40% 、 45% 、 50% 、 60% 、 70% 、 80% 、 90% 、 95% 、 99% 及びそれらの間の任意の値であってもよく、好ましくは $30 \sim 95\%$ であり、より好ましくは $50 \sim 90\%$ である。

40

【0018】

本発明の好ましい実施の態様によれば、内部に空洞を有する球状及び／又は略球状のポリマーは、コア-シェル構造のポリマーであり、そのうち、空洞がコアとなり、当該空洞を被覆するポリマー層がシェルとなる。本発明の好ましい実施の態様によれば、前記空洞は、球状及び／又は略球状である。

50

【 0 0 1 9 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記共重合体において、式 I 又は式 I の誘導体の構造単位の含有量は、 $0.2 \sim 15.0 \text{ mol } \%$ であり、例えば $0.2 \text{ mol } \%$ 、 $0.4 \text{ mol } \%$ 、 $0.5 \text{ mol } \%$ 、 $0.7 \text{ mol } \%$ 、 $0.8 \text{ mol } \%$ 、 $1.0 \text{ mol } \%$ 、 $1.5 \text{ mol } \%$ 、 $2.0 \text{ mol } \%$ 、 $3.0 \text{ mol } \%$ 、 $4.0 \text{ mol } \%$ 、 $5.0 \text{ mol } \%$ 、 $8.0 \text{ mol } \%$ 、 $9.0 \text{ mol } \%$ 、 $10.0 \text{ mol } \%$ 、 $11.0 \text{ mol } \%$ 、 $12.0 \text{ mol } \%$ 、 $13.0 \text{ mol } \%$ 、 $14.0 \text{ mol } \%$ 、 $15.0 \text{ mol } \%$ 及びそれらの間の任意の値であってよく、好ましくは $0.4 \sim 10.0 \text{ mol } \%$ である。

【 0 0 2 0 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記共重合体の数平均分子量は、 $5000 \sim 200000$ であり、好ましくは $15000 \sim 150000$ である。

10

【 0 0 2 1 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、融点は $45 \sim 130$ であり、例えば 45 、 50 、 60 、 70 、 80 、 90 、 100 、 110 、 120 、 130 及びそれらの間の任意の値である。

【 0 0 2 2 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記オレフィンから誘導される構造単位は、 $C_2 \sim C_{16}$ のオレフィンから誘導される構造単位を含み、好ましくは、 $C_2 \sim C_{16}$ の α -オレフィン又は $C_3 \sim C_{16}$ のシクロオレフィンから誘導される構造単位から選択される。

【 0 0 2 3 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記 α -オレフィン又はシクロオレフィンは、モノオレフィンである。例えば、前記オレフィンから誘導される構造単位は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、及び1-オクテンから誘導される1種又は複数種の構造単位であってもよい。

20

【 0 0 2 4 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記 I I A 族金属は Mg 又は Ca であり、好ましくは Mg であり、前記 I I I A 族金属は Al 又は Ga であり、好ましくは Al であり、前記 I I B 族金属は Zn 又は Cd であり、好ましくは Zn である。

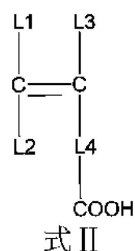
【 0 0 2 5 】

本発明の他の側面によれば、前記オレフィンと不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸誘導体との共重合体の製造方法であって、アルカン溶媒の存在下で、オレフィンと式 I I で表される不飽和カルボン酸又は式 I I で表される不飽和カルボン酸の誘導体を、触媒及び任意選択的な連鎖移動剤と接触反応させて前記共重合体を得られることを含む、製造方法を提供する。

30

【 0 0 2 6 】

【 化 2 】



40

ただし、式 I I における $L1 \sim L4$ の定義は、式 I における $L1 \sim L4$ と同義であり、不飽和カルボン酸の誘導体とは、不飽和カルボン酸の I I A、I I I A 又は I I B 族金属塩を意味する。

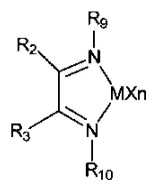
【 0 0 2 7 】

前記触媒は主触媒と助触媒を含み、主触媒は式 I I I で表される金属錯体である。

50

【 0 0 2 8 】

【 化 3 】



式III

式III中、 R_9 及び R_{10} は、同一又は異なって、それぞれ独立に、置換又は無置換の炭化水素基から選択され、 R_2 及び R_3 は、同一又は異なって、それぞれ独立に、H、ハロゲン、置換又は無置換の炭化水素基から選択され、 R_2 及び R_3 は任意選択的に相互に環を形成し、MはV I I I族金属であり、Xはハロゲン、炭化水素基及びヒドロカルビルオキシ基から選択される1種又は複数種であり、好ましくはハロゲン及び $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基のうちの1種又は複数種であり、nはM価を満たす整数である。

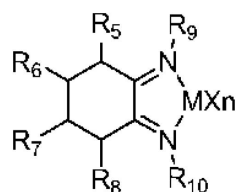
【 0 0 2 9 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記 R_9 及び R_{10} は、それぞれ独立に、置換又は無置換のアリール基もしくは置換又は無置換のアラルキル基から選択され、好ましくは置換又は無置換の $C_6 \sim C_{30}$ のアリール基もしくは置換又は無置換の $C_7 \sim C_{30}$ のアラルキル基から選択される。好ましくは、 R_9 及び R_{10} は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基又は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルオキシ基で置換された $C_6 \sim C_{30}$ のアリール基から選択され、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基又は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルオキシ基で置換されたフェニル基であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、イソブチル、n-ブチル、t-ブチル、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n-プロポキシ、イソブトキシ、n-ブトキシ及び/又はt-ブトキシで置換されたフェニル基である。

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記主触媒は、式IVで表される金属錯体である。

【 0 0 3 0 】

【 化 4 】



式IV

式IV中、 R_9 、 R_{10} 、M、X及びnは、式IIIと同義であり、 $R_5 \sim R_8$ は同一又は異なって、それぞれ独立に、H、ハロゲン、置換又は無置換の $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基から選択され、 $R_5 \sim R_8$ は任意選択的に相互に環を形成する。

【 0 0 3 1 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、式IV中、 $R_5 \sim R_8$ は、同一又は異なって、それぞれ独立に、H又は $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基から選択され、 $R_5 \sim R_8$ は任意選択的に相互に環を形成する。好ましくは、 $R_5 \sim R_8$ は同一又は異なって、それぞれ独立に、H又は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基から選択され、好ましくは R_5 及び R_8 が結合して環を形成し、MはV I I I族金属であり、Xはハロゲンから選択される。

【 0 0 3 2 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記主触媒は、式Vで表される金属錯体である。

10

20

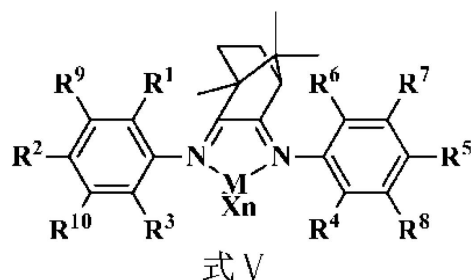
30

40

50

【 0 0 3 3 】

【 化 5 】



10

式V中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、同一又は異なって、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{24}$ の炭化水素基又は $C_1 \sim C_{24}$ のヒドロカルビルオキシ基から選択され、 $R^1 \sim R^3$ 、 R^9 、 R^{10} は任意選択的に相互に環を形成し、 $R^4 \sim R^6$ 、 R^7 、 R^8 は任意選択的に相互に環を形成し、M、X、nは、式III及び式IVと同義である。

【 0 0 3 4 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、式III、式IV及び式Vにおいて、前記Mはニッケルである。

【 0 0 3 5 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記Xはハロゲンであり、好ましくはBr又はClである。

20

【 0 0 3 6 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、式V中、 $R^1 \sim R^{10}$ は同一又は異なって、それぞれ独立に、H又は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基から選択され、好ましくはH又は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基から選択される。好ましくは、 $R^7 \sim R^{10}$ はHであり、 $R^1 \sim R^6$ は同一又は異なって、それぞれ独立にH又は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基から選択され、より好ましくは、 $R^7 \sim R^{10}$ はHであり、 $R^1 \sim R^6$ は同一又は異なって、それぞれ独立にH又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基（メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基及びブチル基を含む）から選択される。

【 0 0 3 7 】

30

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記主触媒は、以下の錯体から選ばれる1種又は複数種である。

錯体1、式Vにおいて、 $R^1 \sim R^6$ はいずれもメチル基であり、 $R^7 \sim R^{10}$ はHである。

錯体2、式Vにおいて、 $R^1 \sim R^6$ はいずれもエチル基であり、 $R^7 \sim R^{10}$ はHである。

錯体3、式Vにおいて、 $R^1 \sim R^6$ はいずれもイソプロピル基であり、 $R^7 \sim R^{10}$ はHである。

錯体4、式Vにおいて、 $R^1 \sim R^6$ はいずれもn-プロピル基であり、 $R^7 \sim R^{10}$ はHである。

錯体5、式Vにおいて、 $R^1 \sim R^6$ はいずれもブチル基であり、 $R^7 \sim R^{10}$ はHである。

錯体6、式Vにおいて、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 はいずれもメチル基であり、 R^2 、 R^5 、 $R^7 \sim R^{10}$ はいずれもHである。

40

錯体7、式Vにおいて、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 はいずれもエチル基であり、 R^2 、 R^5 、 $R^7 \sim R^{10}$ はいずれもHである。

錯体8、式Vにおいて、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 はいずれもn-プロピル基であり、 R^2 、 R^5 、 $R^7 \sim R^{10}$ はいずれもHである。

錯体9、式Vにおいて、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 はいずれもイソプロピル基であり、 R^2 、 R^5 、 $R^7 \sim R^{10}$ はいずれもHである。

錯体10、式Vにおいて、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 はいずれもブチル基であり、 R^2 、 R^5 、 $R^7 \sim R^{10}$ はいずれもHである。

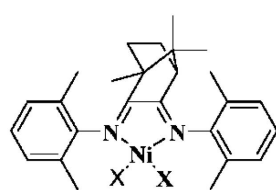
【 0 0 3 8 】

50

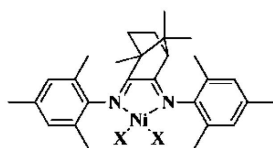
本発明の好ましい実施の態様によれば、前記主触媒は、式 a で表される化合物、式 b で表される化合物及び式 c で表される化合物から選択される少なくとも 1 種である。

【 0 0 3 9 】

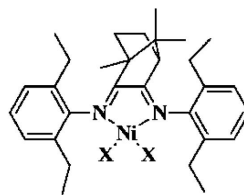
【 化 6 】



式 a



式 b



式 c

10

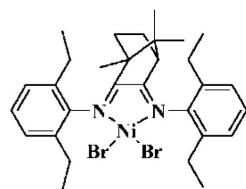
式 a ~ 式 c 中、X は Br または Cl を表す。

【 0 0 4 0 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記主触媒は、式 a 1 で表される化合物、式 b 1 で表される化合物及び式 c 1 で表される化合物から選択される少なくとも 1 種である。

【 0 0 4 1 】

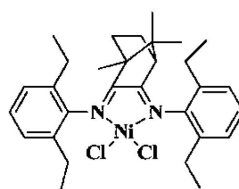
【 化 7 】



式 a1



式 b1



式 c1

20

本発明の好ましい実施の形態によれば、前記主触媒の反応系中の濃度は、0.00001 ~ 100 mmol / L であり、例えば、0.00001 mmol / L、0.00005 mmol / L、0.0001 mmol / L、0.0005 mmol / L、0.001 mmol / L、0.005 mmol / L、0.01 mmol / L、0.05 mmol / L、0.1 mmol / L、0.3 mmol / L、0.5 mmol / L、0.8 mmol / L、1 mmol / L、5 mmol / L、8 mmol / L、10 mmol / L、20 mmol / L、30 mmol / L、50 mmol / L、70 mmol / L、80 mmol / L、100 mmol / L 及びそれらの間の任意の値であり、好ましくは 0.0001 ~ 1 mmol / L であり、より好ましくは 0.001 ~ 0.5 mmol / L である。

【 0 0 4 2 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記助触媒は、有機アルミニウム化合物及び / 又は有機ホウ素化合物から選択される。

【 0 0 4 3 】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記有機アルミニウム化合物は、アルキルアルミノキサン、又は一般式が $AlR_nX^{1}_{3-n}$ である有機アルミニウム化合物（アルキルアルミニウム又はアルキルアルミニウムハライド）から選択され、一般式 $AlR_nX^{1}_{3-n}$ において、R は H、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基又は $C_1 \sim C_{20}$ のヒドロカルビルオキシ基であり、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルコキシ基、 $C_7 \sim C_{20}$ のアラルキル基又は $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基であり、 X^1 はハロゲンであり、好ましくは塩素又は臭素であり、 $0 < n \leq 3$ 。前記有機アルミニウム化合物の具体例には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、モノヒドロジエチルアルミニウム、モ

30

40

50

ノヒドロジイソブチルアルミニウム、モノクロロジエチルアルミニウム、モノクロロジイソブチルアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジクロロエチルアルミニウム、メチルアルミノキサン(MAO)、及び修飾メチルアルミノキサン(MMAO)が含まれるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、前記有機アルミニウム化合物はメチルアルミノキサン(MAO)である。

【0044】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記有機ホウ素化合物は、芳香族炭化水素基ホウ素及び/又はホウ酸塩から選択される。前記芳香族炭化水素基ホウ素は、置換又は無置換のフェニルボロンであることが好ましく、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンであることがより好ましい。前記ホウ酸塩は、N,N-ジメチルアニリニウム=テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート及び/又はトリフェニルメチリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートであることが好ましい。

10

【0045】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記助触媒が有機アルミニウム化合物である場合、前記助触媒におけるアルミニウムと前記主触媒におけるMとのモル比は、(10~1000000):1であり、例えば、10:1、20:1、50:1、100:1、200:1、300:1、500:1、700:1、800:1、1000:1、2000:1、3000:1、5000:1、10000:1、100000:1、1000000:1、10000000:1及びそれらの間の任意の値であり、(10~1000000):1であることが好ましく、(100~100000):1であることがより好ましい。前記助触媒が有機ホウ素化合物である場合、前記助触媒におけるホウ素と前記主触媒におけるMとのモル比は、(0.1~1000):1であり、例えば、0.1:1、0.2:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1、5:1、8:1、10:1、20:1、50:1、100:1、200:1、300:1、500:1、700:1、800:1、1000:1及びそれらの間の任意の値であり、(0.1~500):1であることが好ましい。

20

【0046】

本発明のいくつかの実施の態様においては、前記オレフィン $C_2 \sim C_{16}$ のオレフィンであり、好ましくは前記オレフィンはエチレン又は炭素数3~16の α -オレフィンである。

30

【0047】

本発明の他のいくつかの実施の態様においては、前記オレフィンは $C_3 \sim C_{16}$ の環状オレフィンであり、好ましくは5員又は6員の環状オレフィンである。

【0048】

本発明の好ましい実施の態様によれば、式IIで表される不飽和カルボン酸の具体例として、2-メチル-4-ペンテン酸、2,3-ジメチル-4-ペンテン酸、2,2-ジメチル-4-ペンテン酸、2-エチル-4-ペンテン酸、2-イソプロピル-4-ペンテン酸、2,2,3-トリメチル-4-ペンテン酸、2,3,3-トリメチル-4-ペンテン酸、2-エチル-3-メチル-4-ペンテン酸、2-(2-メチルプロピル)-4-ペンテン酸、2,2-ジエチル-4-ペンテン酸、2-メチル-2-エチル-4-ペンテン酸、2,2,3,3-テトラメチル-4-ペンテン酸、2-メチル-5-ヘキセン酸、2-エチル-5-ヘキセン酸、2-プロピル-5-ヘキセン酸、2,3-ジメチル-5-ヘキセン酸、2,2-ジメチル-5-ヘキセン酸、2-イソプロピル-5-ヘキセン酸、2-メチル-2-エチル-5-ヘキセン酸、2-(1-メチルプロピル)-5-ヘキセン酸、2,2,3-トリメチル-5-ヘキセン酸、2,2-ジエチル-5-ヘキセン酸、2-メチル-6-ヘプテン酸、2-エチル-6-ヘプテン酸、2-プロピル-6-ヘプテン酸、2,3-ジメチル-6-ヘプテン酸、2,4-ジメチル-6-ヘプテン酸、2,2-ジメチル-6-ヘプテン酸、2-イソプロピル-6-ヘプテン酸、2-メチル-6-ヘプテン酸、2,3,4-トリメチル-6-ヘプテン酸、2-メチル-2-エチル-6-ヘプテン酸、2-(1-メチルプロピル)-6-ヘプテン酸、2,2,3-ト

40

50

リメチル - 6 - ヘプテン酸、2, 2 - ジエチル - 6 - ヘプテン酸、2 - メチル - 7 - オクテン酸、2 - エチル - 7 - オクテン酸、2 - プロピル - 7 - オクテン酸、2, 3 - ジメチル - 7 - オクテン酸、2, 4 - ジメチル - 7 - オクテン酸、2, 2 - ジメチル - 7 - オクテン酸、2 - イソプロピル - 5 - メチル - 7 - オクテン酸、2 - イソプロピル - 7 - オクテン酸、2, 3, 4 - トリメチル - 7 - オクテン酸、2 - メチル - 2 - エチル - 7 - オクテン酸、2 - (1 - メチルプロピル) - 7 - オクテン酸、2, 2, 3 - トリメチル - 7 - オクテン酸、2, 2 - ジエチル - 7 - オクテン酸、2 - メチル - 8 - ノネン酸、2 - エチル - 8 - ノネン酸、2 - プロピル - 8 - ノネン酸、2, 3 - ジメチル - 8 - ノネン酸、2, 4 - ジメチル - 8 - ノネン酸、2, 2 - ジメチル - 8 - ノネン酸、2, 2 - ジエチル - 8 - ノネン酸、2 - イソプロピル - 5 - メチル - 8 - ノネン酸、2 - メチル - 9 - デセン酸、2, 3 - ジメチル - 9 - デセン酸、2, 4 - ジメチル - 9 - デセン酸又は2 - メチル - 10 - ウンデセン酸が挙げられる。

10

【0049】

本発明の好ましい実施の態様によれば、式IIで表される不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸の誘導体の反応系中の濃度は0.01~6000mmol/L、好ましくは0.1~1000mmol/Lであり、より好ましくは1~500mmol/Lであり、例えば、1mmol/L、10mmol/L、20mmol/L、30mmol/L、50mmol/L、70mmol/L、90mmol/L、100mmol/L、200mmol/L、300mmol/L、400mmol/L、500mmol/L及びそれらの間の任意の値であってもよい。

20

【0050】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記連鎖移動剤は、アルキルアルミニウム、アルキルマグネシウム及びアルキル亜鉛から選択される1種又は複数種である。

【0051】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記連鎖移動剤は、トリアルキルアルミニウム及び/又はジアルキル亜鉛であり、好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、ジメチル亜鉛及びジエチル亜鉛から選択される1種又は複数種である。

【0052】

本発明の好ましい実施の形態によれば、前記連鎖移動剤と主触媒におけるMとのモル比は(0.1~2000):1であり、例えば、0.1:1、0.2:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1、5:1、8:1、10:1、20:1、50:1、100:1、200:1、300:1、500:1、600:1、800:1、1000:1、2000:1及びそれらの間の任意の値であり、好ましくは(10~600):1である。

30

【0053】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記アルカン溶媒は、C₃~C₂₀のアルカンから選択される1種又は複数種である。好ましくはC₄~C₁₀のアルカン溶媒のうちの1種又は複数種である。例えば、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンから選択される1種又は複数種であってもよく、好ましくはヘキサン、ヘプタン及び/又はシクロヘキサンである。本発明者らは、アルカン溶媒のみににおいて、オレフィンと本発明で定義された構造を有する不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸の誘導体とが球状及び/又は略球状のポリマーを形成するとともに、少なくとも一部の球状及び/又は略球状のポリマーが中空構造を有することができることを見出した。

40

【0054】

本発明の好ましい実施の態様によれば、不飽和カルボン酸は、反応に先立って予め脱活性水素前処理を行い、好ましくは、上述した助触媒又は連鎖移動剤を使用して前記不飽和カルボン酸に対して前処理を行うことで不飽和カルボン酸中の活性水素を除去して不飽和カルボン酸の誘導体を形成し、すなわち不飽和カルボン酸のIIA、IIIA又はIIB族金属塩を形成する。好ましくは、前処理の過程において、不飽和カルボン酸中のカルボ

50

キシル基と助触媒又は連鎖移動剤とのモル比は、 $10 : 1 \sim 1 : 10$ である。

【0055】

本発明の好ましい実施の態様によれば、前記反応は、水及び酸素を遮断する条件下で行われる。

【0056】

本発明の好ましい実施の態様によれば、反応の条件は、反応の温度が $-50 \sim 50$ 、好ましくは $-20 \sim 50$ 、より好ましくは $0 \sim 50$ であり、例えば 0 、 10 、 20 、 30 、 40 、 50 及びそれらの間の任意の数値であってもよく、及び/又は、反応の時間が $10 \sim 200 \text{ min}$ 、好ましくは $20 \sim 60 \text{ min}$ であることを含む。本願発明者らは、上記温度範囲において、球状及び/又は略球状のポリマーを製造するのに有利であることを見出した。

10

【0057】

本発明において、反応の圧力は特に制限されず、モノマーを配位共重合反応させることができればよい。オレフィンがエチレンである場合、コスト低減及び重合プロセスの簡略化の観点から、反応器において、エチレンの圧力が $1 \sim 1000 \text{ atm}$ であることが好ましく、 $1 \sim 200 \text{ atm}$ であることがより好ましく、 $1 \sim 50 \text{ atm}$ であることがさらに好ましい。

【0058】

本発明において、前記「反応系」とは、溶媒、オレフィン、不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸誘導体単量体、触媒及び任意選択的な連鎖移動剤を含めてなる全体を意味する。

20

【0059】

本発明において、球状及び/又は略球状のポリマーの粒径は、本明細書では、体積が粒子の体積と等しい球体の直径に等しいとみなす。

【0060】

本発明において、用語「置換又は無置換」の置換とは、それによって限定された基、例えば、オレフィン又はアルカンのうちのC又はH原子が任意選択的に置換基で置換されることを意味し、前記置換基はハロゲン、炭化水素基（例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基）、オキソ（ $-O-$ ）、酸素、窒素、ホウ素、硫黄、リン、ケイ素、ゲルマニウム及びスズ原子を含む基から選択される。

30

【0061】

本発明において、「炭化水素基」及び「アルキル基」は、特に断らない限り、直鎖、分岐鎖及び環状の「炭化水素基」及び「アルキル基」を含む。「炭化水素基」は、特に断らない限り、本発明において脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を含み、脂肪族炭化水素基はアルキル基、オレフィン及びアルキニル基を含む。

【0062】

本発明の別の側面によれば、前記オレフィンと不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸誘導体との共重合体の発泡材料としての適用を提供する。

【0063】

本発明は、反応する不飽和カルボン酸単量体及び触媒を選択し、重合プロセスを制御することにより、形態の良好な球状及び/又は略球状のポリマーが製造され、得られた重合生成物が反応器にスケールを生じにくく、輸送しやすい。得られた球状及び/又は略球状のポリマーの少なくとも一部は中空構造を有しており、発泡プロセスを経ることなく発泡材料として使用することができ、工業用途において良好な将来性を有する。

40

[図面の簡単な説明]

添付図面は、本発明の更なる理解を提供するためのものであり、明細書の一部を構成し、本発明の実施例と共に本発明を解釈するためのものであり、本発明を限定するものではない。図面において、

[図1] 本発明の実施例2で得られた球状及び/又は略球状のポリマーの電子顕微鏡写真である。

50

[図 2] 本発明の実施例 2 で得られた内部に空洞を有する球状及び / 又は略球状のポリマーの断面電子顕微鏡写真である。

[発明を実施するための形態]

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【 0 0 6 4 】

本発明の結果は、以下の方式で表現される。

【 0 0 6 5 】

測定前にポリマーを酸溶液で洗浄処理し、ポリマー中の金属含有量 50 ppm であった。

【 0 0 6 6 】

共重合体のコモノマー含有量 (式 I で表される不飽和カルボン酸又は式 I で表される不飽和カルボン酸の誘導体の構造単位) : ^{13}C NMR スペクトル測定を用いて、400 MHz Bruker Avance 400 核磁気共鳴スペクトロメータで、10 mm PASEX 13 プローブを用いて、130 ° で重水素化テトラクロロエタンでポリマーサンプルを溶解させ分析試験を行って得られる。

【 0 0 6 7 】

共重合体の分子量 : PL - GPC 220 を用いて、トリクロロベンゼンを溶媒とし、150 ° で測定した (標準サンプル : PS、流速 : 1.0 mL/min、カラム : 3 × P1 gel 10 µm M1 × ED - B300 × 7.5 nm) 。

【 0 0 6 8 】

共重合体の融点は、示差走査熱量測定 (DSC) を用いて測定した。サンプル 10 mg を坩堝に入れ、Pekin Elmer DSC 8500 示差走査熱量計で測定した。窒素雰囲気下、昇温速度 10 ° /min で 0 ° から 180 ° まで昇温し、1 min 保温し、10 ° /min で 0 ° まで下げ、3 min 保温し、そして、10 ° /min で 180 ° まで昇温し、2 回目の昇温スキャンデータを記録した。

【 0 0 6 9 】

ポリマーの密度 : それぞれ GB / T 1033 - 1986 及び GB / T 6463 - 2009 試験を採用する。なお、GB / T 1033 - 1986 試験を採用する場合、試験物は共重合生成物からランダムに選択される。GB / T 6463 - 2009 試験を採用する場合、共重合体に球状又は略球状のポリマーが含まれている場合、試験物は球状又は略球状のポリマーからランダムに選択され、共重合体に球状又は略球状のポリマーが含まれていない場合、試験物は共重合生成物からランダムに選択される。

【 0 0 7 0 】

球状及び / 又は略球状のポリマーの粒径 : ASTM D1921 を採用して試験する。

【 0 0 7 1 】

実施例 1

機械的攪拌を備えた 1 L ステンレス重合釜を 130 ° で 6 h 連続乾燥し、熱時真空引きし N₂ ガスで 3 回置換した。重合系に 500 mL のヘキサンを注入し、同時に 2.5 µmol (1.6 mg) の錯体 a1、15 mmol (2.55 g) の 2,2 - ジメチル - 7 - オクテン酸、15 mL の AlEt₃ (1.0 mol/L のヘキサン溶液)、3 mL のメチルアルミノキサン (MAO) (1.53 mol/L のトルエン溶液) を加え、30 ° で、10 atm のエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に 20 体積 % 塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表 1 に示す。

【 0 0 7 2 】

実施例 2

機械的攪拌を備えた 1 L ステンレス重合釜を 130 ° で 6 h 連続乾燥し、熱時真空引きし N₂ ガスで 3 回置換した。重合系に 500 mL のヘキサンを注入し、同時に 2.5 µmol (1.6 mg) の錯体 a1、30 mmol (5.10 g) の 2,2 - ジメチル - 7 -

10

20

30

40

50

オクテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

【0073】

実施例3 (比較)

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.6 mg)の錯体a1、30 mmol (5.10 g)の2,2-ジメチル-7-オクテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、60 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

【0074】

実施例4

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.6 mg)の錯体a1、30 mmol (5.10 g)の2,2-ジメチル-7-オクテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、0.25 mLのジエチル亜鉛(1 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

【0075】

実施例5

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.6 mg)の錯体a1、30 mmol (5.10 g)の2,2-ジメチル-7-オクテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、0.5 mLのジエチル亜鉛(1 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

【0076】

実施例6 (比較)

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.6 mg)の錯体a1、30 mmol (5.10 g)の2,2-ジメチル-7-オクテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、80 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

【0077】

実施例7

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.6 mg)の錯体a1、50 mmol (8.51 g)の2,2-ジメチル-7-

オクテン酸、50 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

【0078】

実施例 8

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.6 mg)の錯体a1、100 mmol (17.02 g)の2,2-ジメチル-7-オクテン酸、100 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

10

【0079】

実施例 9

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.6 mg)の錯体a1、30 mmol (4.69 g)の2,2-ジメチル-6-ヘプテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

20

【0080】

実施例 10

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.6 mg)の錯体a1、30 mmol (4.26 g)の2-イソプロピル-4-ペンテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

30

【0081】

実施例 11

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.5 mg)の錯体b1、30 mmol (5.10 g)の2,2-ジメチル-7-オクテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、60 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

40

【0082】

実施例 12

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.5 mg)の錯体b1、50 mmol (8.51 g)の2,2-ジメチル-7-

50

オクテン酸、50 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、60 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

【0083】

実施例13

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.4 mg)の錯体c1、30 mmol (5.10 g)の2,2-ジメチル-7-オクテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

【0084】

実施例14

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.6 mg)の錯体a1、30 mmol (5.10 g)の2,2-ジメチル-7-オクテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)を加え、 $\text{Ni/B} = 1$ となるように2.5 mLのN,N-ジメチルアニリニウム=テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートのトルエン溶液(1 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

【0085】

実施例15

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に2.5 μmol (1.6 mg)の錯体a1、30 mmol (5.10 g)の2,2-ジメチル-7-オクテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)を加え、3 mLの AlEt_2Cl (2 mmol/Lのヘキサン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

【0086】

実施例16

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのヘキサンを注入し、同時に5.0 μmol (3.2 mg)の錯体a1、30 mmol (5.10 g)の2,2-ジメチル-7-オクテン酸、30 mLの AlEt_3 (1.0 mol/Lのヘキサン溶液)、3 mLのメチルアルミノキサン(MAO) (1.53 mol/Lのトルエン溶液)を加え、30 で、10 atmのエチレン圧を維持し、30 min 攪拌反応させた。最後に20体積%塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表1に示す。

【0087】

比較例1

機械的攪拌を備えた1 Lステンレス重合釜を130 で6 h連続乾燥し、熱時真空引きし N_2 ガスで3回置換した。重合系に500 mLのトルエンを注入し、同時に2.5 μmol

10

20

30

40

50

ol (1 . 6 m g) の錯体 a 1、3 0 m m o l (5 . 1 0 g) の 2 , 2 - ジメチル - 7 - オクテン酸、3 0 m L の A l E t ₃ (1 . 0 m o l / L のヘキサン溶液)、3 m L のメチルアルミノキサン (M A O) (1 . 5 3 m o l / L のトルエン溶液) を加え、3 0 で、1 0 a t m のエチレン圧を維持し、3 0 m i n 攪拌反応させた。最後に 1 体積 % 塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表 1 に示す。

【 0 0 8 8 】

比較例 2

機械的攪拌を備えた 1 L ステンレス重合釜を 1 3 0 で 6 h 連続乾燥し、熱時真空引きし N₂ ガスで 3 回置換した。重合系に 5 0 0 m L のヘキサンを注入し、同時に 2 . 5 μ m o l (1 . 6 m g) の錯体 a 1、3 0 m m o l (5 . 5 3 g) の 1 0 - ウンデセン酸、3 0 m L の A l E t ₃ (1 . 0 m o l / L のヘキサン溶液)、3 m L のメチルアルミノキサン (M A O) (1 . 5 3 m o l / L のトルエン溶液) を加え、3 0 で、1 0 a t m のエチレン圧を維持し、3 0 m i n 攪拌反応させた。最後に 2 0 体積 % 塩酸で酸化されたエタノール溶液で中和し、ポリマーを得た。重合活性及びポリマーの性能パラメータを表 1 に示す。

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

50

【表 1】

(表 1)

No.	錯体	重合活性 10 ⁶ g/mol Ni/h	Mn(万)	コモノマー 含有量 (mol %)	融点 (°C)	共重合体に球状又は略球状のポリマーがあるか	密度 ^a (g・cm ⁻³)	密度 ^b (g・cm ⁻³)	球状又は略球状のポリマーの平均粒径 (mm)
実施例 1	a1	11.2	10.4	0.52	117.3	有り	0.965	0.672	1.4
実施例 2	a1	15.8	11.7	0.94	119.8	有り	0.975	0.675	1.2
実施例 3	a1	14.7	7.1	0.91	60.2	無し	0.952	0.940	-
実施例 4	a1	9.4	8.0	0.93	118.0	有り	0.975	0.672	1.1
実施例 5	a1	7.6	6.1	0.94	118.4	有り	0.975	0.672	1.0
実施例 6	a1	8.8	2.8	0.72	-	無し	0.924	0.912	-
実施例 7	a1	18.6	12.8	1.73	120.1	有り	0.980	0.677	1.2
実施例 8	a1	12.4	11.2	3.33	119.8	有り	0.984	0.678	1.0
実施例 9	a1	14.5	12.0	0.94	120.2	有り	0.976	0.726	0.7
実施例 10	a1	11.7	8.3	0.92	118.9	有り	0.974	0.768	1.1
実施例 11	b1	18.6	5.9	1.02	122.3	有り	0.980	0.705	0.8
実施例 12	b1	21.6	6.8	2.07	123.4	有り	0.986	0.710	0.7

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

50

【表 2】

(表 1 のつづき)

実施例 13	c1	14.4	11.8	0.92	119.1	有り	0.975	0.674	1.3
実施例 14	a1	13.1	10.7	1.04	119.2	有り	0.975	0.675	1.1
実施例 15	a1	8.4	6.7	0.73	119.0	有り	0.975	Nd	0.8
実施例 16	a1	14.2	6.3	0.92	119.7	有り	0.975	0.650	2.5
比較例 1	a1	16.7	11.8	0.96	119.8	無し	0.975	0.958	-
比較例 2	a1	15.7	10.7	0.83	119.4	無し	0.975	0.964	-

密度^a (g cm⁻³) は GB/T1033-1986 試験を採用する。
密度^b (g cm⁻³) は GB/T6463-2009 試験を採用する。

なお、上述した実施例は、あくまでも本発明を解釈するためのものであり、本発明を何ら制限するものではない。典型的な実施例を参照しながら本発明を説明したが、これらに用いられる用語は、限定的なものではなく、記述的及び解釈的な用語であると理解されるべきである。本発明は、特許請求の範囲に規定された範囲内において変更され得ると共に、本発明の要旨を逸脱しない範囲で修正され得る。また、本発明は、特定の方法、材料及び実施例に関するものであるが、本発明はここに開示された特定の例に限定されるものではなく、同様な機能を有する他の全ての方法及び適用に拡張可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 1 】

【図 1】本発明の実施例 2 で得られた球状及び / 又は略球状のポリマーの電子顕微鏡写真である。

【図 2】本発明の実施例 2 で得られた内部に空洞を有する球状及び / 又は略球状のポリマーの断面電子顕微鏡写真である。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

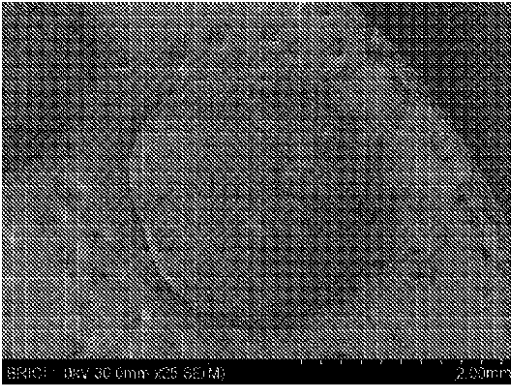


图 1

【図 2】

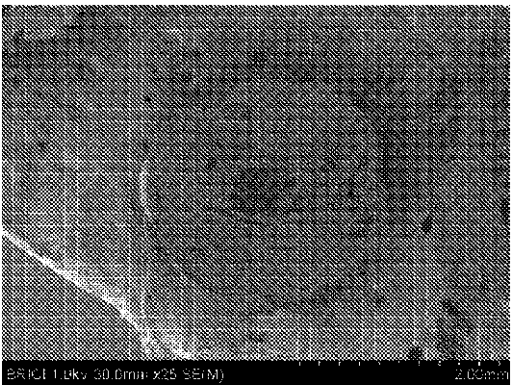


图 2

10

20

30

40

50

フロントページの続き

AST ROAD, CHAOYANG DISTRICT, BEIJING 100013, CHINA

(74)代理人 110000338

弁理士法人 HARA KENZO WORLD PATENT & TRADEMARK

(72)発明者 高榕

中華人民共和国 100013 北京市朝陽区北三環東路 14 号

(72)発明者 郭子芳

中華人民共和国 100013 北京市朝陽区北三環東路 14 号

(72)発明者 周俊領

中華人民共和国 100013 北京市朝陽区北三環東路 14 号

(72)発明者 劉東兵

中華人民共和国 100013 北京市朝陽区北三環東路 14 号

(72)発明者 傅捷

中華人民共和国 100013 北京市朝陽区北三環東路 14 号

(72)発明者 賴菁菁

中華人民共和国 100013 北京市朝陽区北三環東路 14 号

(72)発明者 黄廷傑

中華人民共和国 100013 北京市朝陽区北三環東路 14 号

(72)発明者 徐世媛

中華人民共和国 100013 北京市朝陽区北三環東路 14 号

(72)発明者 李欣陽

中華人民共和国 100013 北京市朝陽区北三環東路 14 号

審査官 常見 優

(56)参考文献

特開 2010 - 241885 (JP, A)

特開昭 60 - 168631 (JP, A)

特公昭 46 - 019177 (JP, B1)

特開昭 59 - 080413 (JP, A)

特開 2002 - 145947 (JP, A)

米国特許出願公開第 2002 / 0156207 (US, A1)

特開平 09 - 272713 (JP, A)

中国特許出願公開第 101531725 (CN, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB 名)

C08F 6 / 00 - 246 / 00

C08F 301 / 00

C08F 4 / 00 - 4 / 82

C08F 2 / 00 - 2 / 60

C08L 1 / 00 - 101 / 16

C08K 3 / 00 - 13 / 08

C08C 19 / 00 - 19 / 44

C08J 9 / 00 - 9 / 42