

(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2004-231776

(P2004-231776A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 4/68

C08F 210/18

F I

C08F 4/68

C08F 210/18

テーマコード (参考)

4 J 1 0 0

4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-21595 (P2003-21595)

(22) 出願日 平成15年1月30日 (2003.1.30)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆

(74) 代理人 100113000

弁理士 中山 亨

(74) 代理人 100119471

弁理士 榎本 雅之

(72) 発明者 川島 潤

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 稲垣 勝成

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン- α -オレフィン系共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 遷移金属触媒系の存在下にエチレン- α -オレフィンまたはエチレン- α -オレフィン-非共役ジエンを共重合させるにおいて、入手が容易で毒性も低く扱いやすい化合物であるポリシロキサンを助触媒として用い、触媒調製に手間を掛けることなく、更に触媒の添加順序による制約を受ける事なしに分子量分布の狭いエチレン- α -オレフィン系ランダム共重合体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 下記成分 (i) と (ii) または、下記成分 (i) と (ii) と (iii) とを重合させて得られる共重合体の製造方法であって、遷移金属錯体と有機アルミニウム化合物およびポリシロキサンの存在下に重合することを特徴とする共重合体の製造方法。

(i) : エチレン

(ii) : 炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン

(iii) : ポリエン

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分 (i) と (i i) または、下記成分 (i) と (i i) と (i i i) とを重合させて得られる共重合体の製造方法であって、遷移金属錯体と有機アルミニウム化合物およびポリシロキサンが存在下に重合することを特徴とする共重合体の製造方法。

(i) : エチレン

(i i) : 炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン

(i i i) : ポリエン

【請求項 2】

遷移金属錯体として、下記化学式 (A) で表される遷移金属錯体を使用する請求項 1 記載の共重合体の製造方法。 10

(A) 一般式 $VO(OR)_aCl_{3-a}$ で表せられるバナジウム化合物。

(但し、R は炭化水素基であり、 a は $0.5 < a \leq 3$ を満足する数を表す。)

【請求項 3】

請求項 2 記載の遷移金属錯体において、R が一級の炭化水素基である請求項 1 記載の共重合体の製造方法。

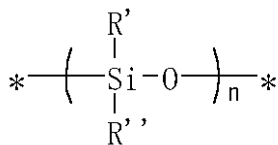
【請求項 4】

遷移金属錯体として請求項 2 記載の (A)、有機アルミニウム化合物として下記 (B) およびポリシロキサンとして下記 (C) とを用いる請求項 1 記載の共重合体の製造方法。

(B) 一般式 E_aAlZ_{3-a} で示される有機アルミニウム化合物 20

(但し、E は炭化水素基であり、Z は水素原子又はハロゲン原子を表す。 a は $0 < a \leq 3$ を満足する数を表す。)

(C) 下記一般式で表せられるポリシロキサン



(但し、 R' 、 R'' はアルキル基、アリール基、水素である。 R' 、 R'' がアルキル基、アリール基の場合は、 R' 、 R'' が全て同じでも良いし、全て異なっても良い。また、用いるポリシロキサンは鎖状であっても環状であっても良い。) 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分子量分布の狭いエチレン- α -オレフィン系ランダム共重合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

エチレン- α -オレフィン-非共役ジエンランダム共重合体は耐熱性、耐候性、耐オゾン性等の優れた特性を有しているため、自動車用材料、建築材料、工業用材料、電線用材料などとして広く用いられている。 40

【0003】

これらエチレン- α -オレフィン-非共役ジエンランダム共重合体は分子量分布が狭くなるに従い引張強度、引張応力等が向上し、圧縮歪が良くなり、加硫速度が速くなるなど多くの利点がある。このため、分子量分布の狭いエチレン- α -オレフィン-非共役ジエンランダム共重合体の製造方法が各方面で研究されている。

【0004】

エチレン- α -オレフィン-非共役ジエンランダム共重合体の製造方法として、 $VC l_4$ 、 $VOCl_3$ 、 $V(acac)_3$ 等のバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなる触媒を用いる事は公知である。

【0005】

分子量分布の狭いエチレン- α -オレフィン-非共役ジエンランダム共重合体を得る方法として、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物、ポリシロキサンからなる触媒成分を用いる方法が報告されている。この方法では、触媒の添加順序が重要であり、添加順序を変えると分子量分布を狭くする効果はほとんどないと記載されている（特許文献1）。この方法では、工業的に連続的に重合を行う場合は不利である。

【0006】

また、上記バナジウム系触媒の代わりにマグネシウム、チタン、ハロゲンを必須成分とする固体触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる触媒系を用いる方法が報告されている。この方法では、分子量分布が狭いエチレン- α -オレフィン-非共役ポリエン共重合体を得る事ができるが、触媒の調製に手間がかかるとという欠点を有している（特許文献2）。

【0007】

更に、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドといったメタロセン化合物とアルミノオキサンからなる触媒系において分子量分布の狭いエチレン- α -オレフィン系共重合体を製造する方法が報告されている。しかしこの方法で用いる触媒は、比較的高価であるという欠点が伴う（特許文献3）。

【0008】

【特許文献1】

特開昭56-22308号公報

【特許文献2】

特開昭56-166206号公報

【特許文献3】

特開昭61-236804号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、遷移金属触媒系の存在下にエチレン- α -オレフィンまたはエチレン- α -オレフィン-非共役ジエンを共重合させるにおいて、入手が容易で毒性も低く扱いやすい化合物であるポリシロキサンを助触媒として用い、触媒調製に手間を掛けることなく、更に触媒の添加順序による制約を受ける事なしに分子量分布の狭いエチレン- α -オレフィン系ランダム共重合体を製造する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、下記成分（i）と（ii）または下記成分（i）と（ii）と（iii）とを重合させて得られる共重合体の製造方法であって、遷移金属錯体と有機アルミニウム化合物およびポリシロキサンの存在下に重合することを特徴とする共重合体の製造方法に係るものである。

（i）：エチレン

（ii）：炭素数3～20の α -オレフィン

（iii）：ポリエン

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の（i）は、エチレンである。

【0012】

本発明の（ii）は、炭素数3～20の α -オレフィンである。

【0013】

α -オレフィンとしては、同時に2種類以上のモノマーを用いることもできる。 α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等の直鎖状オレフィン類、3-メチル

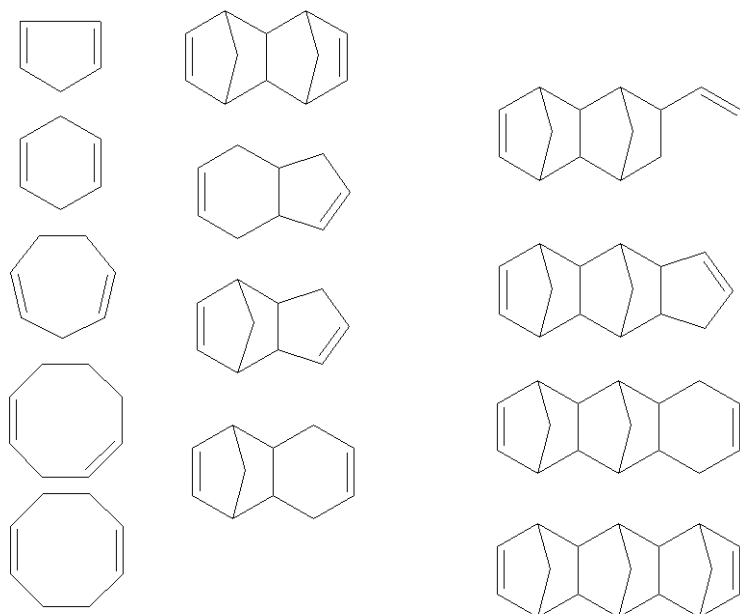
ー１－ブテン、３－メチルー１－ペンテン、４－メチルー１－ペンテン等の分岐オレフィン類、ビニルシクロヘキサン等が例示される。好ましくは、プロピレン、１－ブテンであり、特に好ましくはプロピレンである。

【００１４】

本発明の（ｉｉｉ）は、ポリエンであり、特に制限はない。

【００１５】

（ｉｉｉ）としては、直鎖又は環状の非共役ポリエン、共役ポリエンモノマーを用いることができるが、具体的には、１，４－ヘキサジエン、１，５－ヘキサジエン、１，５－ヘプタジエン、１，６－ヘプタジエン、１，６－オクタジエン、１，７－オクタジエン、１，７－ノナジエン、１，８－ノナジエン、１，８－デカジエン、１，９－デカジエン、１，１２－テトラデカジエン、１，１３－テトラデカジエン、３－メチルー１，４－ヘキサジエン、３－メチルー１，５－ヘキサジエン、３－エチルー１，４－ヘキサジエン、３－エチルー１，５－ヘキサジエン、３，３－ジメチルー１，４－ヘキサジエン、３，３－ジメチルー１，５－ヘキサジエン、５－エチリデンー２－ノルボルネン、５－プロピリデンー２－ノルボルネン、５－ビニルー２－ノルボルネン、２，５－ノルボルナジエン、７－メチルー２，５－ノルボルナジエン、７－エチルー２，５－ノルボルナジエン、７－プロピルー２，５－ノルボルナジエン、７－ブチルー２，５－ノルボルナジエン、７－ペンチルー２，５－ノルボルナジエン、７－ヘキシルー２，５－ノルボルナジエン、７，７－ジメチルー２，５－ノルボルナジエン、７，７－メチルエチルー２，５－ノルボルナジエン、７－クロロー２，５－ノルボルナジエン、７－ブロモー２，５－ノルボルナジエン、７－フルオロー２，５－ノルボルナジエン、７，７－ジクロロー２，５－ノルボルナジエン、１－メチルー２，５－ノルボルナジエン、１－エチルー２，５－ノルボルナジエン、１－プロピルー２，５－ノルボルナジエン、１－ブチルー２，５－ノルボルナジエン、１－クロロー２，５－ノルボルナジエン、１－ブロモー２，５－ノルボルナジエン、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、（ピペリン）、２，３－ジメチルー１，３－ブタジエン、１，３－ヘキサジエンなどをあげることができる。更に下記の構造の環状ジエンもあげられる。



【００１６】

本発明においては、これらのポリエンを１種又は２種以上組み合わせて用いることもできる。入手性の観点からは、現在ＥＰＤＭで多用されている５－エチリデンー２－ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、１，４ヘキサジエンが好ましい。

【００１７】

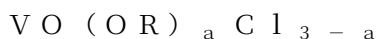
本発明の共重合体は、遷移金属錯体と有機アルミニウム化合物、ポリシロキサンの存在下

、上記成分 (i) と (ii) または、上記成分 (i) と (ii) と (iii) とを重合させて得られるものである。

【0018】

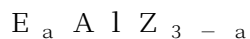
本発明の共重合体は、遷移金属錯体 (A) と、下記 (B) 及び下記 (C) とを用いてなる触媒の存在下に最適に製造され得る。

(A) : 下記一般式で表される遷移金属錯体である。



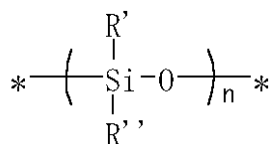
(但し、Rは炭化水素基であり、aは0.5 < a ≤ 3を満足する数を表す。)

(B) : 下記一般式で表せられる有機アルミニウム化合物である。



(但し、Eは炭化水素基であり、Zは水素原子又はハロゲン原子を表す。aは0 < a ≤ 3を満足する数を表す。)

(C) : 下記一般式で表せられるポリシロキサンである。



(但し、R'、R''はアルキル基、アリール基、水素である。R'、R''がアルキル基、アリール基の場合は、R'、R''が全て同じでも良いし、全て異なっても良い。また、用いるポリシロキサンは鎖状であっても環状であっても良い。)

【0019】

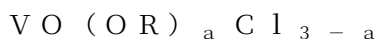
以下、上記の製造法について、更に詳しく説明する。

【0020】

遷移金属錯体 (A) について説明する。

【0021】

遷移金属錯体 (A) としては、下記一般式で表せられるバナジウム化合物である。



(但し、Rは炭化水素基であり、aは0.5 < a ≤ 3を満足する数を表す。)

【0022】

上記一般式で表せられるバナジウム化合物において、一般式中のaが0.5より大きい場合に、より分子量分布の狭い共重合体を得ることができる。

【0023】

一般式 $VO(OR)_aCl_{3-a}$ で置換基Rにおけるアルキル基としては、炭素原子数1～20の鎖状の一級アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基などがあげられる。好ましくはエチル基である。

【0024】

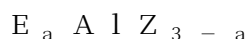
なお、Aの替りに本発明の範疇に無い、遷移金属錯体を用いた場合、著しい組成分布を生じ、均一な溶液重合を実施できない場合がある。

【0025】

アルミニウム化合物 (B) について説明する。

【0026】

アルミニウム化合物 (B) としては、下記一般式で表せられる有機アルミニウム化合物である。



(但し、Eは炭化水素基であり、Zは水素原子又はハロゲン原子を表す。aは0 < a ≤ 3を満足する数を表す。)

【0027】

Eにおける炭化水素基としては、炭素数1～8の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

10

20

30

40

50

【0028】

一般式 $E_a A l Z_3 - a$ で示される有機アルミニウム化合物 (B) の具体例としては、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、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピ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、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。

10

【0029】

好ましくは、塩素を有するアルミニウム化合物であり、より好ましくは、エチルアルミニウムセスキクロライドである。

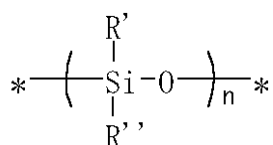
【0030】

ポリシロキサン (C) について説明する。

【0031】

ポリシロキサン (C) としては、下記一般式で表せられるポリシロキサンである。

20



(但し、 R' 、 R'' はアルキル基、アリール基、水素である。 R' 、 R'' がアルキル基、アリール基の場合は、 R' 、 R'' が全て同じでも良いし、全て異なっている場合でも良い。また、用いるポリシロキサンは鎖状であっても環状であっても良い。)

【0032】

ポリシロキサンは工業的に容易に入手でき、毒性も低く扱いやすい物質である。

30

【0033】

上記一般式で表せられるポリシロキサンのケイ素上の置換基 R' 、 R'' におけるアルキル基、アリール基としては、炭素原子数 1～20 のものが好ましく、メチル基、メチルスチリル基、フェニル基などがあげられる。

【0034】

好ましくは、ジメチルポリシロキサンであり、より好ましくは、粘度が $300 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下のジメチルポリシロキサンである。粘度が高いと攪拌効率が下がり、混合が不均一になる事により均一な重合系に比べ収量が低下する場合がある。

【0035】

共重合に際しては、遷移金属錯体 (A) と、上記 (B) 及び上記 (C) とを用いてなるオレフィン重合用触媒を用いる。

40

【0036】

各成分の使用量は通常、(B) / (A) のモル比が好ましくは 2～50、(C) g / (A) mol の比が好ましくは 100～1000 の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。(C) g / (A) mol の比が大きすぎると得られるポリマーの収量が低下する場合がある。一方で、(C) g / (A) mol の比が小さすぎると分子量分布広化の効果が低下する場合がある。

【0037】

各成分を溶液状態もしくは溶媒に懸濁状態で用いる場合の濃度は、重合反応器に各成分を供給する装置の性能などの条件により、適宜選択されるが、一般に、(A) が、通常 0.

50

0.1～2.0 $\mu\text{mol/g}$ 、(B)が、通常0.1～1.0 $\mu\text{mol/g}$ 、(C)は、通常1～500 $\mu\text{g/g}$ の範囲にあるように各成分を用いることが望ましい。

【0038】

本発明の共重合体を製造するには、たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、又はメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合が可能である。重合温度は、 $-50\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲を取り得るが、特に、 50°C 未満が好ましく、更には 40°C 以下が好ましい。重合圧力は、特に限定されるものではないが常圧～10 MPaが好ましい。重合時間は、一般的に、使用する触媒の種類、反応装置により適宜決定されるが、1分間～20時間の範囲を取ることができる。また、重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。 10

【0039】

本発明を実施するための好ましい重合方法としては、たとえば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合があげられる。

【0040】

具体的には下記(I)～(IV)の条件を満たすことが好ましい。

(I) 溶液重合であること

(II) 重合温度が 50°C 未満であること

(III) 滞留時間が5～120分であること

(IV) 重合槽圧力が常圧～100 MPaであること 20

【0041】

本発明で製造される共重合体中のエチレン由来単位/ α -オレフィン由来単位の重量比は90/10～40/60である。該重量比が高すぎると共重合体のゴム弾性が不十分となり実用に耐えられないレベルとなる場合がある。一方で、該重量比が低すぎる場合には強度が不足する場合がある。

【0042】

本発明で製造される共重合体中のよう素価は1～30 ($\text{g}/100\text{g}$ ポリマー)である。よう素価が高すぎると耐候性に劣る場合がある。

【0043】

【実施例】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。 30

〔I〕測定方法

実施例における重合体の性質は、下記の方法によって測定した。

(1) プロピレン含有量

赤外分光光度計(日本分光工業社製 IR-810)を用いて赤外吸収スペクトル(IRスペクトル)により測定した。測定サンプルは、ホットプレス機を用いて約0.1 mmのフィルムとして測定した。測定値は文献値(赤外吸収スペクトルによるポリエチレンのキャラクタリゼーション 高山、宇佐美 等著 又は Die Makromolekulare Chemie, 177, 461 (1976) Mc Rae, M. A., Madams, W. F. 等著)に順じ 1150 cm^{-1} の吸収ピーク(メチル分岐)をマーカーとして3回測定した値の平均値とした。 40

(2) よう素価

共重合体を熱プレスして厚み0.5 mmのフィルム状に成形し、ついで赤外分光計を用いて、ジシクロペンタジエン及び5-エチリデン-2-ノルボルネン由来のピーク(波数 1600 cm^{-1} 、 1689 cm^{-1})透過度を求め、共重合体中の二重結合のモル含量を算出し、よう素価に換算した。

(3) 分子量及び分子量分布

ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフ(Water社製 150C/GPC装置)により行う。溶出温度は 140°C 、使用カラムは、昭和電工社製、Shodex Pac 50

ked Column A-80 M、分子量標準物質はポリスチレン（たとえば、東ソー社製、分子量500-8,400,000）を用いた。得られたポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）、更にこの比（ M_w/M_n ）を分子量分布（Q値）とする。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlのo-ジクロロベンゼンに溶解し、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の400 μ lをインジェクションし、溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出した。

【0044】

〔I I〕実施例及び比較例

実施例 1

攪拌羽根、コンデンサーを備えた2Lのガラス製重合器を用いてエチレン、プロピレン、5-エチリデン-2-ノルボルネンの共重合を行った。すなわち、重合溶媒としてヘキサンを1Lとポリエンとして5-エチリデン-2-ノルボルネン5mmolを重合器に導入する。一方、重合器上部からガス状モノマーとしてエチレンを4NL/min、プロピレン6NL/min、分子量調節の為に水素を1NL/minヘキサンにバブリングさせる形式で導入し、ウォーターバスにて重合器内温を40℃になるように調整した。その後、エチルアルミセスキクロライド（EASC）を1.6mmol添加し、最後にオキシトリエトキシバナジウム（VO(OEt)₃）0.20mmolとジメチルポリシロキサン（KF96-50）0.0714g（-Si-O-ユニット換算1.2mmol）を滴下ロート中で混合した溶液を添加して重合を開始し、30分経過後に0.1gのBHTを含むメタノール10mlを添加して重合を停止した。重合後のポリマー溶液を濃縮し、メタノール沈殿法により共重合体を回収し、80℃にて12時間真空乾燥を行った。4.86gの共重合体を得られた（VO(OEt)₃1mmolあたりに換算して24g）。以上の操作により、プロピレン含量19.0wt%、ヨウ素価22のエチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体を得られ、GPC測定の結果、Q値=2.5であった。詳細な結果は表1にまとめた。

【0045】

比較例 1

実施例1の方法において、ポリシロキサンを添加しない以外は基本的に実施例1と同様な方法で共重合を行った。詳細を表1に示した。

【0046】

比較例 2

比較例1の方法において、オキシトリエトキシバナジウム（VO(OEt)₃）の代わりにオキシトリ塩化バナジウム（VOCl₃）を使用した以外は基本的に比較例1と同様な方法で共重合を行った。詳細を表1に示した。

【0047】

実施例 2

実施例1の方法において、重合容器内温を30℃になるよう調整し、5-エチリデン-2-ノルボルネンを用いず、オキシトリエトキシバナジウム（VO(OEt)₃）とポリシロキサンを同時に添加し、重合停止にはメタノール10mlを添加して重合を停止した以外は基本的に実施例1と同様な方法で共重合を行った。詳細を表2に示した。

【0048】

実施例 3

実施例2の方法において、オキシトリエトキシバナジウム（VO(OEt)₃）添加1分後にポリシロキサンを添加した以外は基本的に実施例2と同様な方法で共重合を行った。詳細を表2に示した。

【0049】

表2はエチレン- α -オレフィン共重合の結果であり、5-エチリデン-2-ノルボルネン等のポリエンは用いていない。

表1は、ポリエンとして5-エチリデン-2-ノルボルネンを用いたエチレン- α -オレフィン系共重合の結果であるため、ポリマー収量（V触媒1mmol当たり）は、表1、

10

20

30

40

50

2のものに比べて低い値となっている。

【0050】

上記実施例のように、オキシトリエトキシバナジウム ($\text{VO}(\text{OEt})_3$)、ポリシロキサンを種々の順序で添加したが、どの方法においても分子量分布狭化の効果を得ることができた。

【0051】

【表1】

		実施例1	比較例1	比較例2
エチレンフィード量	NL/min	4	4	4
プロピレンフィード量	NL/min	6	6	6
水素フィード量	NL/min	1	1	1
ENB添加量	mmol	5	5	5
$\text{VO}(\text{OEt})_3$ 添加量	mmol	0.2	0.2	—
VOCl_3	mmol	—	—	0.2
EASC添加量	mmol	1.6	1.6	1.6
ポリシロキサン添加方法	—	方法1 ¹⁾	—	—
ポリシロキサン添加量	g	0.071	—	—
ポリマー収量(V触媒1mmol 当たり)	g	24	31	30
プロピレン含量	wt%	19	29	28
よう素価 (ENB)		22	13	14
GPC測定結果				
Q	Mw/Mn	2.5	2.7	3.1
Mn		802	934	1793
Mw		2001	2559	5622

10

20

30

40

1) ポリシロキサンと $\text{VO}(\text{OEt})_3$ を滴下ロート中で混合後した溶液を重合系に滴下

【0052】

【表2】

		実施例2	実施例3
エチレンフィード量	NL/min	4	4
プロピレンフィード量	NL/min	6	6
水素フィード量	NL/min	1	1
VO (OEt) ₃	mmol	0.05	0.05
EASC添加量	mmol	0.4	0.4
ポリシロキサン添加方法	—	方法2 ²⁾	方法3 ³⁾
ポリシロキサン添加量	g	0.036	0.036
ポリマー収量(V触媒1mmol 当たり)	g	86	101
プロピレン含量	wt%	24	29
GPC測定結果			
Q	Mw/Mn	2.3	2.3
Mn		2468	2416
Mw		5713	5557

10

20

2) ポリシロキサンとVO (OEt)₃を同時に重合系に滴下

30

3) VO (OEt)₃滴下1分後にポリシロキサンを滴下

【0053】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、遷移金属触媒系の存在下にエチレン- α -オレフィンまたはエチレン- α -オレフィン-非共役ジエンを共重合させるにおいて、入手が容易で毒性も低く扱いやすい化合物であるポリシロキサンを助触媒として用い、触媒調製に手間を掛けることなく、更に触媒の添加順序による制約を受ける事なしに分子量分布の狭いエチレン- α -オレフィン系ランダム共重合体を製造する方法を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々 龍生

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA07Q AA09Q AA15Q AA16Q AA17Q AA19Q AR17R
AR18R AR21R AR22R AS01R AS02R AS03R AS04R AS11R AS15R AU21R
CA05 DA01 DA04 DA31 FA09 JA28 JA44 JA67
4J128 AA01 AB00 AC36 BA00A BA02B BB00A BB01B BC15B BC16B BC17B
BC19B BC27B BC39B EA01 EB02 EB04 EB05 EB07 EB08 EB09
EB10 EB18 EB26 EC02 EC03 EC04 EC05 FA02 GA01 GA06
GB01