

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-144155

(P2008-144155A)

(43) 公開日 平成20年6月26日(2008.6.26)

(51) Int.Cl.

C08F 210/14 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)
C08L 23/20 (2006.01)

F 1

C08F 210/14
C08F 4/654
C08L 23/20

テーマコード (参考)

4 J 002
4 J 100
4 J 128

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2007-294612 (P2007-294612)
(22) 出願日 平成19年11月13日 (2007.11.13)
(31) 優先権主張番号 特願2006-307991 (P2006-307991)
(32) 優先日 平成18年11月14日 (2006.11.14)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成18年11月
1日 社団法人 高分子学会発行の「第15回ポリマー
材料フォーラム予稿集」に発表

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目5番2号
(74) 代理人 100081994
弁理士 鈴木 俊一郎
(74) 代理人 100103218
弁理士 牧村 浩次
(72) 発明者 三川 展久
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
学株式会社内
(72) 発明者 高岡 亨
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体およびその製造方法ならびに該共重合体を含む組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、幅広い温度範囲で結晶性を示し、結晶化度が高く、耐熱性に優れ、透明性にも優れた新規な4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体およびその製造方法を提供することを課題としている。

【解決手段】本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、4-メチル-1-ペンテンと、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数5~8の-オレフィンとのランダム共重合体であって、共重合組成が4-メチル-1-ペンテンが40~99モル%、前記-オレフィンが1~60モル%の範囲にあり、極限粘度[η]が0.5~6dl/gの範囲にあり、融点[Tm]が110~240の範囲にあり、結晶化度が15~54%の範囲にある。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

4 - メチル - 1 - ペンテンと、
 4 - メチル - 1 - ペンテン以外の炭素原子数 5 ~ 8 の - オレフィンと
 のランダム共重合体であって、下記 (A) ~ (D) を満たすことを特徴とする 4 - メチル
 - 1 - ペンテン系ランダム共重合体；
 (A) 4 - メチル - 1 - ペンテンと前記 - オレフィンとの共重合組成が、4 - メチル -
 1 - ペンテンが 40 ~ 99 モル%、前記 - オレフィンが 1 ~ 60 モル% の範囲にあり、
 (B) デカリン中 135 度測定した極限粘度 [η] が 0.5 ~ 6 dL/g の範囲にあり
 、
 (C) 示差走査型熱量計によって測定した融点 [Tm] が 110 ~ 240 の範囲にあり
 、
 (D) X 線回折法で測定した結晶化度が 15 ~ 54 % の範囲にある（但し - オレフィン
 含量 a モル% と結晶化度 b % とが、 $b = -0.2 \times a + 36$ の関係を満たす。）。

【請求項 2】

前記 (D) における結晶化度が、36 ~ 54 % の範囲にあることを特徴とする請求項 1
 に記載の 4 - メチル - 1 - ペンテン系ランダム共重合体。

【請求項 3】

さらに、特性 (E) を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の 4 - メチル -
 1 - ペンテン系ランダム共重合体；
 (E) 厚さ 1 mm のシートの曇り度 (Haze) が 6 % 以下の範囲にある。

【請求項 4】

前記 - オレフィンが 1 - ヘキセンであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに
 記載の 4 - メチル - 1 - ペンテン系ランダム共重合体。

【請求項 5】

[I] 下記 (a) ~ (f) を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分と、
 (a) マグネシウム : 5 ~ 35 重量%
 (b) チタン : 0.3 ~ 10 重量%
 (c) ハロゲン : 30 ~ 75 重量%
 (d) 複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 : 0.5
 ~ 30 重量%
 (e) 炭化水素 : 0.05 ~ 20 重量% および
 (f) 前記 (d) 以外の電子供与体 : 0.05 ~ 7 重量%

[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分と、必要に応じて

[III] 電子供与体

からなるオレフィン重合触媒の存在下に、4 - メチル - 1 - ペンテンと、前記 - オレフィンとを共重合して得られることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の 4 - メチル - 1 - ペンテン系ランダム共重合体。

【請求項 6】

前記 (d) の化合物が、2 - イソプロピル - 2 - イソブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパンであることを特徴とする請求項 5 に記載の 4 - メチル - 1 - ペンテン系ランダム共重合体。

【請求項 7】

(1) 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の 4 - メチル - 1 - ペンテン系ランダム共重合体 5
 ~ 80 重量%、及び
 (2) 炭素原子数 10 ~ 20 の - オレフィン含有量が 0 ~ 20 mol % である 4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 20 ~ 95 重量% からなり、
 上記 (2) の 4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体の融点が上記 (1) の 4 - メチル - 1 - ペンテン系ランダム共重合体の融点よりも高いことを特徴とする 4 - メチル - 1 - ペンテン系ランダム共重合体組成物。

【請求項 8】

- [I] 下記 (a) ~ (f) を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分と、
- (a) マグネシウム : 5 ~ 35 重量%
 - (b) チタン : 0.3 ~ 10 重量%
 - (c) ハロゲン : 30 ~ 75 重量%
 - (d) 複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 : 0.5 ~ 30 重量%
 - (e) 炭化水素 : 0.05 ~ 20 重量% および
 - (f) 前記 (d) 以外の電子供与体 : 0.05 ~ 7 重量%

[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分と、必要に応じて

10

[III] 電子供与体

からなるオレフィン重合触媒の存在下に、4-メチル-1-ペンテンと、前記 - オレフィンとを共重合して、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の 4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体を得ることを特徴とする 4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体およびその製造方法に関する。詳しくは、本発明は、幅広い温度範囲で結晶性を示し、従来公知の 4-メチル-1-ペンテン共重合体よりも、組成の割に融点が低く、結晶性が高いという新規な 4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来、軟質あるいは半硬質の樹脂としては、優れた成形性を有する塩化ビニル樹脂が好適に用いられていたが、廃棄物焼却時における腐食性ガスの発生、残留モノマーや可塑剤に対する安全性への懸念などの問題から、エチレン系共重合体、プロピレン系共重合体、1-ブテン系共重合体などのオレフィン系の軟質あるいは半硬質樹脂への転換が図られている。そして、オレフィン系の軟質あるいは半硬質樹脂のうちでも、1-ブテンを主成分とし、1-ブテンとプロピレンからなる軟質の 1-ブテン系ランダム共重合体が、塩化ビニル樹脂に代わる樹脂素材として注目され、種々検討されてきた。

30

【0003】

しかしながら、1-ブテン系ランダム共重合体は、一般に、透明性及び耐熱性が不十分であり、沸騰酢酸メチル可溶分及びアセトン・n-デカン混合溶媒（容量比1/1）可溶分などの低分子重合体成分の含有率が多く、また組成分布や分子量分布が広いため、1-ブテン系ランダム共重合体から形成したフィルム、シートなどの成形体は透明性及び耐熱性に劣り、しかも表面粘着性が大きく、プロッキング性が著しいという問題があった。また、ほとんどの 1-ブテン系ランダム共重合体は、ランダム性が低く、n-ヘキサン不溶分が多く透明性にも劣っており、商品価値の高い成形品を得ることができなかつた。

40

【0004】

一方、従来 4-メチル-1-ペンテン成分と 1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンなどの - オレフィン成分とを、三塩化チタン系触媒の存在下に共重合してなる 4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体が知られている。しかしながら、このような 4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体には、アセトン・n-デカン混合溶媒（容量比1/1）への可溶分量が多く、低分子量重合体ないしは低結晶性重合体の含有率が多いので、かかる共重合体から得られた成形品は表面粘着性が大きく、耐熱性及び力学物性にも劣るので、これらの性能の要求される用途には利用し難いという欠点があつた。

【0005】

また、本出願人は立体規則性に優れた高活性チタン複合体を含む触媒の存在下に共重合を行い、4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体を製造する方法を以前提案してい

50

るが（特許文献1参照）、この方法で得られた4-メチル-1-ペンテン共重合体もまたアセトン・n-デカン混合溶媒（容量比1/1）への可溶分量が多く、同様に低分子量ないしは低結晶性重合体の含有率が多く、表面非粘着性、耐熱性及び力学物性に対する性能が要求される用途に利用するには不充分であった。

【特許文献1】特開昭56-76416号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、幅広い温度範囲で結晶性を示し、結晶化度が高く、耐熱性に優れ、透明性にも優れた新規な4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体およびその製造方法を提供することを課題としている。10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、
4-メチル-1-ペンテンと、
4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数5～8の-オレフィンと
のランダム共重合体であって、下記（A）～（D）を満たすことを特徴としている。

（A）4-メチル-1-ペンテンと前記-オレフィンとの共重合組成が、4-メチル-1-ペンテンが40～99モル%、前記-オレフィンが1～60モル%の範囲にあり、20
（B）デカリン中135で測定した極限粘度[η]が0.5～6dl/gの範囲にあり

、
（C）示差走査型熱量計によって測定した融点[Tm]が110～240の範囲にあり
、
（D）X線回折法で測定した結晶化度が15～54%の範囲にある（但し-オレフィン含量aモル%と結晶化度b%とが、 $b > -0.2 \times a + 36$ の関係を満たす。）

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、前記（D）における結晶化度が、36～54%の範囲にあることが好ましい。

【0008】

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、さらに、下記特性（E）を満たすことが好ましい。30

（E）厚さ1mmのシートの曇り度（Haze）が6%以下の範囲にある。

【0009】

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、前記-オレフィンが1-ヘキセンであることが好ましい。

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物は、
(1)上記本発明のいずれかの4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体：5～80重量%、および、

(2)炭素原子数10～20の-オレフィン含有量が0～20mol%である4-メチル-1-ペンテン（共）重合体20～95重量%からなり、

上記(2)の4-メチル-1-ペンテン（共）重合体の融点が上記(1)の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体の融点よりも高いことを特徴としている。40

【0010】

上記本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、

[1]下記(a)～(f)を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分と、

(a)マグネシウム：5～35重量%

(b)チタン：0.3～10重量%

(c)ハロゲン：30～75重量%

(d)複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物：0.5～30重量%

(e)炭化水素：0.05～20重量% および

10

20

30

40

50

(f) 前記(d)以外の電子供与体：0.05～7重量%

[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分と、必要に応じて

[III] 電子供与体

からなるオレフィン重合触媒の存在下に、4-メチル-1-ペンテンと、前記 - オレフィンとを共重合して得られることが好ましい。前記(d)の化合物としては、2-イソブロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパンであることが好ましい。

【0011】

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体の製造方法は、

[I] 下記(a)～(f)を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分と、

(a) マグネシウム：5～35重量%

10

(b) チタン：0.3～10重量%

(c) ハロゲン：30～75重量%

(d) 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物：0.5～30重量%

(e) 炭化水素：0.05～20重量% および

(f) 前記(d)以外の電子供与体：0.05～7重量%

[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分と、必要に応じて

[III] 電子供与体

からなるオレフィン重合触媒の存在下に、4-メチル-1-ペンテンと、前記 - オレフィンとを共重合して、上述した本発明に係る4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体を得ることを特徴としている。

20

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、幅広い温度範囲で結晶性を示し、結晶化度が高く、耐熱性、透明性、機械的強度などに優れ、各種溶融成形物の形成に適した4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体、該共重合体を含む組成物、および該共重合体の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について具体的に説明する。

30

<4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体>

本発明に係る4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、4-メチル-1-ペンテンと、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数5～8の - オレフィンとのランダム共重合体である。 - オレフィンとしては、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンなどを例示することができ、これらの - オレフィンのうちでは1-ヘキセンがとくに好ましい。

【0014】

このような本発明に係る4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、下記特性(A)～(D)を満たし、好ましくは下記特性(A)～(E)を満たす。

(A) 4-メチル-1-ペンテンと前記 - オレフィンとの共重合組成が、4-メチル-1-ペンテンが40～99モル%、前記 - オレフィンが1～60モル%の範囲にある。

40

(B) デカリニ中135で測定した極限粘度[η]が0.5～6dl/gの範囲にある。

(C) 示差走査型熱量計によって測定した融点[Tm]が110～240の範囲にある。

(D) X線回折法で測定した結晶化度が15～54%の範囲にある（但し - オレフィン含量aモル%と結晶化度b%とが、 $b = -0.2 \times a + 36$ の関係を満たす。）。

(E) 厚さ1mmのシートの曇り度(Haze)が6%以下の範囲にある。

【0015】

上記特性(A)は、本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体の組成を示

50

すものであって、4-メチル-1-ペンテンが40～99モル%、-オレフィンが1～60モル%の範囲であり、好ましくは、4-メチル-1-ペンテンが50～80モル%、-オレフィンが50～20モル%の範囲である。共重合組成における、4-メチル-1-ペンテン含有率が40モル%よりも小さくなり、-オレフィン含有率が60モル%よりも大きくなると、4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体の耐熱性及び力学物性が低下するようになる。また、4-メチル-1-ペンテン含有率が99モル%より大きくなり、-オレフィン成分の含有率が1モル%より小さくなると、該共重合体の柔軟性が低下するようになる。

【0016】

上記特性(B)は、本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体の分子量を示す尺度であって、デカリン中135で測定した極限粘度[η]が0.5～6dl/gの範囲であり、好ましくは1～5の範囲にある。本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、他の特性値と併せて特性(B)を満たすことにより、各種溶融成形物の形成に適したものとなる。

10

【0017】

上記特性(C)は、共重合体の融点を特定するもので、示差走査型熱量計によって測定した融点[Tm](以下、DSC融点と略記することがある)が110～240の範囲にあり、好ましくは145～215の範囲にある。本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、DSC融点を有することにより、従来の非晶質の1-ブテン系ランダム共重合体と区別される結晶性を有する共重合体であることが示される。ここで、DSC融点[Tm]は、10/minの昇温温度で-50～250まで測定した際の、最大吸熱ピークとして求めたものである。

20

【0018】

上記特性(D)は、結晶化度を示し、本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、X線回折法で測定した結晶化度が15～54%の範囲にあり、好ましくは25～54%、より好ましくは36～54%、さらに好ましくは36～47%の範囲にある。この特性値は、本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体が、引張弾性に優れることを示す尺度となる。結晶化度は、成形後24時間以上経過した、厚さ1mmのプレスシートのX線回折測定により求めた値である。

30

【0019】

ここで、-オレフィン含量aモル%と結晶化度b%とは、

$$b > -0.2 \times a + 36$$

の関係を満たし、更に好ましくは、

$$b > -0.35 \times a + 45$$

の関係を満たす。このような本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、同一コモノマー含量では比較的高い結晶化度を有するものである。

【0020】

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、特性(C)および(D)を兼ね備えて満たすものであって、得られる成形体が耐熱性に優れる。

40

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、上記特性(A)～(D)に加えて、さらに上記特性(E)を満たすことが好ましい。上記特性(E)は、透明性の指標である曇り度を特定するもので、厚さ1mmのシートの曇り度(Haze)が6%以下の範囲にある。ここで、該曇り度(Haze)は、成形後24時間以上経過した、厚さ1mmのプレスシートを用い、JIS K 7105の方法に従って測定した値である。

【0021】

また、本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、JIS K 7113の方法によって測定した引張降伏点応力が、好ましくは1～28MPa、より好ましくは4～18MPaの範囲にあることが望ましく、また、JIS K 7113の方法によって測定した引張破断点応力が、好ましくは1～28MPa、より好ましくは4～18MPaの範囲にあるのが望ましく、JIS K 7113の方法によって測定した引張破断点伸び

50

が、好ましくは 50% 以上、より好ましくは 300 ~ 1500% の範囲にあるのが望ましい。本発明の 4 - メチル - 1 - ペンテン系ランダム共重合体の引張降伏点応力、引張破断点応力、引張破断点伸びの特性値は JIS K 7113 の引張試験の方法に従って測定した。これらの特性値は、成形後 24 時間以上経過した、厚さ 1 mm のプレスシートから打ち抜いた、JIS K 7113 の 2 号形試験片 1/2 を試料として用い、23 の雰囲気下で引張速度 30 mm/min で測定した値である。

【0022】

本発明の 4 - メチル - 1 - ペンテン系ランダム共重合体には、前述の諸物性を損なうことがない限り、微量の他の - オレフィン、たとえばエチレン、プロピレンなどが共重合体されていてもよい。

10

【0023】

<触媒>

本発明の 4 - メチル - 1 - ペンテン系ランダム共重合体は、4 - メチル - 1 - ペンテンと、4 - メチル - 1 - ペンテン以外の炭素原子数 5 ~ 8 の - オレフィンとを、触媒の存在下に共重合させることにより得ることができる。本発明の 4 - メチル - 1 - ペンテン系ランダム共重合体を製造する際に用いる共重合触媒としては、上述した特性を満たす共重合体を製造し得るものであればいずれも用いることができるが、好ましくは、[I] 固体状チタン触媒成分と、[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分とからなる触媒を用いることができ、より好ましくは、[I] 固体状チタン触媒成分と、[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分と、[III] 電子供与体とからなる触媒を用いることができる。

20

【0024】

[I] 固体状チタン触媒成分

本発明で好適に用いられる固体状チタン触媒成分は、下記 (a) ~ (f) を必須成分として含有する。

【0025】

- (a) マグネシウム : 5 ~ 35 重量%
- (b) チタン : 0.3 ~ 10 重量%
- (c) ハロゲン : 30 ~ 75 重量%
- (d) 複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 : 0.5 ~ 30 重量%
- (e) 炭化水素 : 0.05 ~ 20 重量% および
- (f) 前記 (d) 以外の電子供与体 : 0.05 ~ 7 重量%

30

このような固体状チタン触媒成分 [I] は、ハロゲン含有マグネシウム化合物と、アルコール、金属酸エステルを含むエステル類および、複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテルからなる群より選ばれる、前記ハロゲン含有マグネシウム化合物を溶解しうる化合物とを炭化水素溶媒中で接触させて得られたマグネシウム化合物溶液と、複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物とを、接触させ、次いで上記で得られた溶液と、液状状態のチタン化合物とを接触させた後、さらに電子供与体と接触させることにより、好適に調製することができる。

40

【0026】

固体状チタン触媒成分 [I] の調製に、好適に用いられるハロゲン含有マグネシウム化合物としては、具体的には、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライドなどを挙げることができるが、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらにこれらの化合物の 2 種以上の混合物であってもよい。これらの中では、ハロゲン化マグネシウムが好ましく、特に塩化マグネシウムが好ましい。

50

【0027】

固体状チタン触媒成分[1]の調製において用いられる、前記ハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる化合物としては、アルコール、金属酸エステルを含むエステル類および、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテルが挙げられる。

【0028】

このようなハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうるアルコールとして具体的には、エチレングリコール、メチルカルビトール、2-メチルペントノール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、テトラデシルアルコール、ウンデセノール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール；シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどの脂環族アルコール；ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、-メチルベンジルアルコール、-ジメチルベンジルアルコールなどの芳香族アルコール；n-ブチルセロソルブ、1-ブトキシ-2-プロパノールなどのアルコキシ基を含んだ脂肪族アルコールなどを挙げることができる。これらの中では、脂肪族アルコールが好ましく、特に2-エチルヘキサノールが好ましい。

【0029】

ハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる、金属酸エステルを含むエステル類および、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテルについては後述する。

【0030】

固体状チタン触媒成分[1]の調製において用いられる、炭化水素溶媒としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロ pentan、シクロヘキサン、メチルシクロ pentanなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げができる。これらの中では、脂肪族炭化水素が好ましく、特にデカンが好ましい。

【0031】

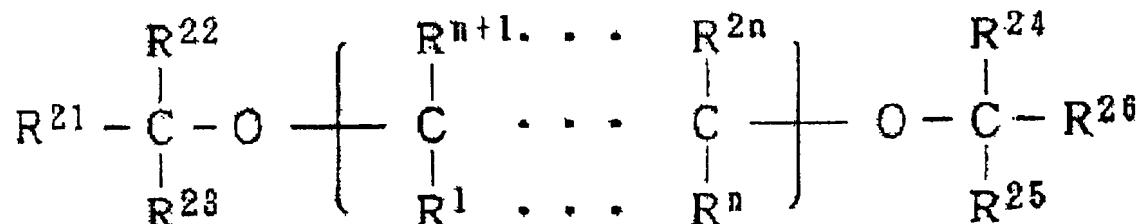
固体状チタン触媒成分[1]の調製において用いられる、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物(d)（以下「ポリエーテル」ということがある）では、これらエーテル結合間に存在する原子は、炭素、ケイ素、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素からなる群から選択される1種以上であり、原子数は2以上である。これらのうちエーテル結合間に比較的高い置換基、具体的には炭素数2以上であり、好ましくは3以上で直鎖状、分岐状、環状構造を有する置換基、より好ましくは分岐状または環状構造を有する置換基が結合しているものが望ましい。また2個以上のエーテル結合間に存在する原子に、複数の、好ましくは3~20、より好ましくは3~10、特に好ましくは3~7の炭素原子が含まれた置換基が結合された化合物が好ましい。

【0032】

このような複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物(d)としては、例えば、下記式で示される化合物を挙げができる。

【0033】

【化1】



10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

(式中、nは2～10の整数であり、R¹～R²⁶は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意のR¹～R²⁶、好ましくはR¹～R²⁰は共同してベンゼン環以外の環を形成していくてもよく、また主鎖中には炭素以外の原子が含まれっていてもよい。)

このような複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (d) として、具体的には、

2- (2-エチルヘキシル) -1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2- (2-フェニルエチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (2-シクロヘキシルエチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (p-クロロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (ジフェニルメチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (1-ナフチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (2-フルオロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (1-デカヒドロナフチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (p-t-ブチルフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-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-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-メチルブチル)-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-メチルブチル)-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-t-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ベンジル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ベンジル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-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-シクロヘキシル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジイソプロピル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ビス(p-メチルフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス(p-クロロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス(p-フルオロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシペンタン、2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシヘキサン、2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソアミル-1,5-ジメトキシペンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1,3-ジイソブトキシプロパン、1,2-ジイソブトキシプロパン、1,2-ジイソブトキシエタン、1,3-ジイソアミロキシプロパン、1,3-ジイソネオペンチロキシエタン、1,3-ジネオペンチロキシプロパン、2,2-テトラメ

チレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、2,8-ジオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,1]ノナン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、6,6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロヘンタン、1,1-ビス(ジメトキシメチル)シクロヘキサン、1,1-ビス(メトキシメチル)ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロヘンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン、メチルフェニルビス(メトキシメチル)シラン、ジフェニルビス(メトキシメチル)シラン、メチルシクロヘキシルビス(メトキシメチル)シラン、ジ-t-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、シクロヘキシル-t-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、i-プロピル-t-ブチルビス(メトキシメチル)シランなどを挙げることができる。
10 20 30

【0035】

これらの複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物(d)の中では、1,3-ジエーテル類が好ましく、特に2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-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-イソプロピル-2-シクロヘンチル-1,3-ジメトキシプロパンが好ましく、特に2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパンが好ましい。

【0036】

これらポリエーテル化合物は、2種以上併用して用いることができる。

固体状チタン触媒成分[I]の調製において用いられる、液状状態のチタン化合物としては、例えば、下記式で表される4価のハロゲン含有チタン化合物を挙げることができる。

【0037】



(但し式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、0 < m < 4である。)
40 このようなハロゲン含有チタン化合物として具体的には、TiCl₄、TiBr₄、TiI₄などのテトラハロゲン化チタン；Ti(OCH₃)Cl₃、Ti(OCH₂H₅)Cl₃、Ti(O_n-C₄H₉)Cl₃、Ti(O₂C₂H₅)Br₃、Ti(O_{iso}C₄H₉)Br₃などのトリハロゲン化アルコキシチタン；Ti(OCH₃)₂Cl₂、Ti(OCH₂H₅)₂Cl₂、Ti(O_n-C₄H₉)₂Cl₂、Ti(OCH₂H₅)₂Br₂などのジハロゲン化アルコキシチタン；Ti(OCH₃)₃Cl、Ti(OCH₂H₅)₃Cl、Ti(O_n-C₄H₉)₃Cl、Ti(OCH₂H₅)₃Brなどのモノハロゲン化アルコキシチタン；Ti(OCH₃)₄、Ti(OCH₂H₅)₄、Ti(O_n-C₄H₉)₄、Ti(O_{iso}-C₄H₉)₄、Ti(O-2-エチルヘキシル)₄などのテトラアルコキシチタンなどを挙げができる。これらの中では、テトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。
50

【0038】

これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、混合物の形で用いてもよい。あるいは上記したような炭化水素溶媒に希釈して用いてもよい。

固体状チタン触媒成分[Ⅰ]の調製において用いられる、ハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる、エステル類（金属酸エステルを含む）および複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテル類としては下記のような化合物が挙げられる。

【0039】

このようなエステル類としては、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシリ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、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リ、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2～18の有機酸エステル類が挙げられる。

10

【0040】

また金属酸エステルとしては、チタン酸エステル、バナジン酸エステル、ニオブ酸エステルおよびジルコニウム酸エステルなどが挙げられる。チタン酸エステルとしては、オルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸n-プロピル、オルトチタン酸i-プロピル、オルトチタン酸n-ブチル、オルトチタン酸i-ブチル、オルトチタン酸n-アミル、オルトチタン酸2-エチルヘキシリ、オルトチタン酸n-オクチル、オルトチタン酸フェニルおよびオルトチタン酸シクロヘキシリなどのオルトチタン酸エステル；ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸n-プロピル、ポリチタン酸i-プロピル、ポリチタン酸n-ブチル、ポリチタン酸i-ブチル、ポリチタン酸n-アミル、ポリチタン酸2-エチルヘキシリ、ポリチタン酸n-オクチル、ポリチタン酸フェニルおよびポリチタン酸シクロヘキシリなどのポリチタン酸エステル類が挙げられる。

20

【0041】

またバナジン酸エステル、ニオブ酸エステルおよびジルコニウム酸エステルとしては、上記のようなチタン酸エステルのチタンをバナジウム、ニオブまたはジルコニウムに置換えたものが挙げられる。

30

【0042】

さらに複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテル類としては、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類が挙げられる。

【0043】

固体状チタン触媒成分[Ⅰ]の調製において用いられる、電子供与体(f)としては、上記以外のアルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシラン類、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアノート類などが挙げられる。

40

【0044】

具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6～20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トリアルデヒド、ナ

50

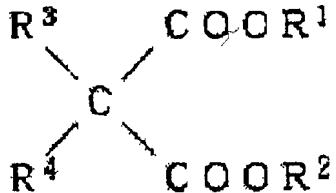
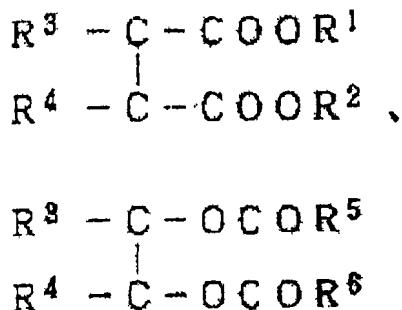
フトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類；酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物などを例示することができる。

【0045】

また有機酸エステルとしては、下記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げることができる。 10

【0046】

【化2】



【0047】

(式中、R¹は置換または非置換の炭化水素基、R²、R⁵、R⁶は水素または置換または非置換の炭化水素基、R³、R⁴は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、R³とR⁴とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基R¹～R⁶が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、C-O-C、COOR、COOH、OH、SO₃H、-C-N-C-、NH₂などの基を有する。)このような、多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。 30

【0048】

好ましい具体例としては、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソブロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、3,4-フランジカルボン酸ジブチルなどが挙げられる。

【0049】

特に好ましい多価カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル類を例示することができる。これらの電子供与体の中では、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物を用いることが好ましい。 40

【0050】

次に、固体状チタン触媒成分[1]の調製方法について説明する。なお、ここではハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる化合物としてアルコールを用いた例を示す。

まず、上記炭化水素溶媒中で、上記ハロゲン含有マグネシウム化合物と上記アルコールとを接触させ、ハロゲン含有マグネシウム化合物が、アルコールと炭化水素との混合溶媒中に溶解された均一溶液(マグネシウム化合物溶液)を調製する。

【0051】

この際、アルコールは、ハロゲン含有マグネシウム化合物1モルに対して、1～40モル、好ましくは1.5～20モルの量で用いられ、炭化水素溶媒は、ハロゲン含有マグネ

10

20

30

40

50

シウム化合物 1 モルに対して、 1 ~ 3 0 モル、 好ましくは 1 . 5 ~ 1 5 モルの量で用いられる。接触温度は、 6 5 ~ 3 0 0 、 好ましくは 1 0 0 ~ 2 0 0 であり、 接触時間は、 1 5 ~ 3 0 0 分、 好ましくは 3 0 ~ 1 2 0 分であることが望ましい。

【 0 0 5 2 】

次に、 上記マグネシウム化合物溶液と、 複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (d) とを接触させ均一溶液 (マグネシウム - ポリエーテル溶液) を調製する。

【 0 0 5 3 】

この際、 複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (d) は、 マグネシウム化合物溶液中のハロゲン含有マグネシウム化合物 1 モルに対して、 0 . 0 1 ~ 1 . 0 モル、 好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 5 モルの量で用いられる。接触温度は、 - 2 0 ~ 3 0 0 、 好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 であり、 接触時間は、 5 ~ 2 4 0 分、 好ましくは 1 0 ~ 1 2 0 分であることが望ましい。10

【 0 0 5 4 】

次に、 上記マグネシウム - ポリエーテル溶液と、 液状状態のチタン化合物とを接触させ、 ハロゲン含有マグネシウム化合物と液状状態のチタン化合物とを含む混合液 (マグネシウム - チタン溶液) を調製する。

【 0 0 5 5 】

この際には、 液状状態のチタン化合物は、 マグネシウム - ポリエーテル溶液中のマグネシウム 1 グラム原子に対し、 2 ~ 1 0 0 グラム原子、 好ましくは 4 ~ 5 0 グラム原子の量で用いられる。また、 接触温度は、 - 7 0 ~ 2 0 0 、 好ましくは - 7 0 ~ 5 0 であり、 接触時間は、 5 ~ 3 0 0 分、 好ましくは 3 0 ~ 1 8 0 分であることが望ましい。20

【 0 0 5 6 】

次に、 上記のようにして得られたマグネシウム - チタン溶液を 2 0 ~ 3 0 0 、 好ましくは 5 0 ~ 1 5 0 に加熱することにより固体状チタン触媒成分が炭化水素溶媒中に懸濁された状態で得られる。この際、 加熱時間は 1 0 ~ 3 6 0 分、 好ましくは 3 0 ~ 3 0 0 分であることが望ましい。

【 0 0 5 7 】

本発明では、 マグネシウム - ポリエーテル溶液と、 液状状態のチタン化合物とを接触させた後に、 マグネシウム - チタン溶液と電子供与体とを接触させてもよい。電子供与体を接触させる場合には、 マグネシウム - チタン溶液を加熱した後に接触させることが好ましい。ここで電子供与体として複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物を用いる場合は、 上記のマグネシウム - ポリエーテル溶液を調製する際に用いた、 複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物と同一でも異なっていてもよい。30

【 0 0 5 8 】

この際、 電子供与体は、 マグネシウム化合物 1 モルに対して、 0 . 0 1 ~ 5 モル、 好ましくは 0 . 1 ~ 1 モルの量で用いられる。本発明では、 上記懸濁液を濾過などによって固液分離し、 固体部 (固体状チタン触媒成分) を採取した後、 さらに該固体部と液状状態のチタン化合物とを接触させてもよい。また得られた固体状チタン触媒成分は、 炭化水素溶媒で洗浄することが好ましい。40

【 0 0 5 9 】

このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [I] は、 炭化水素溶媒中に懸濁してオレフィン重合用触媒成分として用いることもできるが、 この懸濁液から濾過などによって固液分離した後、 乾燥させて用いてもよい。

【 0 0 6 0 】

上記のようにして得られる固体状チタン触媒成分 [I] は、 (a) マグネシウム : 5 ~ 3 5 重量 % (b) チタン : 0 . 3 ~ 1 0 重量 % (c) ハロゲン : 3 0 ~ 7 5 重量 % (d) 複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 : 0 . 5 ~ 3 0 重量 % 、 (e) 炭化水素 : 0 . 0 5 ~ 2 0 重量 % および (f) 前記 (d) 以外の電子供与体

10

20

30

40

50

: 0 . 0 5 ~ 7 重量 % を必須成分として含有している。

【 0 0 6 1 】

まず、上記炭化水素溶媒中で、上記ハロゲン含有マグネシウム化合物と上記アルコールとを接触させ、ハロゲン含有マグネシウム化合物が、アルコールと炭化水素との混合溶媒中に溶解された均一溶液（マグネシウム化合物溶液）を調製する。

【 0 0 6 2 】

この際、アルコールは、ハロゲン含有マグネシウム化合物 1 モルに対して、1 ~ 4 0 モル、好ましくは 1 . 5 ~ 2 0 モルの量で用いられ、炭化水素溶媒は、ハロゲン含有マグネシウム化合物 1 モルに対して、1 ~ 3 0 モル、好ましくは 1 . 5 ~ 1 5 モルの量で用いられる。接触温度は、6 5 ~ 3 0 0 、好ましくは 1 0 0 ~ 2 0 0 であり、接触時間は、1 5 ~ 3 0 0 分、好ましくは 3 0 ~ 1 2 0 分であることが望ましい。10

【 0 0 6 3 】

次に、上記マグネシウム化合物溶液と、複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物とを接触させ均一溶液（マグネシウム - ポリエーテル溶液）を調製する。

【 0 0 6 4 】

この際、複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物は、マグネシウム化合物溶液中のハロゲン含有マグネシウム化合物 1 モルに対して、0 . 0 1 ~ 1 . 0 モル、好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 5 モルの量で用いられる。接触温度は、- 2 0 ~ 3 0 0 、好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 であり、接触時間は、5 ~ 2 4 0 分、好ましくは 1 0 ~ 1 2 0 分であることが望ましい。20

【 0 0 6 5 】

次に、上記マグネシウム - ポリエーテル溶液と、液状状態のチタン化合物とを接触させ、ハロゲン含有マグネシウム化合物と液状状態のチタン化合物とを含む混合液（マグネシウム - チタン溶液）を調製する。

【 0 0 6 6 】

この際には、液状状態のチタン化合物は、マグネシウム - ポリエーテル溶液中のマグネシウム 1 グラム原子に対し、2 ~ 1 0 0 グラム原子、好ましくは 4 ~ 5 0 グラム原子の量で用いられる。また、接触温度は、- 7 0 ~ 2 0 0 、好ましくは - 7 0 ~ 5 0 であり、接触時間は、5 ~ 3 0 0 分、好ましくは 3 0 ~ 1 8 0 分であることが望ましい。30

【 0 0 6 7 】

次に、上記のようにして得られたマグネシウム - チタン溶液を 2 0 ~ 3 0 0 、好ましくは 5 0 ~ 1 5 0 に加熱することにより固体状チタン触媒成分が炭化水素溶媒中に懸濁された状態で得られる。この際、加熱時間は 1 0 ~ 3 6 0 分、好ましくは 3 0 ~ 3 0 0 分であることが望ましい。

【 0 0 6 8 】

本発明では、マグネシウム - ポリエーテル溶液と、液状状態のチタン化合物とを接触させた後に、マグネシウム - チタン溶液と電子供与体とを接触させてもよい。電子供与体を接触させる場合には、マグネシウム - チタン溶液を加熱した後に接触させることが好ましい。ここで電子供与体として複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物を用いる場合は、上記のマグネシウム - ポリエーテル溶液を調製する際に用いた、複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物と同一でも異なっていてもよい。40

【 0 0 6 9 】

この際、電子供与体は、マグネシウム化合物 1 モルに対して、0 . 0 1 ~ 5 モル、好ましくは 0 . 1 ~ 1 モルの量で用いられる。本発明では、上記懸濁液を濾過などによって固液分離し、固体部（固体状チタン触媒成分）を採取した後、さらに該固体部と液状状態のチタン化合物とを接触させてもよい。また得られた固体状チタン触媒成分 [I] は、炭化水素溶媒で洗浄することが好ましい。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

このようにして得られた固体状チタン触媒成分[Ⅰ]は、炭化水素溶媒中に懸濁してオレフィン重合用触媒成分として用いることもできるが、この懸濁液から濾過などによって固液分離した後、乾燥させて用いてもよい。

【0071】

上記のようにして得られる固体状チタン触媒成分[Ⅰ]は、(a)マグネシウム：5～35重量% (b)チタン：0.3～10重量% (c)ハロゲン：30～75重量% (d)複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物：0.5～30重量%、(e)炭化水素：0.05～20重量% および(f)前記(d)以外の電子供与体：0.05～7重量%を必須成分として含有している。

【0072】

なお、前記電子供与体(f)は、具体的には、前記したようなハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる、アルコール、エステル類(金属酸エステルを含む)およびエーテル類などが挙げられる。

【0073】

このような固体状チタン触媒成分[Ⅰ]において、(a)マグネシウムは5～35重量%、好ましくは8～30重量%、より好ましくは10～28重量%、さらに好ましくは12～25重量%の量で含有され、(b)チタンは0.3～10重量%、好ましくは0.5～8重量%、より好ましくは0.8～6重量%、さらに好ましくは1～5重量%の量で含有され、(c)ハロゲンは30～75重量%、好ましくは35～75重量%、より好ましくは38～72重量%、さらに好ましくは40～70重量%の量で含有されていることが望ましい。

【0074】

また、(d)複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物は、0.5～30重量%、好ましくは1～27重量%、より好ましくは3～25重量%、さらに好ましくは5～23重量%の量で含有され、(e)炭化水素は0.05～20重量%、好ましくは0.1～15重量%、より好ましくは1～12重量%、さらに好ましくは2～10重量%の量で含有され、(f)前記(d)以外の電子供与体は0.05～7重量%、好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.15～4重量%、さらに好ましくは0.2～3重量%の量で含有されていることが望ましい。

【0075】

なお、前記電子供与体(f)は、具体的には、前記したようなハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる、アルコール、エステル類(金属酸エステルを含む)およびエーテル類などが挙げられる。

【0076】

このような固体状チタン触媒成分[Ⅰ]において、(a)マグネシウムは5～35重量%、好ましくは8～30重量%、より好ましくは10～28重量%、さらに好ましくは12～25重量%の量で含有され、(b)チタンは0.3～10重量%、好ましくは0.5～8重量%、より好ましくは0.8～6重量%、さらに好ましくは1～5重量%の量で含有され、(c)ハロゲンは30～75重量%、好ましくは35～75重量%、より好ましくは38～72重量%、さらに好ましくは40～70重量%の量で含有されていることが望ましい。

【0077】

また固体状チタン触媒成分[Ⅰ]中において、(d)複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物は、0.5～30重量%、好ましくは1～27重量%、より好ましくは3～25重量%、さらに好ましくは5～23重量%の量で含有され、(e)炭化水素は0.05～20重量%、好ましくは0.1～15重量%、より好ましくは1～12重量%、さらに好ましくは2～10重量%の量で含有され、(f)前記(d)以外の電子供与体は0.05～7重量%、好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.15～4重量%、さらに好ましくは0.2～3重量%の量で含有されていることが望ましい。

10

20

30

40

50

【0078】

本発明に係る固体状チタン触媒成分[Ⅰ]において、炭化水素の量が20重量%を超えると、触媒粒子間の凝集が起こり、触媒の粒子性状が悪化することがあり、また得られる重合体の粒子性状が悪化することがある。一方、炭化水素の量が0.05重量%未満であると、触媒の粒子性状が悪化するとともに重合活性が低下し、さらに得られる重合体の立体規則性も低下することがあり、また得られる重合体の嵩密度が低下し、微粉が増加することがある。

【0079】

上記組成は、得られた固体状チタン触媒成分を大量のヘキサンで充分洗浄し、0.1~1Torr、室温の条件下で2時間以上乾燥した後、ICP(原子吸光分析)、GCなどにより測定し決定される。

10

【0080】

なお、本発明の固体状チタン触媒成分[Ⅰ]には、前記成分(a)~(f)以外の他の成分、たとえば担体などが含まれていてもよく、このような他の成分は、50重量%以下、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下の量で含まれていることが望ましい。

【0081】

[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分

本発明の4-メチル-1-ペンテン系共重合体を好適に製造し得る触媒を構成する、有機アルミニウム化合物触媒成分としては、例えば、下記式で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

20

【0082】



(但し式中、R^aは炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1~3である。)

上記式において、R^aは炭素数1~12の炭化水素基、例えば、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

30

【0083】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のようないかで用いられる;

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、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソブレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

40

【0084】

また有機アルミニウム化合物として、下記式で示される化合物を用いることもできる。



(但し式中、R^aは上記と同様であり、Yは-O R^b基、-OSiR^c₃基、-OA₁R^d₂基、-NR^e₂基、-SiR^f₃基または-N(R^g)AlR^h₂基であり、nは1~2であり、R^b、R^c、R^dおよびR^hはメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロ

50

ヘキシリル基、フェニル基などであり、R^eは水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、R^fおよびR^gはメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物として具体的には、以下のような化合物が用いられる；

(i) R^a_nAl(OR^b)_{3-n}で表される化合物、例えば、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(ii) R^a_nAl(OSiR^c)_{3-n}で表される化合物、例えば、Et₂Al(OSiMe₃)(iso-Bu)₂Al(OSiMe₃)、(iso-Bu)₂Al(OSiEt₃)など、

(iii) R^a_nAl(OAR^d)_{3-n}で表される化合物、例えば、Et₂Al(OAlEt₂)、(iso-Bu)₂Al(OAl(iso-Bu))₂など、

(iv) R^a_nAl(NR^e)_{3-n}で表される化合物、例えば、Me₂Al(NEt₂)、Et₂Al(NHMe)、Me₂Al(NHEt)、Et₂Al(N(Me₃Si))₂、(iso-Bu)₂Al(N(Me₃Si))₂など、

(v) R^a_nAl(SiR^f)_{3-n}で表される化合物、例えば、(iso-Bu)₂Al(SiMe₃)など、

(vi) R^a_nAl(N(R^g)AIR^h)_{3-n}で表される化合物、例えば、Et₂Al(N(Me)AlEt₂)、(iso-Bu)₂Al(N(Et)Al(iso-Bu))₂など。

【0085】

上記のような有機アルミニウム化合物として、R^a₃Al、R^a_nAl(OR^b)_{3-n}、R^a_nAl(OAlR^d)_{3-n}で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げができる。

【0086】

[III] 電子供与体

本発明の4-メチル-1-ペンテン系共重合体を好適に製造し得る触媒を構成する電子供与体[III]としては、例えば、前記固体状チタン触媒成分[Ⅰ]を調製する際に用いた電子供与体および下記式(i)で示されるケイ素化合物を挙げることができる。

【0087】



(式中、nは1、2または3であり、nが1のとき、R^aは2級または3級の炭化水素基であり、nが2または3のとき、R^aの少なくとも1つは2級または3級の炭化水素基であり、R^aは同一であっても異なっていてもよく、R^bは炭素数1~4の炭化水素基であって、4-nが2または3であるとき、R^bは同一であっても異なっていてもよい。)

上記式(i)で示されるケイ素化合物において、2級または3級の炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこれらの基あるいはSiに隣接する炭素が2級または3級である炭化水素基が挙げられる。より具体的に、置換シクロペンチル基としては、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2-n-ブチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基、2,4-ジメチルシクロペンチル基、2,5-ジメチルシクロペンチル基、2,3-ジエチルシクロペンチル基、2,3,4-トリメチルシクロペンチル基、2,3,5-トリメチルシクロペンチル基、2,3,4-トリエチルシクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、テトラエチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基を例示することができる。

【0088】

置換シクロペンテニル基としては、2-メチルシクロペンテニル基、3-メチルシクロペンテニル基、2-エチルシクロペンテニル基、2-n-ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンテニル基、2,4-ジメチルシクロペンテニル基、2,5-ジメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンテニル基、テトラメチルシクロペンテニル基、テトラエチルシクロペンテニル基などのアルキル基を有するシクロペンテニル基を例示することができる。

【0089】

置換シクロペンタジエニル基としては、2-メチルシクロペンタジエニル基、3-メチルシ

10

20

30

40

50

クロペントジエニル基、2-エチルシクロペントジエニル基、2-n-ブチルシクロペントジエニル基、2,3-ジメチルシクロペントジエニル基、2,4-ジメチルシクロペントジエニル基、2,5-ジメチルシクロペントジエニル基、2,3-ジエチルシクロペントジエニル基、2,3,4-トリメチルシクロペントジエニル基、2,3,5-トリメチルシクロペントジエニル基、2,3,4-トリエチルシクロペントジエニル基、2,3,4,5-テトラメチルシクロペントジエニル基、2,3,4,5-テトラエチルシクロペントジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペントジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペントジエニル基などのアルキル基を有するシクロペントジエニル基を例示することができる。

【0090】

またS iに隣接する炭素が2級炭素である炭化水素基としては、i-プロピル基、s-ブチル基、s-アミル基、-メチルベンジル基などを例示することができ、S iに隣接する炭素が3級炭素である炭化水素基としては、t-ブチル基、t-アミル基、'-ジメチルベンジル基、アドマンチル基などを例示することができる。

10

【0091】

このような式(i)で示されるケイ素化合物は、nが1である場合には、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類が例示される。

20

【0092】

nが2である場合には、ジシクロペン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-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシランなどのジアルコキシラン類が例示される。

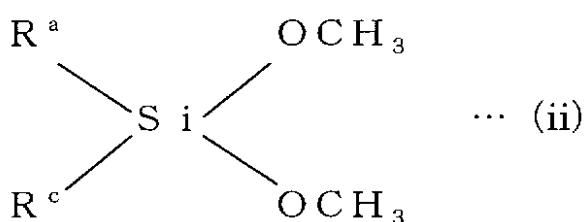
【0093】

nが2である場合には、式(i)で示されるケイ素化合物は、下記式(ii)で示されるジメトキシ化合物であることが好ましい。

30

【0094】

【化3】



【0095】

式中、R^aおよびR^cは、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペントジエニル基、置換シクロペントジエニル基、あるいは、S iに隣接する炭素が2級炭素または3級炭素である炭化水素基を示す。

40

【0096】

このような式(ii)で示されるケイ素化合物としては、たとえば、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジシクロペントジエニルジメトキシシラン、ジt-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、

50

ジ(2,5-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-n-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-n-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、

ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジt-アミル-ジメトキシシラン、ジ(-ジメチルベンジル)ジメトキシシラン、ジ(アドマンチル)ジメトキシシラン、アドマンチル-t-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-t-ブチ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s-ブチルジメトキシシラン、ジs-アミルジメトキシシラン、イソプロピル-s-ブチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0097】

式(i)において、nが3である場合には、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン類などが挙げられる。

【0098】

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体を製造する際ににおいては、触媒として、[I] 固体状チタン触媒成分と、[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分と、必要に応じて[III] 電子供与体とを、共重合の反応系に存在させることにより、好適に共重合反応を行うことができる。

【0099】

また、4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体を製造する際ににおいては、触媒または触媒成分として、これらの触媒成分の全部または一部を用いて、あらかじめ予備重合させて得た、予備重合触媒を用いることもできる。このような態様としては、例えば、前記固体状チタン触媒成分[I]と、有機アルミニウム化合物触媒成分[II]との存在下にオレフィンを予備重合してなる予備重合触媒成分と、必要に応じて、有機アルミニウム化合物触媒成分[II]および/または電子供与体[III]から形成された触媒を用いて、4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体の製造を行うことができる。この場合において、前記予備重合触媒成分は、固体状チタン触媒成分[I]と、有機アルミニウム化合物触媒成分[II]との存在下、固体状チタン触媒成分[I] 1 g 当り 0.1 ~ 1 0 0 0 g、好ましくは 0.3 ~ 5 0 0 g、特に好ましくは 1 ~ 2 0 0 g の量でオレフィンを予備重合

10

20

30

40

50

させることにより形成することができる。

【0100】

<共重合>

本発明の4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体は、たとえば上述の触媒の存在下に、4-メチル-1-ペンテンと、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数5~8の-オレフィンとを約20~200の温度で共重合させることによって得ることができる。触媒成分、共重合条件、およびその他の共重合体製造条件は、本発明の共重合体の有する前記特性(A)~(D)あるいは(A)~(E)を目安として、実験的に容易に選択設定することができる。

【0101】

4-メチル-1-ペンテンと、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数5~8の-オレフィンとの共重合は、液相、気相の何れの相においても行うことができるが、とくに液相において共重合体が溶解する条件で行うのが好ましい。液相で共重合を行う場合は、ヘキサン、ヘプタン、灯油のような不活性溶媒を反応媒体としてもよいが、-オレフィンそれ自身を反応媒体とすることもできる。

【0102】

上述した重合触媒を用いた場合においては、固体状チタン触媒成分[Ⅰ](または予備重合触媒成分)は、重合容積1リットル当りTi原子に換算して、通常は約0.001~0.5ミリモル、好ましくは約0.005~0.1ミリモルの量で用いられる。また、有機アルミニウム化合物触媒成分[Ⅱ]は、重合系中の固体状チタン触媒成分[Ⅰ](または予備重合触媒成分)中のチタン原子1モルに対し、金属原子が、通常約1~2000モル、好ましくは約5~500モルとなるような量で用いられる。必要に応じて用いられる電子供与体[Ⅲ](C)は、使用される場合には、有機アルミニウム化合物成分(B)の金属原子1モルに対し、通常約0.001モル~10モル、好ましくは0.01モル~2モルとなるような量で用いられる。

【0103】

上述した各触媒成分[Ⅰ]、[Ⅱ]、[Ⅲ]は、共重合時に同時にまたは逐次重合系に導入して接触させても良いし、また共重合前にあらかじめ接触させても良い。この共重合前の接触に当つては、任意の二者のみを自由に選択して接触させても良いし、また各成分の一部を二者ないしは三者接触させてもよい。またさらに共重合前の各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下であっても良いし、オレフィン雰囲気下であっても良い。

【0104】

共重合温度は適宜に選択でき、好ましくは約20ないし約200、より好ましくは約50ないし約180程度、圧力も適宜に選択でき、大気圧ないし約10MPa、好ましくは約0.2ないし約5MPa程度の加圧条件下で行うのが好ましい。

【0105】

該-オレフィン成分の含有量が20ないし60モル%の範囲の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体を製造するための4-メチル-1-ペンテン/該-オレフィンの供給割合は、重合圧力などによって適宜に選択できる。たとえば、通常4-メチル-1-ペンテン/該-オレフィン(モル比)が0.01ないし100程度の供給割合を例示できる。

【0106】

分子量の調節は、重合温度、触媒成分の使用割合などの重合条件を変えることによってある程度調節できるが、重合系中に水素を添加するのが最も効果的である。

<4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物>

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物は、(1)上述した本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体5~80重量%と、(2)炭素原子数10~20の-オレフィン含有量が0~20mol%である4-メチル-1-ペンテン(共)重合体95~20重量%とからなり、好ましくは、4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体30~70重量%と、炭素原子数10~20の-オレフィン含有量が0

10

20

30

40

50

～20mol%である4-メチル-1-ペンテン(共)重合体70～30重量%とからなる。ここで、上記(2)の4-メチル-1-ペンテン(共)重合体の融点は、上記(1)の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体の融点よりも高いものである。上記(2)の4-メチル-1-ペンテン(共)重合体と、上記(1)の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体との融点の差は、好ましくは2以上、より好ましくは5以上、さらに好ましくは8以上であるのが望ましい。

【0107】

このような本発明の組成物を構成する4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(2)としては、4-メチル-1-ペンテンの単独重合体、もしくは4-メチル-1-ペンテンと炭素原子数10～20の-オレフィンとの共重合体でオレフィン含量が20mol%以下である共重合体が挙げられ、好ましくは-オレフィン含量が10mol%以下、更に好ましくはオレフィン含量が7mol%以下である。4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(2)として用いられる4-メチル-1-ペンテンの単独重合体は、融点が好ましくは220以上、より好ましくは240以上、X線結晶化度が48%以上、ヘイズ値が5%以下であるポリ4-メチル-1-ペンテンであることが望ましい。また、炭素原子数10～20の-オレフィン含有量が0～20mol%である4-メチル-1-ペンテン(共)重合体としては、融点が好ましくは220以上、X線結晶化度が40%以上、ヘイズ値が5%以下である共重合体を用いることが望ましい。

10

【0108】

<用途>

20

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体および本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物は、幅広い温度範囲で結晶性を示し、結晶化度が高く、耐熱性に優れ、透明性にも優れるといった特性を備えている点において従来提案のものとは異なっている。本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体および本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物は、押出成形、中空成形、射出成形、プレス成形、真空成形などの任意の成形方法により、パイプ、フィルム、シート、中空容器、その他各種製品に成形でき、各種用途に供することができる。

30

【0109】

例えば、食肉包材、加工魚包材、野菜包材、果物包材、発酵食品包材、菓子包装材、酸素吸収剤包材、レトルト食品用包材、医薬包材、細胞培養パック、細胞検査フィルム、球根包材、種子包材、野菜・キノコ栽培用フィルム、耐熱真空成形容器、惣菜容器、惣菜用蓋材、業務用ラップフィルム、家庭用ラップフィルム、改質材、例えばスチレン系エラストマー改質材、ブチルゴム改質材、プロピレン系エラストマー改質材、エチレン系エラストマー改質材、アクリル系粘着材用改質材、ホットメルト接着剤改質材、粘着・接着材セパレーター、ベーキングカートン、電子レンジ耐熱容器、冷凍食品容器、薬品容器、洗剤容器、化粧品容器、香水容器、化粧品・香水スプレー用チューブ、トナー容器、離型フィルム、例えばフレキシブルプリント基板用離型フィルム、リジット基板用離型フィルム、リジットフレキシブル基板用離型フィルム、先端複合材料用離型フィルム、炭素繊維複合材硬化用離型フィルム、ガラス繊維複合材硬化用離型フィルム、アラミド繊維複合材硬化用離型フィルム、ナノ複合材硬化用離型フィルム、フィラー充填材硬化用離型フィルム、半導体封止用離型フィルム、離型フィルム用クッションフィルム、燃料電池用離型フィルム、各種ゴムシート用離型フィルム、ウレタン硬化用離型フィルム、エポキシ硬化用離型フィルム、太陽電池セル封止シート、ダイシングテープ・バックグラインドテープ・ダイボンディングフィルムなどの半導体用工程フィルムの基材・粘着材・セパレーター、ペリクル用フィルム、偏光板用フィルム、保護フィルム、例えば偏光板用保護フィルム、液晶パネル用保護フィルム、光学部品用保護フィルム、レンズ用保護フィルム、電気部品・電化製品用保護フィルム、携帯電話用保護フィルム、パソコン用保護フィルム、電子部品封止体製造用型枠、LEDモールド、高周波回路用積層板、高周波ケーブル用被覆材、光導波路基板、ゴムホース製造用マンドレル、ゴムホース製造用シース、ホース、チューブ、電線被覆材、高圧電線用碍子、配線ダクト、離型紙、例えば合皮用離型紙、先端複合材料

40

50

用離型紙、炭素繊維複合材硬化用離型紙、ガラス繊維複合材硬化用離型紙、アラミド繊維複合材硬化用離型紙、ナノ複合材硬化用離型紙、フィラー充填材硬化用離型紙、耐熱耐水印画紙、自動車・鉄道車両・航空機・船舶等の内装材、家具・履物・衣料・袋物・建材等の表皮材、医療用中空瓶、医療用容器、血液保存パック、輸液パック、輸液ボトル、輸液チューブ、輸血セット、ガスケット、フィルター、ベビーフード・酪農製品・医薬品・滅菌水等を瓶に充填後、煮沸処理、高圧蒸気滅菌等高温処理される用途のパッキング材、アニマルケージ、ビーカー、メスシリンダー等の理化学実験機器、光学測定用セル、クリアーケース、クリアーファイル、クリアーシート、カップ、プリンカップ、デスクマット、シュリンクフィルム、不織布、繊維、防水布、通気性の織物や布、紙おむつ、生理用品、衛生用品、バグフィルター、集塵用フィルター、エアクリーナー、中空糸フィルター、浄水フィルター、濾布、濾紙、ガス分離膜、バッテリーセパレーターなどの用途が挙げられる。

10

【0110】

また、4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は有機溶媒に溶解しやすいため、コーティング材、コーティングによって得られるフィルム、シート、離型紙、保護フィルム、撥水材、絶縁膜、接着剤、粘着材、コート紙などに好適に使用される。

【0111】

< 添加剤 >

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体、あるいは本発明の4-メチル1-ペンテン系ランダム共重合体組成物には、成形に際し、各種安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、顔料、無機または有機の充填剤を配合することができる。これらの例として、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、トコフェロール類、アスコルビン酸、ジラウリルチオジプロピオネート、リン酸系安定剤、脂肪酸モノグリセライド、N,N-[ビス-2-ヒドロキシエチル]アルキルアミン、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、ステアリン酸カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、ハイドロタルサイト、タルク、クレイ、石こう、ガラス繊維、チタニア、炭素カルシウム、カーボンブラック、石油樹脂、ポリブデン、ワックス、合成または天然ゴムなどであってもよい。

20

【0112】

本発明の共重合体は、また、他の熱可塑性樹脂と混合して用いることができる。これらの例として高密度、中密度または低密度のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、サーリンA、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリスチレン、これらの無水マレイン酸グラフト物などを例示することができる。

30

【0113】

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

40

【0114】

実施例あるいは比較例における各性状の測定方法などを以下に示す。

・ポリマー中の4-メチル-1-ペンテンおよび-オレフィンの含量

4-メチル-1-ペンテン、-オレフィン含量の定量化はVarian社製「Mercury-400型」核磁気共鳴装置を用い、下記条件で測定することにより求めた。

【0115】

溶媒：重ベンゼン／オルトジクロロベンゼン混合溶媒

サンプル濃度：50～100g/l-solvent

測定条件：パルス繰り返し時間 5.5秒

50

積算回数：6000～16000回

測定温度：120

上記のような条件で測定した¹³C-NMRスペクトルにより、4-メチル-1-ペンテンおよび-オレフィンの組成を定量した。

・極限粘度[]

極限粘度[]は、デカリソルトを用いて135で測定した値である。すなわち重合体約20mgをデカリソルト15mlに溶解し、135のオイルバス中で比粘度spを測定した。このデカリソルト溶液にデカリソルトを5ml追加して希釈後、同様にして比粘度spを測定した。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時のsp/Cの値を極限粘度として求めた([] = 1im(sp/C)(C=0))。

10

・融点(Tm)

融点(Tm)は、セイコーアイソツル社製「RDC220」示差走査型熱量計を用い、試料10mgを窒素雰囲気下250で5分間加熱し、溶融させた後、10/分の降温速度で-50まで冷却し、結晶化させ、-50で5分間保った後、10/分の昇温速度で加熱した試料の吸熱曲線を求め、そのピーク温度で融点を示した。

・各種測定用プレスシートの作製法

プレス板上に、厚さ0.1mmのアルミシート、宇部興産社製のポリイミドフィルム(UPILEX)、および中央を8cm×8cm角に切り取った厚さ1mmの金型をこの順に敷き、この中央(切り抜かれた部分)に7gの試料(ポリマー)を置いた。次いで、ポリイミドフィルム、アルミシート、プレス板をこの順にさらに重ねる。

20

【0116】

次いで、上記プレス板で挟まれた試料をポリマー融点より40程度高いホットプレスの中に入れ、8分程度の予熱を行った後、試料内の気泡を取り除くため、加圧(5MPa)脱圧操作を数回繰り返す。最後に10MPaに昇圧し、2分間加圧加熱する。脱圧後プレス板をプレス機から取り出し、20に圧着部が保たれた別のプレス機に移し10MPaで7分程度加圧冷却を行った後、脱圧し、試料を取り出す。このようにして1mmの均一な厚さのシートを得た。上記方法により作製したサンプルを用いて各種物性評価試料に供した。

・X線結晶化度

X線結晶化度は、上記の方法で得られた1mm厚プレスシートより、回転試料台を有する理学電気社製「RINT2500」X線回折装置を用いて、50kV-300mA、ポイントフォーカスの条件で、透過法でX線プロファイルを測定し、得られたX線プロファイルより、結晶部分と非結晶部分とを分離して、結晶化度を求めた。

30

・ポリマー密度

ポリマー密度は、上記の方法で得られた1mm厚プレスシートより、水中置換法にて測定した。

・曇り度(ヘイズ)

ヘイズ(%)は、上記の方法で得られた1mm厚プレスシートより、日本電色工業社製のデジタル濁度計「NDH-20D」を用いて、測定した。

・引張弾性率(YM)、引張破断伸(EL)、引張降伏応力(YS)、引張破断点応力(TS)

40

引張特性である引張弾性率(YM)、引張破断点伸(EL)、引張降伏点応力(YS)および引張破断点応力(TS)の評価は、上記の方法で得られた1mm厚プレスシートから打ち抜いたJISK7113の2号型試験片1/2を評価用試料とし、23の雰囲気で引張速度30mm/minで実施した。

【0117】

[実施例1]

固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム95.2g、デカン422mlおよび2-エチルヘキシリアルコール390.6gを130で2時間加熱し均一溶液(マグネシウム化合物溶液)とした

50

後、この溶液中に2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3ジメトキシプロパン31.1gを添加し、さらに130にて1時間攪拌混合を行い、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3ジメトキシプロパンをこの均一溶液に接触させた。

【0118】

このようにして得られた均一溶液(マグネシウム-ポリエーテル溶液)を室温に冷却した後、この均一溶液75mlを-20に保持した四塩化チタン200ml中に1時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後この混合液(マグネシウム-チタン溶液)の温度を4時間かけて110に昇温し、110に達したところで、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3ジメトキシプロパン0.81gを添加し、これにより2時間同温度にて攪拌下保持した。その後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び110で2時間、加熱した。加熱終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110デカンおよびヘキサンにて洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって得られた固体状チタン触媒成分は、デカンスラリーとして保存したが、この内一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分の組成は、チタン2.7重量%、マグネシウム15重量%、塩素5.8重量%、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3ジメトキシプロパン19.3重量%、デカン4.8重量%、2-エチルヘキサノール(2-エチルヘキシル基)0.2重量%であった。

10

【0119】

重合

乾燥窒素気流下で内容積1.5リットルのオートクレーブに、室温でノルマルヘキサン375ml(乾燥窒素雰囲気、活性アルミナ上で乾燥したもの)、4-メチル-1-ペンテン362.5ml(乾燥窒素雰囲気、活性アルミナ上で乾燥したもの)、1-ヘキセン12.5ml(乾燥窒素雰囲気、活性アルミナ上で乾燥したもの)、0.9375mmolのトリエチルアルミニウム(東ソー・ファインケム社製)を装入した。装入後、水素250mlを導入し60に保った。ついで固体状チタン触媒成分をチタン原子換算で0.009375mmolを加え、オートクレーブ内を60に保ちながら0.5時間重合を行った。メタノールをオートクレーブ内に導入して重合を終了し、重合液をメタノール中に注ぎ込みポリマーを析出させ回収した。得られたポリマーは減圧下130で10時間乾燥し、28.2gのポリマーが得られた。このようにして得られた4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体は4-メチル-1-ペンテンの含有量が87.8モル%、融点が223、極限粘度[η]が2.0g/dlであった。結果を表1に示した。

20

30

【0120】

[実施例2]

4-メチル-1-ペンテン350ml、1-ヘキセン25mlを加えて用いた以外は実施例1と同様に重合を行い、34.2gのポリマーが得られた。得られた4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体は4-メチル-1-ペンテンの含有量が78.4モル%、融点が210、極限粘度[η]が2.1g/dlであった。結果を表1に示す。

40

【0121】

[実施例3]

重合

4-メチル-1-ペンテン337.5ml、1-ヘキセン37.5mlを加えて用いた以外は実施例1と同様に重合を行い、32.8gのポリマーが得られた。得られた4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体は4-メチル-1-ペンテンの含有量が70.5モル%、融点が197、極限粘度[η]が2.0g/dlであった。結果を表1に示す。

【0122】

4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物の調製

50

乾燥窒素気流下で内容積1.5リットルのオートクレーブに、室温で4-メチル-1-ペンテン750ml（乾燥窒素雰囲気、活性アルミナ上で乾燥したもの）、0.75mmolのトリエチルアルミニウム（東ソー・ファインケム社製）を装入した。装入後、水素1000mlを導入し60℃に保った。ついで固体状チタン触媒成分をチタン原子換算で0.0075mmolを加え、オートクレーブ内を60℃に保ちながら1.0時間重合を行った。メタノールをオートクレーブ内に導入して重合を終了し、重合器からパウダーを取り出し濾過しポリマーを回収した。得られたポリマーは減圧下130℃で10時間乾燥し、101.6gのポリマーが得られた。このようにして得られたポリ4-メチル-1-ペンテンは融点が244℃、極限粘度[η]が2.5dL/gであった。

【0123】

上記にて得られた4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体30重量%と4-メチル-1-ペンテン重合体70重量%に対して、一般的にポリオレフィン類に使用されているフェノール系酸化防止剤（日本チバガイギー（株）社製IRGANOX1010）0.1重量部および中和剤（日本油脂（株）社製ステアリン酸カルシウム）0.03重量部を添加し、東洋精機（株）社製のラボプラスミルを用い、設定温度280℃、回転数100rpmにて5分間溶融混練して組成物を調製した。結果を表1に示す。

【0124】

[実施例4]

重合

4-メチル-1-ペンテン325ml、1-ヘキセン50mlを加えて用いた以外は実施例1と同様に重合を行い、35.5gのポリマーが得られた。得られた4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体は4-メチル-1-ペンテンの含有量が61.4モル%、融点が186℃、極限粘度[η]が1.9g/dLであった。結果を表1に示す。

【0125】

4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物の調製

得られた4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体を用いる以外は、実施例3と同様に組成物を調製した。結果を表1に示す。

【0126】

[実施例5]

重合

4-メチル-1-ペンテン305ml、1-ヘキセン70mlを加えて用いた以外は実施例1と同様に重合を行い、38.3gのポリマーが得られた。得られた4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体は4-メチル-1-ペンテンの含有量が55.4モル%、融点が165℃、極限粘度[η]が2.3g/dLであった。結果を表1に示す。

【0127】

4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物の調製

得られた4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体を用い、4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体30重量%と4-メチル-1-ペンテン重合体70重量%、および4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体50重量%と4-メチル-1-ペンテン重合体50重量%、および4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体30重量%と4-メチル-1-ペンテン重合体70重量%とする以外は実施例3と同様に組成物を調製した。結果を表1に示す。

【0128】

[実施例6]

4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物の調製

乾燥窒素気流下で内容積1.5リットルのオートクレーブに、室温で4-メチル-1-ペンテン730ml（乾燥窒素雰囲気、活性アルミナ上で乾燥したもの）、1-デセン20ml（乾燥窒素雰囲気、活性アルミナ上で乾燥したもの）、0.75mmolのトリエ

10

20

30

40

50

チルアルミニウム（東ソー・ファインケム社製）を装入した。装入後、水素 750 ml を導入し 60 に保った。ついで固体状チタン触媒成分をチタン原子換算で 0.0075 mmol を加え、オートクレーブ内を 60 に保ちながら 0.5 時間重合を行った。メタノールをオートクレーブ内に導入して重合を終了し、重合液をメタノール中に注ぎ込んだ後、共重合体を濾過しポリマーを回収した。得られたポリマーは減圧下 130 で 10 時間乾燥し、62.5 g のポリマーが得られた。このようにして得られた 4-メチル-1-ペンテン / 1-デセン共重合体は 4-メチル-1-ペンテンの含有量が 93.5 モル%、融点が 227 、極限粘度 [] が 2.3 dl/g であった。

【0129】

実施例 5 で用いた 4-メチル-1-ペンテン / 1-ヘキセンランダム共重合体 50 重量 % と上記 4-メチル-1-ペンテン / 1-デセン共重合体 50 重量 % とする以外は、実施例 3 と同様に組成物を調製した。結果を表 1 に示す。

【0130】

[実施例 7]

4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物の調製

乾燥窒素気流下で内容積 1.5 リットルのオートクレーブに、室温で 4-メチル-1-ペンテン 725 ml (乾燥窒素雰囲気、活性アルミナ上で乾燥したもの)、1-オクタデセン 25 ml (乾燥窒素雰囲気、活性アルミナ上で乾燥したもの)、0.75 mmol のトリエチルアルミニウム（東ソー・ファインケム社製）を装入した。装入後、水素 750 ml を導入し 60 に保った。ついで固体状チタン触媒成分をチタン原子換算で 0.0075 mmol を加え、オートクレーブ内を 60 に保ちながら 0.5 時間重合を行った。メタノールをオートクレーブ内に導入して重合を終了し、重合液をメタノール中に注ぎ込んだ後、共重合体を濾過しポリマーを回収した。得られたポリマーは減圧下 130 で 10 時間乾燥し、58.5 g のポリマーが得られた。このようにして得られた 4-メチル-1-ペンテン / 1-オクタデセン共重合体は 4-メチル-1-ペンテンの含有量が 96.5 モル%、融点が 225 、極限粘度 [] が 2.2 dl/g であった。

【0131】

実施例 5 で用いた 4-メチル-1-ペンテン / 1-ヘキセンランダム共重合体 50 重量 % と上記 4-メチル-1-ペンテン / 1-オクタデセン共重合体 50 重量 % とした他は、実施例 3 と同様に組成物を調製した。結果を表 1 に示す。

【0132】

[実施例 8]

重合

4-メチル-1-ペンテン 300 ml、1-ヘキセン 75 ml を加えて用いた以外は実施例 1 と同様に重合を行い、39.7 g のポリマーが得られた。得られた 4-メチル-1-ペンテン / 1-ヘキセンランダム共重合体は 4-メチル-1-ペンテンの含有量が 52.4 モル%、融点が 160 、極限粘度 [] が 2.1 g / dl であった。結果を表 1 に示す。

【0133】

4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物の調製

得られた 4-メチル-1-ペンテン / 1-ヘキセンランダム共重合体を用いる以外は、実施例 3 と同様に組成物を調製した。結果を表 1 に示す。

【0134】

[実施例 9]

4-メチル-1-ペンテン 287.5 ml、1-ヘキセン 87.5 ml を加えて用いた以外は実施例 1 と同様に重合を行い、37.4 g のポリマーが得られた。得られた 4-メチル-1-ペンテン / 1-ヘキセンランダム共重合体は 4-メチル-1-ペンテンの含有量が 48.5 モル%、融点が 146 、極限粘度 [] が 2.0 g / dl であった。

【0135】

4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体組成物の調製

10

20

30

40

50

得られた4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体を用いる以外は、実施例3と同様に組成物を調製した。結果を表1に示す。

【0136】

[実施例10]

4-メチル-1-ペンテン362.5m1、1-オクテン12.5m1を加えて用いた以外は実施例1と同様に重合を行い、30.2gのポリマーが得られた。得られた4-メチル-1-ペンテン/1-オクテンランダム共重合体は4-メチル-1-ペンテンの含有量が90.4モル%、融点が220.0、極限粘度[η]が2.1g/dlであった。結果を表1に示す。

【0137】

実施例3で得られた4-メチル-1-ペンテン重合体の結果を表1に示す。また、得られた4-メチル-1-ペンテン重合体を単独で使用する以外は実施例3と同様に調製した。結果を表1に示す。

【0138】

[比較例2]

4-メチル-1-ペンテン225.0m1、1-ヘキセン150.0m1を加えて用いた以外は実施例1と同様に重合を行い、53.5gのポリマーが得られた。得られた4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体は4-メチル-1-ペンテンの含有量が35.9モル%、融点は観測されず、極限粘度[η]が2.4g/dlであった。また、得られた4-メチル-1-ペンテン/1-ヘキセンランダム共重合体を用いる以外は、実施例3と同様に組成物を調製した。結果を表1に示す。

10

20

30

40

【0139】

[比較例3]

固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム4.76g(50mmol)、デカン25m1および2-エチルヘキシリアルコール23.4m1(150mmol)を130で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸1.11g(7.5mmol)を添加し、130にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20に保持された四塩化チタン20.0m1(1.8mmol)中に1時間にわたって全量滴下挿入した。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110に昇温し、110に達したところでジイソブチルフタレート2.68m1(12.5mmol)を添加しこれより2時間同温度にて攪拌下保持する。2時間の反応終了後熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を200m1のTiCl₄にて再懸濁させた後、再び110で2時間、加熱反応を行う。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110でデカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄充分洗浄する。以上の製造方法にて調製されたチタン触媒成分はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。この様にして得られたチタン触媒成分の組成はチタン3.1重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム17.0wt%およびジイソブチルフタレート20.9重量%であった。

30

40

【0140】

重合

200リットルのSUS製反応釜へ、1時間当り10リットルの1-ヘキサン、90リットルの4-メチル-1-ペンテン、100mmolのトリエチルアルミニウム、10mmolのトリメチルメトキシシランチタン原子に換算して0.5mmolのチタン触媒成分を連續的に装入し、気相中の水素分圧を1.5kg/cm²に保ち、重合温度を70に保った。

【0141】

反応釜の液量が100リットルになる様、重合液を連続的に抜き出し、小量のメタノールで重合を停止し、未反応のモノマーを除去した。1時間当り7.5kgの共重合体が得

50

られた。結果を表1に示す。

【0142】

[比較例4～6]

1-ヘキセンと、4-メチル-1-ペンテンの挿入量を表1に記載した量に変更し、水素分圧を適宜調整したことのほかは、比較例3と同様にして共重合反応を行った。結果を表1に示す。

【0143】

比較例6においては、得られた4-メチル-1-ペンテン／1-ヘキセンランダム共重合体を用い、実施例3と同様に組成物を調製した。結果を表1に示す。

【0144】

【表1】

	実施例1 [η] コモノマー	実施例2 [η] 重合温度	実施例3 [η] 重合時間	実施例4 [η] 4MP1モノマー濃度	実施例5 [η] αオレフィンモノマー濃度	実施例6 [η] α-オレフィン含量	実施例7 [η] DSC融点(Tm)	実施例8 [η] X線結晶化率	実施例9 [η] (D)項の右側の値	実施例10 [η] ヘイズ	実施例11 [η] 引張弹性率(YM)	実施例12 [%] 引張強度点伸(EI)	実施例13 [MPa] 引張強度点応力(YS)	実施例14 [MPa] 引張強度点応力(1S)	4-メチル-1-ベンゼンジム共重合体(2) [重量%]	4-メチル-1-ベンゼン系アラム共重合体(1) [重量%]	重合度([η])	ヘイズ	引張弹性率(YM)	引張強度点伸(EI)	
60	80	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
48.3	46.7	45.0	43.3	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	
[mol%]	[21.2]	[21.6]	[20.5]	[30.6]	[44.8]	[44.8]	[44.8]	[47.6]	[51.5]	[51.5]	[51.5]	[51.5]	[51.5]	[51.5]	[51.5]	[51.5]	[51.5]	[51.5]	[51.5]	[51.5]	
[dl/g]	2.0	2.1	2.0	1.9	2.3	2.3	2.3	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
[°C]	223	210	197	186	165	165	165	160	133	220	244	—	211	199	181	168	—	20	24	24	
[%]	48	42	38	38	37	37	37	37	37	28	41	54.0	—	39	26	24	25	32	30	28	26
[%]	34	32	30	28	27	27	27	27	27	26	26	24	36	—	32	30	28	30	28	28	26
[%]	2.0	3.1	1.0	2.4	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.9	2.5	3.0	8.9	6.7	7.1	9.4	8.1	—	—	—	
[MPa]	1035	547	404	229	151	151	151	125	87	677	1506	6.7	500	245	157	108	—	—	—	—	
[%]	64	350	678	1011	1152	1152	1152	1053	1616	224	8	2129	200	470	880	1020	—	—	—	—	
[MPa]	26.2	17.8	13.6	7.7	5.2	5.2	5.2	4.5	3.1	19.9	21.4	0.6	16.7	11.8	6.9	4.9	—	—	—	—	
[MPa]	16.5	18.6	15.5	12.1	9.5	9.5	9.5	6.6	4.8	14.8	0	1.5	11.8	12.7	11.8	11.8	—	—	—	—	
[%]	—	—	70	70	50	50	50	50	50	70	—	100	70	—	—	—	—	—	—	70	
[%]	—	—	30	30	50	50	50	50	50	30	—	0	30	—	—	—	—	—	—	30	
[dl/g]	—	—	1.4	1.2	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2	1.1	1.4	—	1.4	1.3	—	—	—	—	—	1.3	
[%]	—	—	4.5	4.0	5.7	5.0	5.5	5.3	5.6	5.9	10.7	—	3.4	34.1	—	—	—	—	—	17.1	
[MPa]	—	—	889	879	978	705	440	375	250	789	998	—	1596	769	—	—	—	—	—	769	
[%]	—	—	17	18	35	195	380	475	725	24	11	—	3	7	—	—	—	—	—	17	

【産業上の利用可能性】

【 0 1 4 5 】

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、幅広い温度範囲で結晶性を示し、結晶化度が高く、耐熱性、離型性、透明性、電気特性、耐薬品性、耐候性、韌性などの機械的特性に優れ、押出成形、中空成形、射出成形、プレス成形、真空成形、プロー成形、スタンピング成形、カレンダー成形、回転成形などの任意の成形方法により、各種成形体を製造することができ、射出成形品中空容器、フィルム・シート、繊維などの用途はもとより、各種用途に供することができる。

【 0 1 4 6 】

本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体の用途としては、具体的には、たとえば、10

加工品としては、ドアトリム、インストルメントパネルなどの自動車内装部品、バンパー、マックガードなどの自動車外装部品などの自動車用部材；ホットプレート、炊飯ジャー、ポットのボディーや洗濯機などの家電製品部材；バッテリー容器などの容器；注射器のシリジン、アンプル、シャーレなどの医療用器具；LEDモールド、電子レンジ用食器、鮮度保持パック、電線被覆、パイプ、ホースなど、各種成形加工品が挙げられる。

【 0 1 4 7 】

フィルム・シートとしては、透明性、外観、機械強度特性に優れた保護フィルムシート；不織布積層体；少なくとも1層が本発明の4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体で形成された積層体；延伸フィルムなどが挙げられ、農業用および食品用ラップフィルム、ベーキングカートン、シート、表皮材などとして好適に用いられる。20

【 0 1 4 8 】

繊維としては、特に制限なく用いることができるが、ロープ用繊維、不織布用繊維として好適に用いられる、特に、耐熱バッテリーセパレータ形成用の繊維として好適に用いられる。また、フィラメントは、たとえば溶融した本発明に係る4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体を、防止口金を通して押し出すことにより製造することができる。

【 0 1 4 9 】

中空容器としては、特に制限なく用いることができ、透明性、機械的強度特性、耐薬品性に優れることなどにより、固体洗剤容器、液体洗剤容器、化粧水用容器、食品・飲料用容器などとして好適に用いられる。

【 0 1 5 0 】

本発明に係る4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、その他の熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物としても好適に用いることができ、建材・土木用成形体、電気電子部品、医療用成形体、雑貨成形体などの用途に制限なく用いることができる。30

【 0 1 5 1 】

本発明に係る4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体は、4-メチル-1-ペンテン系ランダム共重合体と磁性粉とを、99/1～10/90程度の範囲の配合比（共重合体／磁性粉、重量比）で磁性粉と配合することにより、磁気記録用素材として用いることもでき、文具用プラスチックマグネットなどに好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 圭司

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 三代 裕介

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 秋山 聰

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BB17W BB17X FD010 FD020 FD050 FD070 FD090 FD100 FD170

4J100 AA07Q AA15Q AA16Q AA17P AA19Q CA04 DA09 DA24 DA41 DA49
DA50 DA51 DA62 FA09 FA19 JA05 JA11 JA13 JA28 JA32
JA43 JA46 JA50 JA58 JA59 JA60 JA64 JA67
4J128 AA02 AB02 AC05 BA01B BB01B BC15B BC16B BC17B BC19B BC35B
BC36B CA15A CA16A CB25A CB26A CB30A CB36A EA01 EB03 EB09
EB10 EC02 FA02 GA04 GA18 GA19