

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5000038号  
(P5000038)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 4/32 (2006.01)** CO8F 4/32  
**CO8F 2/06 (2006.01)** CO8F 2/06  
**CO8F 2/38 (2006.01)** CO8F 2/38  
**CO8F 10/02 (2006.01)** CO8F 10/02

請求項の数 15 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2000-574579 (P2000-574579)	(73) 特許権者	305041979
(86) (22) 出願日	平成11年10月6日 (1999.10.6)		トタル ペトロケミカルス フランス
(65) 公表番号	特表2002-526610 (P2002-526610A)		TOTAL PETROCHEMICAL
(43) 公表日	平成14年8月20日 (2002.8.20)		S FRANCE
(86) 国際出願番号	PCT/FR1999/002318		フランス国 92800 ピュトー リュ
(87) 国際公開番号	W02000/020469		デュ ジェネラル レクレルク 1
(87) 国際公開日	平成12年4月13日 (2000.4.13)	(74) 代理人	100092277
審査請求日	平成18年10月3日 (2006.10.3)		弁理士 越場 隆
審判番号	不服2010-7918 (P2010-7918/J1)	(72) 発明者	ビュバック, ミカエル
審判請求日	平成22年4月14日 (2010.4.14)		ドイツ国 37120 エディゴーセン
(31) 優先権主張番号	98/12477	(72) 発明者	アルテドルフ シュトラッセ 57
(32) 優先日	平成10年10月6日 (1998.10.6)		フランス国 88000 エピナル リュ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		アナトール フランス 12
(31) 優先権主張番号	99/10198		
(32) 優先日	平成11年8月5日 (1999.8.5)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 開始/制御剤の存在下でエチレンを高圧フリーラジカル重合または共重合する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

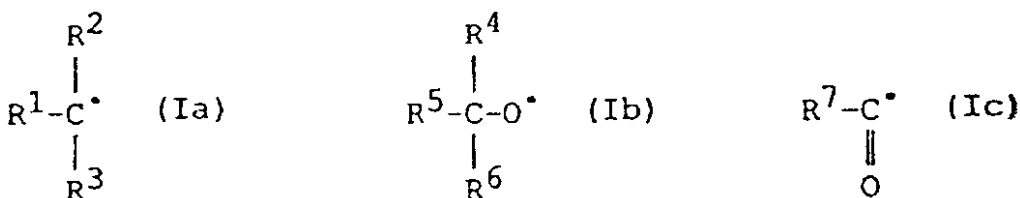
(共) 重合条件下で分解して、全体で重合開始サイトが安定なラジカル状態を有するサイトの数と同じ数になるように、下記(1)および(2)：

- (1) (共) 重合を開始する少なくとも1つのサイトを有する少なくとも一種のフリーラジカル開始剤(Z)と、  
 (2) 安定なラジカル状態を有する少なくとも1つのサイトを有し且つ重合条件下で安定している少なくとも一種の安定なフリーラジカル(SFR)と、  
 を発生する少なくとも一種の重合開始/制御化合物の存在下でエチレンを高圧ラジカル重合または共重合することを特徴とする方法。

【請求項2】

開始/制御化合物として下記の化合物(Ia)または(Ib)の少なくとも一種の一官能価ラジカルZを発生する化合物を選択する請求項1に記載の方法：

【化1】



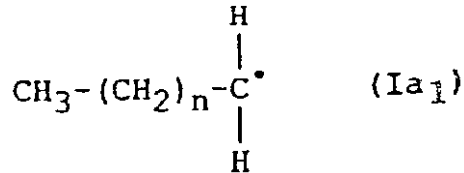
(ここで、

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  および  $R^7$  は互いに独立して、必要に応じて置換されていてもよい  $C_{1-24}$  アルキル、必要に応じて置換されていてもよい  $C_{5-24}$  アリールを表し、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  は互いに独立して水素原子を表すこともできる)。

【請求項 3】

重合開始 / 制御化合物として下記の化合物 ( $Ia_1$ )、( $Ia_2$ ) または ( $Ia_3$ ) の少なくとも一種の一官能価ラジカル Z を発生する化合物を選択する請求項 1 に記載の方法：

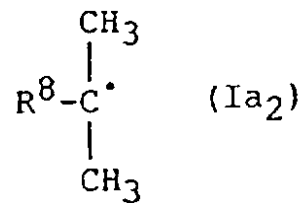
【化 2】



10

(ここで、 $n = 0$  または  $1 \sim 23$  の整数)

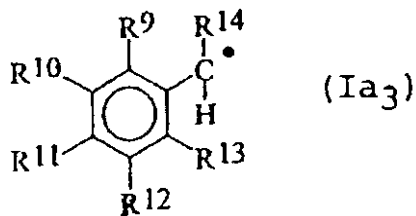
【化 3】



20

(ここで、 $R^8$  は水素、メチルまたはエチルを表す)

【化 4】



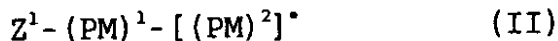
(ここで、 $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$  は互いに独立してアルキル、アリールまたはハロゲンを表し、 $R^{14}$  はアルキルまたはアリールを表す)

30

【請求項 4】

重合開始 / 制御化合物として化学式 (II) のラジカル Z を発生する化合物を選択する請求項 1 に記載の方法：

【化 5】



(ここで、

$Z^1$  はラジカル重合開始剤の開始断片を表し、

$(\text{PM})^1$  はフリーラジカル開始剤 ( $Z^1\cdot$ ) の存在下でラジカル重合可能な少なくとも一種のモノマーのリビングラジカル (共) 重合によって得られるポリマーブロックを表し、

40

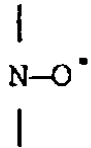
$(\text{PM})^2$  は、開始剤 ( $Z^1-(\text{PM})^1\cdot$ ) の存在下でラジカル重合可能な少なくとも一種のモノマーのリビングラジカル (共) 重合によって形成される、必要に応じて存在する  $(\text{PM})^1$  以外の他のポリマーブロックを表す)。

【請求項 5】

$(\text{PM})^1$  ブロックおよび  $(\text{PM})^2$  ブロックが [化 6] で表される式を有する請求項 4 に記載の方法：



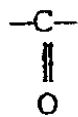
R<sup>4</sup>は(a)、(b)、(c)、(d)および(e)で定義の意味を有し、  
 R<sup>9</sup>~R<sup>12</sup>は(a)~(e)で定義した意味を有し、さらにヒドロキシ基または-COOH等の酸基  
 または-SO<sub>3</sub>H基を表すこともでき、互いに同一でも異なっていてもよく、  
 R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は互いに結合していてもよく、R<sup>4</sup>が-CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>基(R<sup>11</sup>~R<sup>13</sup>はR<sup>1</sup>  
 ~R<sup>3</sup>の意味を有する)を表す場合には、R<sup>3</sup>はR<sup>13</sup>に結合して〔化11〕で表される窒素  
 原子を含む複素環を表すことができ、  
 【化11】



10

この複素環は飽和または不飽和であり、少なくとも1つの他のヘテロ原子および/または  
 少なくとも1つの〔化12〕で表される基：

【化12】



を環内に含むことができ、さらに飽和または不飽和の縮合環を含むこともでき、

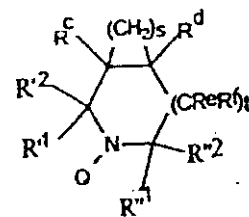
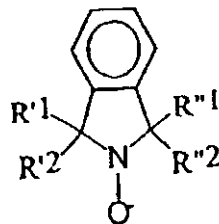
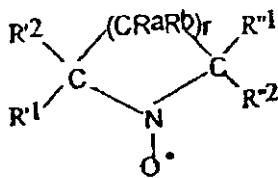
R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>、R<sup>6</sup>および  
 R<sup>9</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>11</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>およびR<sup>4</sup>が-CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>基を表す場合のR<sup>3</sup>およ  
 びR<sup>13</sup>の中から選択される2つは互いに独立して互いに結合して、これらを含む炭素原子  
 と一緒に飽和または不飽和の環または複素環を形成することができ、  
 uはゼロでない整数である)。

20

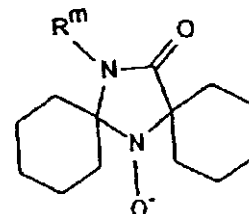
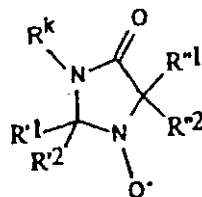
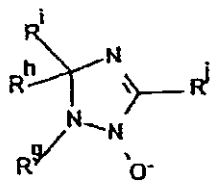
【請求項7】

重合開始/制御化合物として、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>(またはR<sup>3</sup>およびR<sup>13</sup>)が互いに結合さ  
 れている〔化13〕の中から選択される化合物(IIIa)の少なくとも一種のニトロキシルラ  
 ジカルを発生する化合物を選択する請求項6に記載の方法：

【化13】



30



40

(ここで、

R<sup>a</sup>~R<sup>k</sup>およびR<sup>m</sup>は互いに独立してR<sup>9</sup>~R<sup>12</sup>に定義の意味を有し、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>およびR<sup>e</sup>  
 およびR<sup>f</sup>はこれらが異なる炭素原子に結合している場合に互いに同一でも異なっていても  
 よく、

rは2または3または4であり、

sはゼロでない整数であり、

50

t は 0、1 または 2 である )

【請求項 8】

重合開始 / 制御化合物を少なくとも一種の安定なニトロキシドラジカルを発生する下記の群の中から選択する請求項 6 または 7 に記載の方法 :

2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、  
 3-カルボキシ-2,2,5,5-テトラメチルピロリジニルオキシ、  
 2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ、  
 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ、  
 4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ、  
 4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ、  
 ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、  
 N-tert-ブチル-1-フェニル-2-メチルプロピルニトロキシド、  
 N-tert-ブチル-1-(2-ナフチル)-2-メチルプロピルニトロキシド。

10

【請求項 9】

重合開始 / 制御剤としてアルコキシアミンを用いる請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

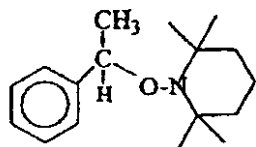
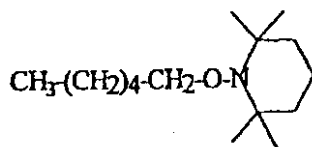
重合開始 / 制御化合物として、ニトロキシドが 180、200MPa 下のヘプタン中に 2 時間入れた時に 50% 以上分解しないニトロキシドアルコキシアミンを用いる請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

20

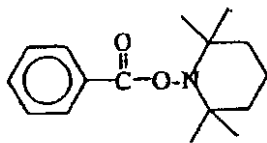
【請求項 11】

重合開始 / 制御化合物として〔化 14〕で表される化合物の中から選択される 1 つの化合物を用いる請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法 :

【化 14】



30



【請求項 12】

150 ~ 300MPa の圧力下で行う請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 13】

100 ~ 300 の温度で行う請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

重量平均分子量が 80,000 以上で、数平均分子量が 20,000 以上であるポリエチレンを得るのに十分な温度、圧力、時間でエチレンを重合する請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

エチレンと、ビニル、アリル、ビニリデン、ジエンおよびオレフィンモノマーの中から選択される少なくとも一種のコモノマーとの共重合を行う請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は開始/制御剤 (amorceur-contrôleur) の存在下でエチレンを制御下に高圧フリーラジカル(共)重合する方法に関するものである。

【0002】

## 【従来の技術】

エチレンの高圧ラジカル重合またはエチレンとモノマーとのラジカル共重合で得られる製品は種々の用途、例えば接着剤、特にホットメルト接着剤のベース、ビチューメン結合剤、包装フィルム、衝撃補強剤、共押し出し結合剤、成形品等で用いられる。

高温高圧下でフリーラジカル開始剤を用いてエチレンを重合する方法は古くから知られている。このエチレンのポリマーは、約50~500MPaの圧力下、50~300 の温度で連続運転される重合系でのエチレンの単独重合またはエチレンと少なくとも一種の他のモノマーとの共重合によって得られる。この重合は管状連続反応器または攪拌機を備えたオートクレーブ中で重合開始剤の存在下(必要な場合にはさらに移動剤の存在下)に行われる。得られたポリマーを反応器から出した後に分離器で揮発性物質を分離する。

【0003】

モノマーの存在下または非存在下でのエチレンの重合反応が暴走することがあるということは知られている(例えば、Chem. Eng. Proc.、1998、37、55~59頁)。この暴走が起こると温度および圧力が著しく上昇し、設備の安全装置が破損し、製造を停止せざるを得なくなる。そのため、こうした望ましくない製造停止の事態はできるだけ避ける方法が求められた。そのための1つの方法は反応器に導入する反応物、特にラジカル源すなわち重合開始剤の流量を慎重に制御することである。すなわち、多量のラジカルを過剰に導入すると反応器の一部が局部的に暴走し、この暴走が反応器全体に迅速に広がることになる。従って、重合を暴走させないようなラジカル含有量が存在する。しかし、安定なフリーラジカルを用いることによってラジカル重合を制御することによって分子量分布の狭いポリマーが得られるということは一般に知られている。

【0004】

米国特許第5,449,724号には、フリーラジカル開始剤と、安定なフリーラジカルと、エチレンとの混合物を約40~約500 の温度、約50~500MPaの圧力下で加熱して分子量分布が約1.0~約2.0の熱可塑性樹脂をラジカル重合する方法が開示されている。

【0005】

さらに、(共)重合開始剤として特定のアルコキシアミンを用いることによって、スチレン、置換スチレン、共役ジエン、アクロレイン、酢酸ビニル、(アルキル)アクリル酸無水物、(アルキル)アクリル酸の塩、(アルキル)アクリルエステルおよびアルキルアクリルアミドのモノマーのラジカル重合を制御することは国際特許出願WO99/03894号で知られている。モノマーとしてエチレンは挙げられていない。この重合は低圧下に50~180、好ましくは80~150で行われ、180以上では反応を制御することができない。換言すれば、この方法は温度条件が一般に180を超えるエチレンの高圧(共)重合では使用できない。さらに、この方法には得られたポリマーの分子量が低くなる(例では15000以下)という制限がある。

【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者達は、高圧下でのエチレンの周知の制御されたラジカル(共)重合方法の改良方法の研究過程で、少なくとも一種のラジカル開始剤と少なくとも一種の安定なフリーラジカル(この高圧(共)重合で用いられる特定の温度条件下で安定なフリーラジカル)とを発生できる重合開始/制御剤を用いた場合に、特に有利な条件下で(共)重合を制御でき、反応の安定性も制御できるということを見出した。

以下に説明する本発明の好ましい重合開始/制御剤はWO99/03894号で勧められていない化合物である。すなわち、本発明方法によって、開始剤と従来の安定なフリーラジカルとを

10

20

30

40

50

用いた場合よりも効果的にエチレンの高圧(共)重合が制御できるということはこれまで知られておらず、また、エチレンの(共)重合が著しく高速度で行われるということとは全く予想し得なかったことである。しかも、本発明方法で得られる(コ)ポリマーの分子量には制限がない。

#### 【0007】

本発明ではさらに、マクロなフリーラジカル開始剤を発生するような重合開始/制御化合物を選択することによって、少なくとも一つのブロックがエチレンを成分として含むブロックコポリマーが製造できる。すなわち、従来、高圧下で製造されるエチレンコポリマーはランダム構造のもので、エチレンブロックを有するブロックコポリマーを得ることはできなかった。ブロックコポリマー構造はランダムコポリマーよりもはるかに物理化学的特性が良いということは周知である。従って、本発明方法によって新規な特性を有する新規な材料を製造することができる。

10

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の第1の対象は、重合または共重合条件下で分解して

(1)(共)重合を開始する少なくとも一つのサイトを含む少なくとも一種のフリーラジカル開始剤(Z)と、

(2)安定なラジカル状態を有する少なくとも一つのサイトを含みかつ重合状態下で安定している少なくとも一種の安定なフリーラジカル(SFR)と

を、全体で開始サイトが安定なラジカル状態を有するサイトと同じ数になるように、発生することができる少なくとも一種の重合開始/制御化合物の存在下で、エチレンを高圧下にラジカル重合または共重合する方法にある。

20

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

換言すれば、重合開始/制御化合物は解離時に安定なラジカル状態を有するサイトと同じ数の開始サイトを媒体中に発生する。最も単純な場合は、重合開始/制御剤は解離して一つの開始フリーラジカルと一つの安定なフリーラジカルを発生する。これは一官能価のラジカルである。n官能価開始フリーラジカルとn個の安定な一官能価フリーラジカル(またはその逆)とを発生する重合開始/制御化合物を用いることもできる。重合開始/制御化合物の例は以下で示す。

30

従って、(コ)ポリマーは「開始剤」部分と安定なフリーラジカルSFRで構成される「制御剤」部分との間で成長する。

#### 【0010】

本発明では安定なフリーラジカルを生成させる。安定なフリーラジカルと、寿命が瞬間的(数ミリ秒)の遊離ラジカル、例えば通常のコ重合開始剤であるペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよびアゾ型の開始剤から生じる遊離ラジカルとを混同してはならない。重合を開始させるこれらの遊離ラジカルは重合を加速するのに対し、安定な遊離ラジカルは一般に重合を減速する。一般的には、遊離ラジカルが重合開始剤でなく且つ本発明の使用条件下で平均寿命が少なくとも5分である場合に、本発明の意味においてフリーラジカルは安定であるということが出来る。この平均寿命の間に安定なフリーラジカル分子はラジカル

40

の状態と酸素原子を中心とするラジカルと炭素原子を中心とするラジカルとの共役反応によって生じる共有結合でポリマー鎖に結合した基の状態とを常に交互に繰り返している。本発明では安定なフリーラジカルがその使用中に良好な安定性を有しているのが好ましいということは一理解できよう。一般に、安定なフリーラジカルは室温でラジカル状態で単離することができる。

#### 【0011】

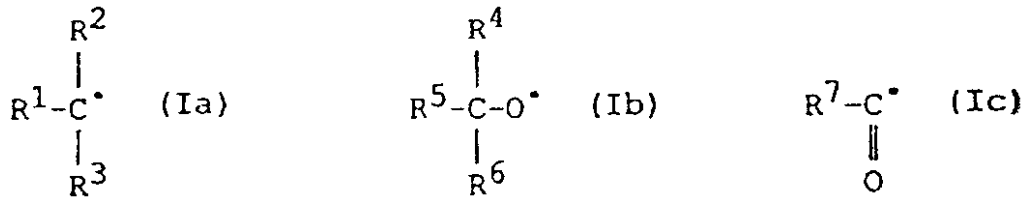
##### 「開始剤」部分

本発明の第1実施例では、開始/制御化合物として化合物(1a)または(1b)または(1c)から選択される少なくとも一種の一官能価ラジカルZを発生できる化合物が選択される：

#### 【0012】

50

【化15】

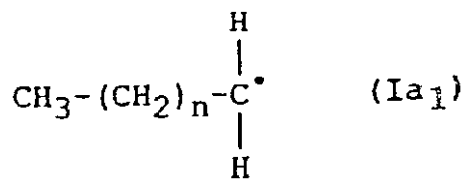


(ここで、  
 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は互いに独立して、必要に応じて置換されていてもよい  
 $\text{C}_{1-24}$  アルキル、必要に応じて置換されていてもよい  $\text{C}_{5-24}$  アリールを表し、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3,$  10  
 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$  が互いに独立して水素原子を表すこともできる)。

この第1実施例では例えば重合開始/制御化合物として化合物(Ia<sub>1</sub>)、(Ia<sub>2</sub>)または(Ia<sub>3</sub>)  
 から選択される少なくとも一種の一官能価ラジカルZを発生できる化合物が選択される：

【0013】

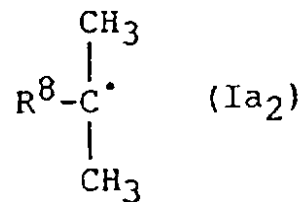
【化16】



(ここで、 $n = 0$  または  $1 \sim 23$  の整数)

【0014】

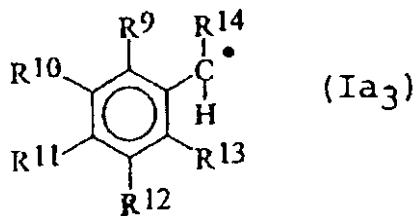
【化17】



(ここで、 $\text{R}^8$  は水素、メチルまたはエチルを表す)

【0015】

【化18】

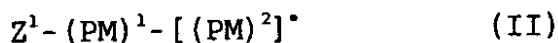


(ここで、 $\text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}$  は互いに独立してアルキル、アリールまたはハロゲン  
 を表し、 $\text{R}^{14}$  はアルキルまたはアリールを表す)

第2実施例では、重合開始/制御化合物として化学式(II)のラジカルZを発生できる化合  
 物が選択される：

【0016】

【化19】



(ここで、

$\text{Z}^1$  はラジカル開始剤の開始断片を表し、

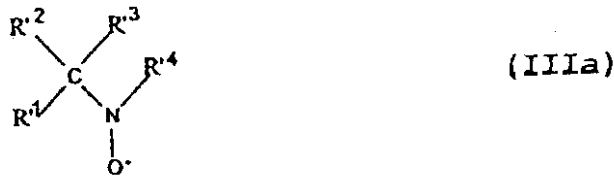
$(\text{PM})^1$  は、フリーラジカル開始剤 ( $\text{Z}^1 \cdot$ ) の存在下でラジカル重合可能な少なくとも一種  
 のモノマーのリビングラジカル重合または共重合によって得られるポリマーブロックを表  
 し、



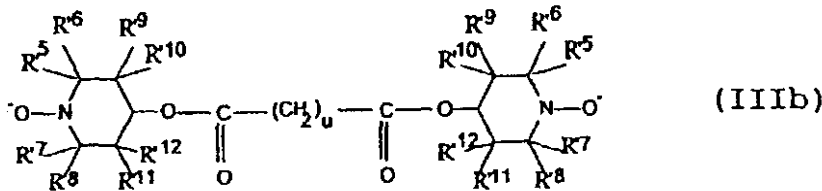
ニトロキシフリーラジカルを発生できる化合物を選択するのが有利である。  
 安定なフリーラジカルは特にニトロキシドラジカル、すなわち=N-O<sup>•</sup>基を含むもの、特に化合物(IIIa)、(IIIb)または(IIIc)から選択される：

【0021】

【化24】



10



20

(ここで、

R'<sup>1</sup> ~ R'<sup>3</sup>、R'<sup>5</sup> ~ R'<sup>8</sup>およびR'<sup>13</sup>およびR'<sup>14</sup>は互いに独立して、

(a)水素原子

(b)ハロゲン原子

(c)少なくとも1つのハロゲンで置換できる飽和または不飽和の直鎖、分岐鎖または単環式または多環式炭化水素基

(d)エステル基-COOR'<sup>16</sup>またはアルコキシ基-OR'<sup>16</sup> (R'<sup>15</sup>およびR'<sup>16</sup>は(c)で定義した炭化水素基を表す)

(e)ポリマー鎖を表し、

30

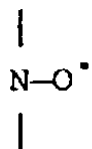
R'<sup>4</sup>は(a)、(b)、(c)、(d)および(e)で定義した意味を有し、

R'<sup>9</sup> ~ R'<sup>12</sup>は(a) ~ (e)で定義した意味を有し、さらにヒドロキシ基または-COOH等の酸基または-SO<sub>3</sub>H基を表すこともでき、互いに同一でも異なっていてもよく、

R'<sup>3</sup>およびR'<sup>4</sup>は互いに結合することができ、R'<sup>4</sup>が-CR'<sup>11</sup>R'<sup>12</sup>R'<sup>13</sup>基 (R'<sup>11</sup> ~ R'<sup>13</sup>はR'<sup>1</sup> ~ R'<sup>3</sup>の意味を有する)を表す場合には、R'<sup>3</sup>がR'<sup>13</sup>に結合して【化25】で表される窒素原子を含む複素環：

【0022】

【化25】

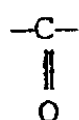


40

を形成しすることができ、この複素環は飽和または不飽和であり、少なくとも1つの他のヘテロ原子および/または少なくとも1つの【化26】で表される基：

【0023】

【化26】



を環内に含むことができ、さらに飽和または不飽和の縮合環を含むこともでき、

50

$R'^1 \sim R'^3$ 、 $R'^5$ および $R'^6$ 、 $R'^7$ および $R'^8$ 、 $R'^9$ および $R'^{10}$ 、 $R'^{11}$ および $R'^{12}$ 、 $R'^6$ および $R'^9$ 、 $R'^8$ および $R'^{11}$ 、 $R'^{13}$ および $R'^{14}$ および $R'^4$ が $-CR'^1R'^2R'^3$ 基を表す場合の $R'^3$ および $R'^{13}$ の2つは互いに独立して互いに結合してこれらが結合した炭素原子と一緒に飽和または不飽和環または複素環を形成することができ、  
uはゼロでない整数、例えば1～18である)。

## 【0024】

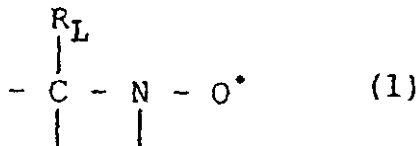
上記の(c)で定義した炭化水素基の例としては炭素数が1～20の炭化水素基、例えば直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基およびアリール基、例えばフェニルまたはナフチルおよび例えば $C_1$ - $C_4$ アルキル基、例えばアラルキル基、例えばベンジルで置換されていてもよい少なくとも一種の芳香族環を含む基が挙げられる。

10

特に下記の化学式(1)の単位を含むニトロキシド基が挙げられる：

## 【0025】

## 【化27】



(ここで、 $R_L$ は15以上のモル重量を表す)

一価の $R_L$ 基はニトロキシド基の窒素原子に対して - 位置にあるといわれている。化学式(1)中の炭素原子および窒素原子の残りの原子価は各種の基、例えば水素原子、炭化水素基、例えば炭素数1～10のアルキル基、アリール基またはアラルキル基と結合させることができる。化学式(1)中の炭素原子と窒素原子が二価の基を介して互いに結合して環を形成してもよい。しかし、化学式(1)中の炭素原子および窒素原子の残りの原子価は一価の基と結合させるのが好ましい。 $R_L$ 基は30以上のモル質量を有するのが好ましい。 $R_L$ 基は例えば40～450のモル重量を有することができる。 $R_L$ 基は少なくとも1つの芳香環、例えばフェニル基またはナフチル基を含むこともでき、後者は例えば炭素数1～4のアルキル基で置換することができる。

20

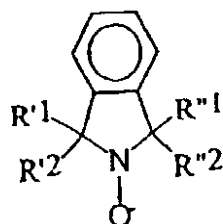
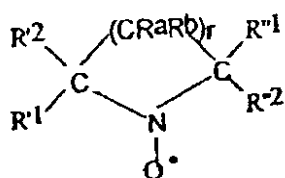
## 【0026】

本発明で使用可能なニトロキシド基は、 $R'^3$ および $R'^4$ (または $R'^3$ および $R'^{13}$ )が互いに結合された〔化28〕で表される化合物の中から選択される化合物(IIIa)のニトロキシド基にすることができる：

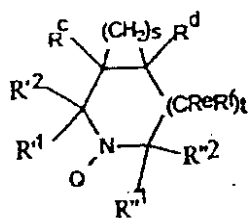
30

## 【0027】

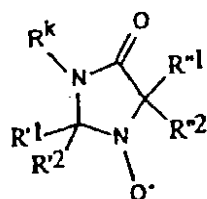
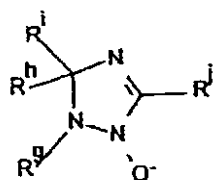
## 【化28】



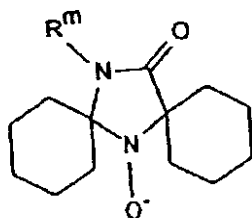
10



20



30



40

(ここで、  
 $R^a \sim R^k$  および  $R^m$  は互いに独立して  $R'^9 \sim R'^{12}$  の定義の意味を有し、 $R^a$  および  $R^b$  および  $R^e$  および  $R^f$  はこれらが異なる炭素原子に結合している場合には互いに同一でも異なっていてもよく、

$r$  は 2 または 3 または 4 であり、  
 $s$  はゼロでない整数、特に 1 ~ 10 であり、  
 $t$  は 0、1 または 2 である)

【 0 0 2 8 】

ニトロキシド基の他の例としては下記を挙げる事ができる：

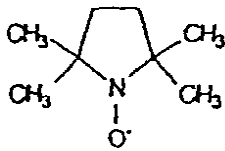
2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ

50

(PROXYLの商標名で一般に販売されている)

【0029】

【化29】



3-カルボキシ-2,2,5,5-テトラメチルピロリジニルオキシ

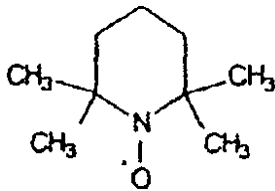
(3-カルボキシPROXYLとして一般に知られている)

2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ

(TEMPOとして一般に知られている)

【0030】

【化30】



4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ

(4-ヒドロキシ-TEMPOとして一般に知られている)

4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ

(4-メトキシ-TEMPOとして一般に知られている)

4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ

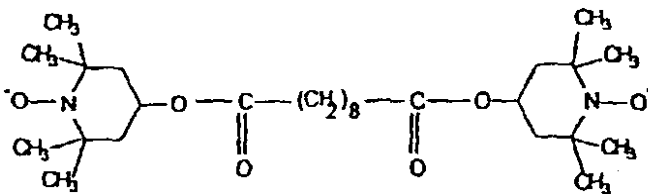
(4-オキソ-TEMPOとして一般に知られている)

ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリド-4-イルセバケート

(Ciba Specialty Chemical社から「CXA5415」の商標名で販売されている)

【0031】

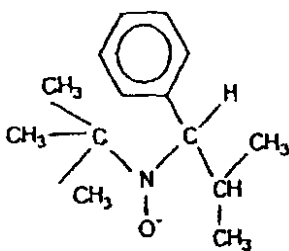
【化31】



N-tert-ブチル-1-フェニル-2-メチルプロピルニトロキシド

【0032】

【化32】



N-tert-ブチル-1-(2-ナフチル)-2-メチルプロピルニトロキシド。

しかし、特に好ましい方法では重合開始/制御化合物としてアルコキシアミン、特にニトロキシド基の窒素原子がC<sub>5-12</sub>環の部分形成し、他の原子が一般に炭素原子であるアルコキシアミンを用いる。

【0033】

特に、ニトロキシドが180、200MPa(2000bar)のヘプタン中に2時間で50%以上分解しないアルコキシアミンも挙げることができる。

10

20

30

40

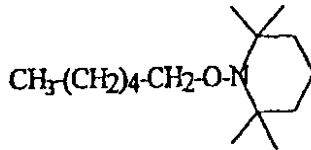
50

アルコキシアミンは周知の化合物または文献に製造方法が記載されている化合物である。特に、Macromolecules 1996, 29, 5245-5254、Macromolecules 1996, 29, 7661-7670および本出願人のフランス国特許出願第99-04405号を参照されたい。

本発明の開始 / 制御剤の例としては特に下記を挙げる事ができる：

【 0 0 3 4 】

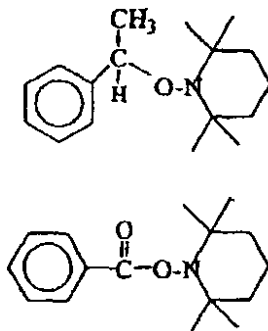
【 化 3 3 】



(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジルオキシヘキサン)

【 0 0 3 5 】

【 化 3 4 】



本発明では、重合開始 / 制御化合物 / モノマーの比は0.0001%から10重量%、特に0.0005%から5重量%である。

さらに、本発明の(共)重合は一般に150~300MPa、特に150~250MPaの圧力で、100~300、特に180~250 の温度で行われる。

本発明で得られる(コ)ポリマーの分子量は特に制限されない。重合または共重合条件(特にモノマーをポリマーまたはコポリマーに変換する時間、温度または変換度)によって各種の異なる分子量のポリマーを製造することができる。特に、エチレン重合の場合には、本発明方法で重量平均分子量が80,000以上で、数平均分子量が20,000以上であるポリエチレンを得るのに十分な温度、圧力、時間が用いられる。

【 0 0 3 6 】

本発明方法は溶媒の存在下で行うことができる。溶媒は特にベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、アミルアルコール、ジメチルスルホキシド、グリコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランおよびこれらの混合物の中から選択される。溶媒 / 重合成分の重量比は5以下にする。

【 0 0 3 7 】

本発明方法は通常量の移動剤の存在下で行うことができる。使用可能な移動剤は高圧下のエチレン(共)重合の当業者に周知である。特に、ブタン、プロピレン等のアルケン、アルデヒドまたはアルコール等の酸素含有誘導体を挙げる事ができる。

本発明ではエチレンとラジカル重合または共重合可能な炭素-炭素二重結合を有する他の任意のモノマーとを共重合することができる。コモノマーは(エチレン以外の)ビニル、アリル、ビニリデン、ジエン、オレフィンモノマーの中から選択することができる。

【 0 0 3 8 】

「ビニルモノマー」は(メタ)アクリレート、芳香族ビニルモノマー、ビニルエステル、ビニルエーテル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミドおよびモノ-およびジ(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル)(メタ)アクリルアミドおよび無水マレイン酸およびマレイン酸のモノエステルおよびジエステルにすることができる。

(メタ)アクリレートは〔化35〕で表されるものと、さらには、グリシジル(メタ)ア

10

20

30

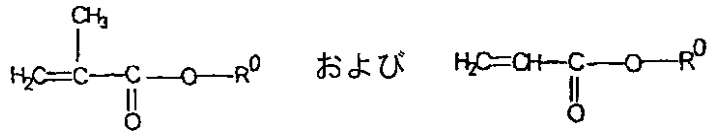
40

50

クリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレートまたはイソボルニル（メタ）アクリレートにすることができる：

【0039】

【化35】



（ここで、R<sup>0</sup>は直鎖または分岐鎖を有するC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>の第1、第2または第3アルキル基、C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>のシクロアルキル基、(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-アルキル基、(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)アルキルチオ(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)アルキル基、アリール基およびアリールアルキル基の中から選択され、これらの基は必要に応じてさらに少なくとも1つのハロゲン原子および/または少なくとも1つのヒドロキシ基で置換されていてよく、上記アルキル基は直鎖でも分岐鎖を有していてもよい）。

【0040】

「メタクリレート」の例としてはメチル、エチル、2,2,2-トリフルオロエチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-アミル、i-アミル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、i-オクチル、ノニル、デシル、ラウリル、ステアリル、フェニル、ベンジル、-ヒドロキシエチル、イソボルニル、ヒドロキシプロピルまたはヒドロキシブチルメタクリレートを挙げることができる。特にメチルメタクリレートが挙げられる。

【0041】

上記の式で表される「アクリレート」の例としてはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、3,3,5-トリメチルヘキシル、ノニル、イソデシル、ラウリル、オクタデシル、シクロヘキシル、フェニル、メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチルおよびエトキシエチルアクリレートを挙げることができる。

【0042】

「芳香族ビニルモノマー」とはスチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン、4-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-(ヒドロキシメチル)スチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3,4-ジメチルスチレン、環上でハロゲンで置換されたスチレン、例えば2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、3-(tert-ブチル)スチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレンおよび1-ビニルナフタレンおよびビニルアントラセン等の不飽和エチレンを含む芳香族モノマーを意味する。

ビニルエステルとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニルおよび弗化ビニルを挙げることができ、ビニルエーテルとしてはビニルメチルエーテルおよびビニルエチルエーテルを挙げることができる。

ビニリデンモノマーとしては弗化ビニリデンが挙げられる。

【0043】

「ジエンモノマー」とは例えばブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,9-デカジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、2-アルキル-2,5-ノルボルナジエン、5-エチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、1,5-シクロオクタジエン、ビシクロ[2.2.2]オクタ-2,5-ジエン、シクロペンタジエン、4,7,8,9-テトラヒドロインデンおよびイソプロピリデンテトラヒドロインデンおよびピペリレン等の直鎖または環状の共役または非共役ジエンから選択されるジエンを意味する。

【0044】

オレフィンモノマーとしては3~20個の炭素原子を有するオレフィン、特に-オレフィ

10

20

30

40

50

ンが挙げられる。オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ヘキセン、イソブチレン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-デセン、1-テトラデセンまたはこれらの混合物を挙げることができる。また、フッ素化オレフィンモノマーも挙げられる。

【0045】

(共)重合可能なモノマーとしては -または -エチレン性不飽和 $C_{3-8}$ カルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸あるいは -または -エチレン性不飽和 $C_{3-8}$ 無水カルボン酸、例えば無水マレイン酸または無水イタコン酸が挙げられる。

好ましいモノマーは酢酸ビニル、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルアクリレートおよびエチルアクリレートである。

10

【0046】

本発明方法は管状反応器またはオートクレーブ中あるいは両者を組合せた反応装置で行うことができる。

オートクレーブおよび管状反応器を用いるプロセスは両者とも当業者に周知の「高圧」重合法とよばれる重合法に含まれる。これら2つの方法では高圧下、一般に100~350Mpaで、生成時のポリエチレンの溶融温度より高い温度でエチレンをラジカル重合する。管状反応器を用いる方法では管状反応器内で重合する。管状反応器は内径が一般に1~10cmで、長さが一般に0.1~3kmの円筒で、反応混合物は速い線速度、一般に毎秒2mで移動し、反応時間は例えば0.1~5分にすることができる。

20

【0047】

管状反応器の圧力は例えば200~350MPa、好ましくは210~280 MPa、例えば230~250 MPaにすることができる。管状反応器の温度は120~350、好ましくは150~300 にすることができる。

オートクレーブを用いる方法では、単一反応帯域の場合、長さ/直径比が一般に1~25のオートクレーブで重合する。複数の反応帯域を有し、反応混合物を長さ方向へ流す場合には各帯域の長さ/直径比は一般に0.5~6にする。

【0048】

オートクレーブ反応器の圧力は例えば100~250MPa、好ましくは120~180 MPa、例えば140~170 MPaにすることができる。オートクレーブ反応器の温度は180~300、好ましくは20

30

40~290 にすることができる。本発明はさらに、少なくとも一種のブロック成分としてエチレンを含むブロックコポリマーに関するものである。既に述べたように、このブロックコポリマーは第2実施例に記載のマクロな重合開始/制御化合物を使用して製造する。

【0049】

下記の型のブロックコポリマーを製造することができる：

ポリスチレン-(b)-ポリエチレン、  
 ポリアクリレート-(b)-ポリエチレン、  
 ポリメタクリレート-(b)-ポリエチレン、  
 ポリ(スチレン-(co)-アクリレート)-(b)-ポリエチレン、  
 ポリスチレン-(b)-ポリ(エチレン-(co)-アクリレート)、  
 ポリスチレン-(b)-ポリ(エチレン-(co)-酢酸ビニル)。

40

これらのブロックコポリマーおよび本発明で得られるエチレンのホモポリマーおよびランダムコポリマーは多くの用途、例えば接着剤のベース、共押し出し結合剤、フィルム、ピッチューメン結合剤、包装材料、成形品等がある。

【0050】

【実施例】

以下、本発明方法によるポリマーの製造法の比較例および実施例を説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

以下の実施例では下記の略語を用いる：

50

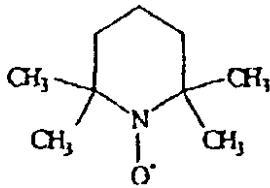
BPO : ベンゾイルペルオキシド

DTBP : ジ-tert-ブチルペルオキシド

TEMPO : 2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ

【 0 0 5 1 】

【 化 3 6 】

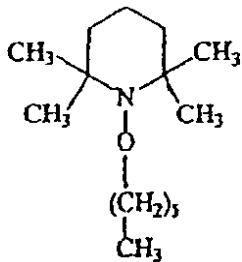


10

Hexyl-TEMPO:

【 0 0 5 2 】

【 化 3 7 】

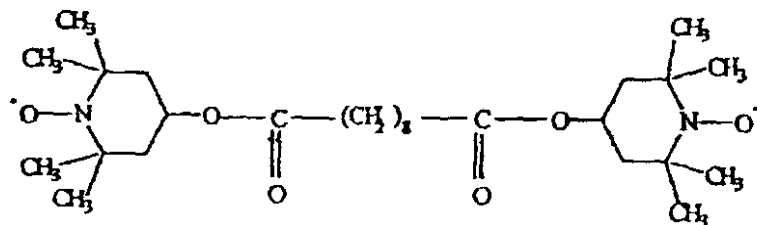


20

CXA 5415 : ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート

【 0 0 5 3 】

【 化 3 8 】



30

(Ciba Specialty Chemical 社から「CXA5415」の商標名で販売されている)

以下の実施例では、時間の関数としての  $\ln(1/(1 - \text{変換率}))$  曲線を用いて重合の制御状態を評価した。曲線が直線から離れる程、よく制御できていないということを意味する。さらに、実施例 2 (比較例)、実施例 3、実施例 4 (比較例) および実施例 5 では、重合平均速度 ( $\text{min}^{-1}$ ) は  $\ln(1/(1 - \text{変換率}))$  曲線で表した線形回帰線の傾きである。

【 0 0 5 4 】

実施例 1 (比較例)

250MPa、250 でのBPO + TEMPO開始系によるエチレンの非制御重合

耐圧鋼からなる金属反応器をリングヒーターを用いて250 の温度に予熱する。6Mpaのエチレンで数回、次いで100MPaのエチレンで洗浄した後、反応器にエチレン(17.6g)を充填する。次いでシリンジを用いて下記の化合物を注入する：

40

- 1) 0.016gのBPO (エチレンに対して210モルppmのフリーラジカル)、
- 2) 0.013gのTEMPO、
- 3) 0.8gのキシレン。

TEMPO / BPOモル比は1.25であり、これはSFR / Z比0.63 (すなわち比1.0以下) に対応する。

【 0 0 5 5 】

次に、機械的ポンプを用いて圧力を約100MPaに上げた後、手動ポンプで所望値250MPaに上げる。反応器に接続された赤外分光計を用いて変換率を連続的に測定する。

重合が暴走するので、重合の制御は不可能である。

50

この例から重合を制御するのにSFR/Z比 < 1 では不十分であることがわかる。逆に、SFR/Z比 > 1 では重合速度にとって不利になることは周知である（安定なラジカルが過剰になると重合が減速する）。

開始/制御剤を使用することで最適なSFR/Z比1.0を自動的に得られるという利点が生じる。

【0056】

実施例2（比較例）

170MPa、230 でのDTBP + TEMPO開始系によるエチレン重合

実施例1と同様に重合を行ったが、17.9gのエチレンを充填し、温度を250 の代わりに230 に、圧力を250 MPaの代わりに170MPaにして反応を行い、BPO + TEMPO系の代わりに下

10

- 1) 0.005gのDTBP（エチレンに対して106モルppmのフリーラジカル）、
- 2) 0.011gのTEMPO。

TEMPO/DTBPモル比は2.0であり、これはSFR/Z比1に対応する。

時間の経過とともに〔表1〕の結果が得られた：

【0057】

【表1】

時間（分）	変換率（%）	$\ln(1/(1 - \text{変換率}))$
0	0	0
15	2.7	0.027
30	8.5	0.089
45	15.2	0.165
60	21.2	0.238

20

重合平均速度は $0.0951 \text{ min}^{-1}$

【0058】

30

実施例3

170MPa、230 での重合開始/制御化合物hexyl-TEMPOによるエチレン重合

実施例1の運転条件を用いたが、BPO + TEMPO系の代わりに下記の「重合開始/制御」を用いた：

0.016gのhexyl-TEMPO（エチレンに対して104モルppmのフリーラジカル）。

SFR/Z比は1.0である。

時間の経過とともに〔表2〕の結果が得られた：

【0059】

【表2】

時間（分）	変換率（%）	$\ln(1/(1 - \text{変換率}))$
0	0	0
15	10.9	0.115
30	21	0.236
45	28.2	0.331
60	34.7	0.426

40

50

重合条件、すなわち圧力、温度およびエチレンに対するラジカルの量が同じであるにもかかわらず、重合平均速度は $0.1224\text{min}^{-1}$ であり、実施例 2 (比較例) より高い(すなわち23%高い)。さらに、時間の関数としての $\ln(1/(1 - \text{変換率}))$  曲線は直線であり、これは重合をよく制御できているということを意味する。

【0060】

さらに、hexyl-TEMPOに対する電子常磁性分光測定ではシグナルの出現を認めるにはhexyl-TEMPO を200 以上の温度に加熱する必要があることがわかる。これはC-O結合が切れるのはこの温度以上であるということを意味する。TEMPOのポリエチレン鎖とTEMPOとの結合、(-CH<sub>2</sub>-TEMPO)は同じ種類であり、従って、TEMPOとポリマーとの結合を切るには200 以上の温度に加熱する必要がある。従って、本発明方法の条件はW099/03894号の方法の条件、すなわち重合の制御状態が失われていない場合に温度は180 を超えてはならないという条件、とは異なるものである。

10

【0061】

実施例 4 (比較例)

200MPa、220 でのDTBP + CXA5415開始系によるエチレン重合

実施例 1 の運転条件を用いたが、18.3gのエチレンを充填し、温度を250 の代わりに220 に、圧力を250 MPaの代わりに200MPaにして反応を行い、BPO + TEMPO系の代わりに下記の系を用いた：

- 1) 0.0045gのDTBP (エチレンに対して94モルppmのフリーラジカル)、
- 2) 0.016gのCXA5415。

20

CXA5415 / DTBPモル比は1.0であり、これはSFR / Z比 1 に等しい。

時間の経過とともに〔表 3〕の結果が得られた：

【0062】

【表 3】

時間 (分)	変換率 (%)	$\ln(1/(1 - \text{変換率}))$
0	0	0
15	0.3	0.003
30	0.7	0.007
45	2.2	0.022
60	4.7	0.048

30

重合速度は特に遅い( $0.0008\text{min}^{-1}$ )：1時間後に得られた変換率は4.7%のみである。さらに、 $\ln(1/(1 - \text{変換率}))$  曲線は著しい曲率を有し、これは重合がよく制御できていないことを意味する。

【0063】

実施例 5

200MPa、220 での重合開始 / 制御化合物hexyl-TEMPOによるエチレン重合

実施例 4 (比較例) の運転条件を用いたが、18.3gのエチレンを充填し、CXA5415 / DTBP系の代わりに0.0157gのhexyl-TEMPO (エチレンに対して99モルppmのフリーラジカル)を用いた。

時間の経過とともに〔表 4〕の結果が得られた：

【0064】

【表 4】

40

時間 (分)	変換率 (%)	$\ln(1/(1 - \text{変換率}))$
0	0	0
15	9.3	0.098
30	13.3	0.143
45	16.8	0.184
60	20.4	0.228
75	27.1	0.316

10

重合条件、すなわち圧力、温度およびエチレンに対するラジカルの量が同じであるにもかかわらず、重合速度は実施例 4 (比較例) より高い、すなわち  $0.0038 \text{ min}^{-1}$  である (すなわち実施例 4 (比較例) より 375% 高い)。1 時間後、変換率は 20% に達した。さらに、時間の関数としての  $\ln(1/(1 - \text{変換率}))$  曲線は直線であり、これは重合をよく制御できているということの意味する。

実施例 3 と同様に、この実施例から hexyl-TEMPO は開始剤 + 安定なラジカル混合物よりもエチレン重合をより効率的に制御でき、さらに重合速度を加速させることがわかる。

20

【0065】

## 実施例 6

170MPa、250 でのラジカル重合開始化合物 hexyl-TEMPO によるエチレン重合

実施例 1 の運転条件を用いたが、17.0g のエチレンを充填し、BPO / TEMPO 系の代わりに 0.086g の hexyl-TEMPO (エチレンに対して 587 モル ppm のフリーラジカル) を用いた。

時間の経過とともに〔表 5〕の結果が得られた：

【0066】

【表 5】

時間 (分)	変換率 (%)	$\ln(1/(1 - \text{変換率}))$
0	0	0
15	31.8	0.383
30	52.9	0.753
45	62.1	0.970
60	68.2	1.146
75	72	1.273

30

厳しい条件 (多量の hexyl-TEMPO によって放出された多量のラジカルおよび高温) を適用したにもかかわらず、重合は制御状態を維持し、暴走しなかった。さらに、変換率が高い。安定なラジカルを用いなければ重合の暴走が激しくなりこのような試験を行うことは不可能であろう。

40

## フロントページの続き

- (72)発明者 セナンジェ, ティエリ  
フランス国 57700 アヤーンジュ シテ ベルヴュ 152
- (72)発明者 ル ブレベ, ジャン - マルク  
フランス国 64140 ビレール アヴニユ ドゥ ラ プレヤド 5

## 合議体

審判長 松浦 新司

審判官 藤本 保

審判官 小野寺 務

- (56)参考文献 特開平8 - 239424 (JP, A)  
国際公開第98 / 13392 (WO, A1)  
特表2001 - 500914 (JP, A)  
国際公開第98 / 30601 (WO, A2)  
国際公開第2001 / 508485 (WO, A2)  
特開昭60 - 89452 (JP, A)  
特開平6 - 199916 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C19/00-19/44

C08F2/00-2/60, 4/60-4/70, 6/00-246/00, 301/00