

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4332029号
(P4332029)

(45) 発行日 平成21年9月16日 (2009. 9. 16)

(24) 登録日 平成21年6月26日 (2009. 6. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 10/08 (2006. 01)

C O 8 F 10/08

C O 8 F 4/64 (2006. 01)

C O 8 F 4/64

請求項の数 4 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-503675 (P2003-503675)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月11日 (2002. 6. 11)
 (65) 公表番号 特表2004-529254 (P2004-529254A)
 (43) 公表日 平成16年9月24日 (2004. 9. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/006575
 (87) 国際公開番号 W02002/100909
 (87) 国際公開日 平成14年12月19日 (2002. 12. 19)
 審査請求日 平成17年5月16日 (2005. 5. 16)
 (31) 優先権主張番号 01202263. 8
 (32) 優先日 平成13年6月12日 (2001. 6. 12)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 500289758
 バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベー
 ハー
 ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
 9, プリューレル・シュトラッセ 60
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

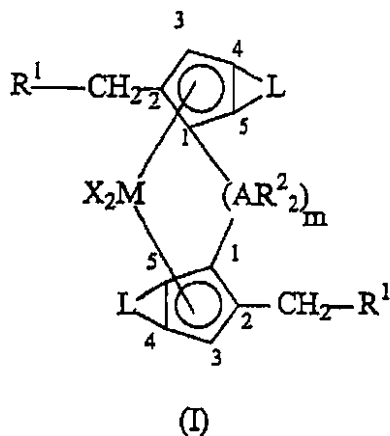
(54) 【発明の名称】 1-ブテンの重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 式 (I)

【化 1】



[式中

R¹は、同一または異なり、水素、元素の周期表の13～17族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和C₁～C₂₀アルキル、C₃～C₂₀シ

クロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基である；

Aは、同一または異なり、炭素原子、ゲルマニウム原子または珪素原子であり、但し、mが1のとき、Aは炭素原子とは異なる；

mは、1または2である；

R^2 は、同一または異なり、水素、元素の周期表の13～17族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基である；

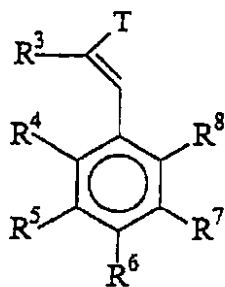
Mは、元素の周期表(1989年改訂IUPAC)の4族に属するものから選択された遷移金属原子である；

Xは、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、またはR、OR、 OSO_2CF_3 、 $OCOR$ 、SR、 NR_2 または PR_2 基(式中、Rは、元素の周期表の13～17族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基である)であり；

または2つのXは、任意に、置換あるいは非置換のブタジエニル基、または $OR^{11}O$ 基(式中、 R^{11} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキリデン、 $C_6 \sim C_{40}$ アリーリデン、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリーリデンと $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキリデン基から選択された2価の基である)を形成できる；R置換分は、元素の周期表の13または15～17族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基から選択される；

Lは、同一または異なり、式(IIa)

【化2】



(IIa)

(式(IIa)の分子中、Tは、シクロペンタジエニル基に5位で結合し；

Tは、硫黄原子(S)である；

R^3 は、水素、元素の周期表の13～17族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基である；

R^4 は、元素の周期表の13～17族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基である；

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 と R^9 は、同一または異なり、水素、元素の周期表の13～17族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基から選択されるか、または2つの隣接する基が共に、元素の周期表の13～16族に属する異原子を任意に含有する、飽和もしくは不飽和の、縮合5または6員環を形成できる)]

のラセミ型またはラセミ様橋状メタロセン化合物；

b) アルモキサンまたはアルキルメタロセンカチオンを形成できる化合物；と

c) 任意に有機アルミニウム化合物

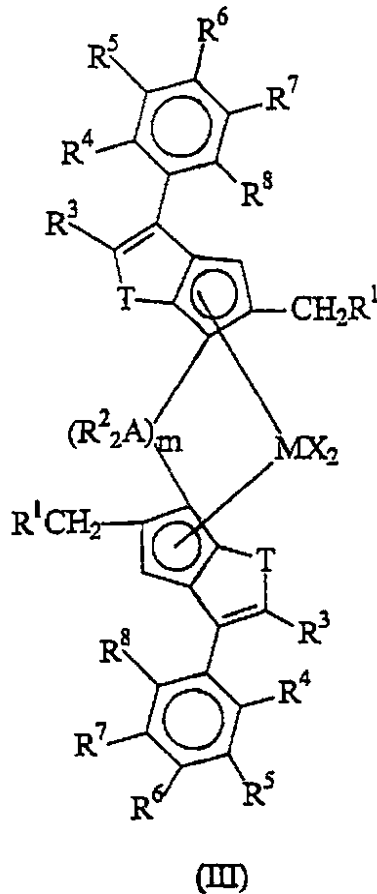
とを接触して得ることができる触媒系の存在下で、1-ブテンと任意にエチレン、プロピレンおよび/または式 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ (式中、Zは $\text{C}_3\sim\text{C}_{10}$ アルキル基である)のアルファオレフィンの0～20mol%とを重合条件下で接触させる工程からなる1-ブテンの重合方法。

【請求項2】

橋状メタロセン化合物が、式(III)

【化3】

10



20

30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、A、M、Xとmは請求項1に記載された意味を有する)

を有する請求項1による方法。

【請求項3】

次の特性：

- 極限粘度数 (I.V.) > 0.7 dL/g
- アイソタクチックトリアド (mm) > 70 %
- 4,1挿入物 < 1 %
- 曲げ係数 (ASTM D638) > 400 MPa
- 融点 > 105

40

を有する、請求項1または2による方法で得られた1-ブテンホモポリマー。

【請求項4】

分子量分布 (Mw/Mn) が、3より低い請求項3による1-ブテンホモポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

この発明は、置換ビスシクロペンタジエニル橋状メタロセン化合物を使用することによる 1 - ブテンの重合方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

1 - ブテン重合体は当該分野でよく知られている。このものは、耐圧性、耐クリープ性と衝撃強度に関して良好な性質をもつことから、金属パイプ代替品に使用されるパイプ、易開放性包装とフィルムの製造のような多くの用途がある。1 - ブテン (共) 重合体は、一般に、助触媒としてのジエチルアルミニウムクロリド (D E A C) と共に $TiCl_3$ ベースの触媒成分の存在下での 1 - ブテンの重合によって作られる。場合によっては、ジエチルアルミニウムヨージド (D E A C) もまた、D E A C との混合体で用いられる。しかし、得られる重合体は、一般に機械特性を満足しない。さらに、 $TiCl_3$ ベースの触媒によって得ることができる収率が低い点で、これらの触媒で作られた 1 - ブテン重合体は、高い含量の触媒残渣 (一般に Ti の 300 ppm 以上) を有し、重合体の性質を低下し、脱アッシュ工程を必要とする。また、1 - ブテン (共) 重合体は、(A) Ti 化合物と $MgCl_2$ に支持された電子供与化合物からなる固形成分 ; (B) アルキルアルミニウム化合物と任意に (C) 外部電子供与化合物からなる立体特異性触媒の存在下でモノマーを重合させて得ることができる。このタイプの方法は、E P - A - 1 7 2 9 6 1 号に開示され、より最近では W O 9 9 / 4 5 0 4 3 号に開示されている。

10

【 0 0 0 3 】

Macromolecules 1995, 28, 1739 ~ 1749 には、rac - ジメチルシリルビス (4,5,6,7 - テトラヒドロ - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドとメチルアルモキサンが 1 - ブテンの重合に使用されており、その方法の収率は示されていないが、重合体の分子量 (M_n) は非常に低い。最近メタロセン化合物が、1 - ブテン重合体の製造に使用されている。Macromol. Rapid Commun. 18, 581 ~ 589 (1997) には、rac と meso - [ジメチルシリレンビス (2,3,5 - トリメチル - シクロペンタジエニル)] ジルコニウムジクロリドが、1 - ブテンの重合に使用され、その方法の収率と得られた重合体の分子量はむしろ低い。より最近では、Macromolecules 2000, 33, 1955 ~ 1956 に、 $Me_2Si(2-Me-4,5-BzOInd)_2ZrCl_2$ 、 $Me_2Si(2-Me-4-PhInd)_2ZrCl_2$ と、 $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ が 1 - ブテンの重合にテストされている。重合体の分子量は全く高いように思われるが、これらの触媒の活性は、この出願の比較例に示されるように低い。

20

30

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

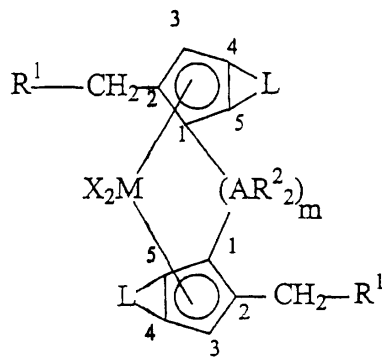
そのため、高い分子量を有し、高い収率で 1 - ブテン重合体を得さす新しい方法が望まれている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

この発明の目的は、

【化 1】



(I)

10

【 0 0 0 6 】

a) 式 (I)

[式中

R^1 は、同一または異なり、水素、元素の周期表の13～17族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基であり、好ましくは R^1 は水素または $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であり、より好ましくは R^1 は水素またはメチルである；

20

Aは、同一または異なり、炭素原子、ゲルマニウム原子または珪素原子であり、但し、mが1のとき、Aは炭素原子とは異なり、好ましくはAは珪素原子である；

mは、1または2であり、好ましくはmは1である；

R^2 は、同一または異なり、水素、元素の周期表の13～17族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基であり、好ましくは R^2 は水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり、より好ましくは R^2 は水素、メチルまたはフェニルである；

30

Mは、元素の周期表（新IUPAC版）の4族に属するものから選択された遷移金属であり、好ましくはMはジルコニウムまたはハフニウムであり、より好ましくはMはジルコニウムである；

【 0 0 0 7 】

Xは、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、またはR、OR、 OSO_2CF_3 、 $OCOR$ 、SR、 NR_2 または PR_2 基（式中、Rは、元素の周期表の13～17族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基である）であり；

または2つのXは、任意に、置換あるいは非置換のブタジエニル基、または $OR^{11}O$ 基（式中、 R^{11} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキリデン、 $C_6 \sim C_{40}$ アリールリデン、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリールリデンと $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキリデン基から選択された2個の基である）を形成でき、好ましくはXは水素原子、ハロゲン原子またはR基であり、より好ましくはXはクロルまたはメチル基である；

40

【 0 0 0 8 】

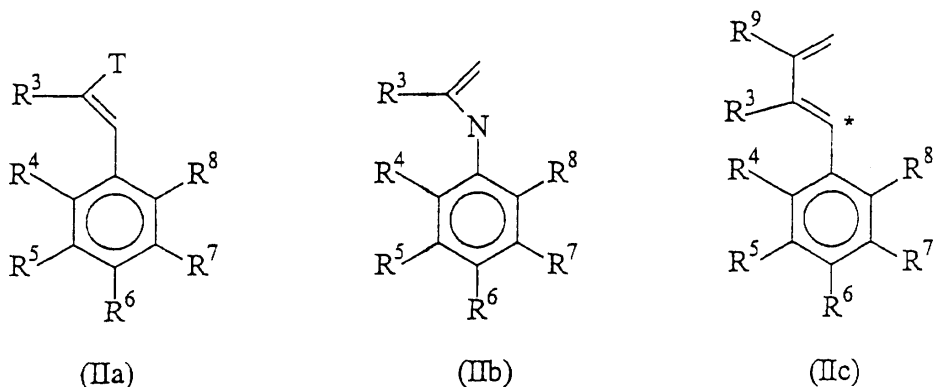
式中、R置換分は、元素の周期表の13または15～17族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基から選択され、好ましくはXは水素原子、ハロゲン原子、R基またはOR基であり、より好ましくはXはクロルまたはメチルである；

50

【 0 0 0 9 】

L は、同一または異なり、式 (IIa)、(IIb) または (IIc) の分子：

【 化 2 】



10

【 0 0 1 0 】

(式 (IIa) の分子中、T は、シクロペンタジエニル基に 5 位で結合し；

式 (IIb) の分子中、N は、シクロペンタジエニル基に 4 位で結合し；

式 (IIc) の分子中、記号 * で示す炭素原子は、シクロペンタジエニル基に 4 位で結合し；

20

T は酸素原子 (O)、硫黄原子 (S) または CH₂ 基であり、好ましくは T は硫黄である；

R³ は、水素、元素の周期表の 13 ~ 17 族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₃ ~ C₂₀ シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ アリール、C₇ ~ C₂₀ アルキルアリール、C₇ ~ C₂₀ アリールアルキル基である；

R⁴ は、元素の周期表の 13 ~ 17 族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₃ ~ C₂₀ シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ アリール、C₇ ~ C₂₀ アルキルアリール、C₇ ~ C₂₀ アリールアルキル基であり；

好ましくは R³ は水素または C₁ ~ C₂₀ アルキル基であり、より好ましくは R³ はメチル基であり；

30

好ましくは R⁴ は C₁ ~ C₂₀ アルキル基であり、より好ましくは R⁴ はメチル基である；

【 0 0 1 1 】

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ と R⁹ は、同一または異なり、水素、元素の周期表の 13 ~ 17 族に属する異原子を任意に含有する、線状あるいは分枝状、飽和あるいは不飽和 C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₃ ~ C₂₀ シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ アリール、C₇ ~ C₂₀ アルキルアリール、C₇ ~ C₂₀ アリールアルキル基から選択されるか、または 2 つの隣接する基が共に、元素の周期表の 13 ~ 16 族に属する異原子を任意に含有する、飽和もしくは不飽和の、縮合 5 または 6 員環を形成できる；好ましくは式 (IIa) の分子中、R³ は水素またはメチルである；好ましくは R⁷ は水素またはメチルであり；R⁵、R⁶、R⁸ と R⁹ は水素である

40

のラセミ型またはラセミ様橋状メタロセン化合物；

【 0 0 1 2 】

b) アルモキサンのまたはアルキルメタロセンカチオンを形成できる化合物；と

c) 任意に有機アルミニウム化合物

とを接触して得ることができる触媒系の存在下で、1-ブテンと任意にエチレン、プロピレンおよび/または式 CH₂=CHZ (式中、Z は C₃ ~ C₁₀ アルキル基である) のアルファオレフィンの 0 ~ 20 mol %、好ましくは 0 ~ 10 mol % とを重合条件下で接触させる工程からなる 1-ブテンの重合方法である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

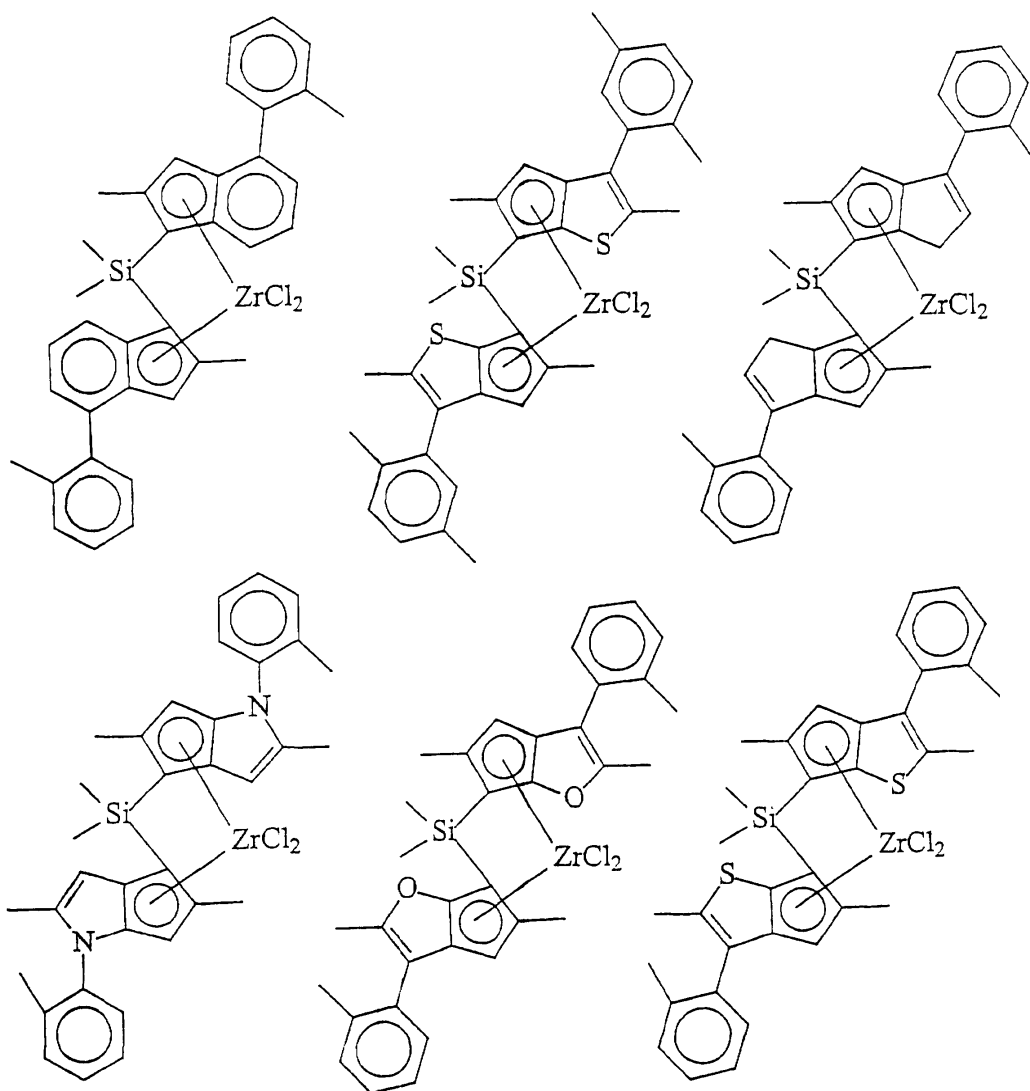
【 0 0 1 3 】

50

(R^2_2A)_m橋状基の好ましい構造は、 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 CH_2CH_2 であり、 $Si(CH_3)_2$ が最も好ましい。

【0014】

式(I)の化合物の非限定例は、
【化3】

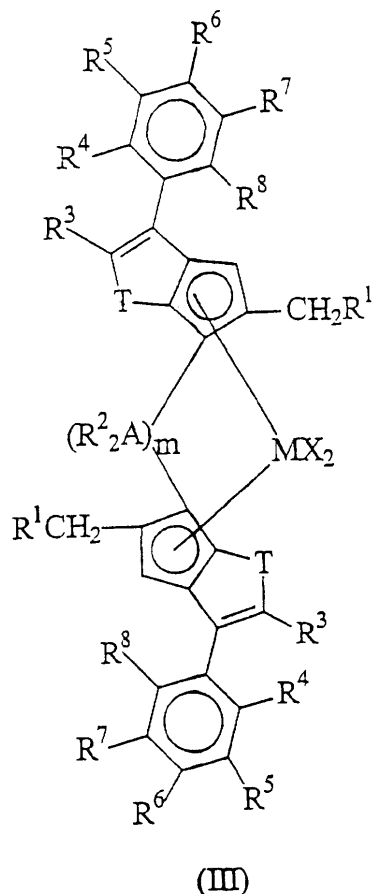


ならびに対応するジ水素化物とジメチル化合物である。

【0015】

式(I)の好ましい化合物は、式(III)：

【化 4】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 A 、 M 、 X と m は上で定義)を有する。

【0016】

式(I)または(III)のメタロセン化合物は、当該分野でよく知られており、WO 01/44318号およびUSP 5,786,432号に記載の方法のような知られた方法により製造できる。

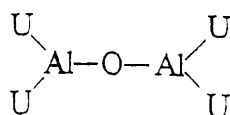
【0017】

成分b)として使用されるアルモキサン類は、水と、式 $H_j Al U_{3-j}$ または $H_j Al_2 U_{6-j}$ (式中、 U 置換分は、同一または異なって、水素原子、珪素またはゲルマニウム原子を任意に含有する、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基であり、但し少なくとも1つの U はハロゲンとは異なる、 j は0~1の範囲で、また非整数である)の有機アルミニウム化合物とを反応させて得ることができる。この反応で、 Al /水のモル比は1:1と100:1の間であるのが好ましい。アルミニウムとメタロセンの金属とのモル比は約10:1と約20000:1の間であり、より好ましくは約100:1と約5000:1の間である。

【0018】

この発明により触媒に使用されるアルモキサンは、タイプ:

【化 5】



10

20

30

40

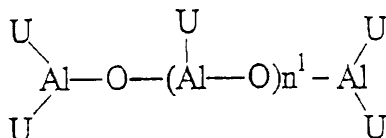
50

(式中、置換分Uは、同一または異なり、上記)
の少なくとも1つの基を含有する線状、分枝状または環状化合物であると考えられる。

【0019】

特に、式：

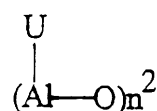
【化6】



10

のアルモキサン類は、線状化合物(式中、 n^1 は0または1~40の整数であり、置換分Uは上で定義)の場合に使用され、式：

【化7】



のアルモキサン類は、環状化合物(式中、 n^2 は2~40の範囲の整数であり、U置換分が上で定義)の場合に使用される。

20

【0020】

この発明により使用するに適するアルモキサン類の例は、メチルアルモキサン(MAO)、テトラ(イソブチル)アルモキサン(TIBAO)、テトラ(2,4,4-トリメチルペンチル)アルモキサン(TIOAO)、テトラ(2,3-ジメチルブチル)アルモキサン(TDMBAO)とテトラ(2,3,3-トリメチルブチル)アルモキサン(TTMBAO)である。特に興味ある助触媒は、WO99/21899号とPCT/EP00/09111号(アルキルとアリール基は特異的分枝パターンを有する)に記載のものである。

【0021】

その国際出願によるアルミニウム化合物の非限定例は、トリス(2,3,3-トリメチルブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチルヘキシル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチルブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチルペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチルヘブチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチルペンチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチルヘキシル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチルヘブチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-プロピルヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチルブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチルペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジエチルペンチル)アルミニウム、トリス(2-プロピル-3-メチルブチル)アルミニウム、トリス(2-イソプロピル-3-メチルブチル)アルミニウム、トリス(2-イソブチル-3-メチルペンチル)アルミニウム、トリス(2,3,3-トリメチルペンチル)アルミニウム、トリス(2,3,3-トリメチルヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3,3-ジメチルブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3,3-ジメチルペンチル)アルミニウム、トリス(2-イソプロピル-3,3-ジメチルブチル)アルミニウム、トリス(2-トリメチルシリルプロピル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-3-フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニルプロピル)アルミニウム、トリス[2-(4-フルオロフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス[2-(4-クロロフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス[2-(3-イソプロピルフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス(2-フェニルブチル)アルミニウム、トリス(3-メチル-2-フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニルペンチル)アルミニウム、トリス[2-(ペンタフルオロフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス[2,2-ジフェニルエチル]アルミニウムとトリス[

30

40

50

2 - フェニル - 2 - メチルプロピル]アルミニウム、ならびに炭化水素基が水素原子に置換されている、および炭化水素基の1つまたは2つがイソブチル基に置換されている対応する化合物である。

【0022】

上のアルミニウム化合物の中で、トリメチルアルミニウム (TMA)、トリイソブチルアルミニウム (TIBAL)、トリス(2,4,4 - トリメチルペンチル)アルミニウム (TIOA)、トリス(2,3 - ジメチルブチル)アルミニウム (TDMBA) とトリス(2,3,3 - トリメチルブチル)アルミニウム (TTMBA) が好ましい。

【0023】

アルキルメタロセンカチオンを形成できる化合物の非限定例は、式 D^+E^- (式中、 D^+ は、プロトンを供与でき、式 (I) のメタロセンの置換分 X と不可逆的に反応できるブロンステッド酸であり、 E^- は、2つの化合物の反応から由来する活性な触媒種を安定化でき、かつオレフィン系モノマーによって除去され得るに十分に不安定である相溶性アニオンである) の化合物である。アニオン E^- は、1以上の硼素原子からなるのが好ましい。アニオン E^- は、式 $BAr_4^{(1)}$ (式中、置換分 Ar は、同一または異なり、フェニル、ペンタフルオロフェニルまたはビス(トリフルオロメチル)フェニルのようなアリール基である) のアニオンがより好ましい。テトラキス - ペンタフルオロフェニルボレートが、特に好ましく、その例は WO 91 / 02012 号に記載されている。その上、式 BAr_3 の化合物は簡便に使用できる。このタイプの化合物は、例えば、国際特許出願 WO 92 / 00333 号に記載されている。

【0024】

アルキルメタロセンカチオンを形成できる化合物の他の例は、式 BAR_3P (式中、P は置換または非置換ピロール基) の化合物である。これらの化合物は、PCT / EP 01 / 01467 号に記載されている。硼素原子を含有する全ての化合物は、硼素とメタロセンの金属とのモル比が約 1 : 1 と約 10 : 1、好ましくは 1 : 1 と 2 : 1 の間、より好ましくは約 1 : 1 で使用できる。

【0025】

式 D^+E^- の化合物の非限定例は、
 トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 トリメチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、
 トリプロピルアンモニウムテトラ(ジメチルフェニル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(4 - フルオロフェニル)ボレート、
 N,N - ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 N,N - ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 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)ボレート、
 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)アルミネート、
 ジ(プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 ジ(シクロヘキシル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 トリフェニルフォスフォニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
 トリエチルフォスフォニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
 ジフェニルフォスフォニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
 トリ(メチルフェニル)フォスフォニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
 トリ(ジメチルフェニル)フォスフォニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、

10

20

30

40

50

トリフェニルカルベニウムテトラキス(フェニル)アルミネート、
 フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 である。

【0026】

使用できるさらなる化合物は、式 $RM'-O-M'R$ (R はアルキルまたはアリール基、 M' は元素の周期表(新 IUPAC 版)の 13 族の元素から選択される)の化合物である。このタイプの化合物は、例えば国際特許出願 WO 99/40129 号に記載されている。

【0027】

化合物 c) として使用される有機アルミニウム化合物は、上記の式 H_jAlU_{3-j} または $H_jAl_2U_{6-j}$ の化合物である。

【0028】

この発明の重合方法は、任意に不活性炭化水素溶媒の存在下での液相、または気相で行うことができる。その炭化水素溶媒は、(トルエンのような)芳香族または(プロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、シクロヘキサンや 2,2,4-トリメチルペンタンのような)脂肪族の何れかであることができる。重合は、液体モノマー中で行うのが好ましい。重合温度は 0 ~ 250 の範囲が好ましく、20 ~ 150 の間が好ましく、40 ~ 90 の間がさらに好ましい。

【0029】

この発明の方法で得られる重合体の分子量分布は、異なるメタロセン化合物の混合物、または式 (I) のメタロセン化合物とチグラー・ナッタ触媒の混合物を使用することにより、または重合を異なる重合温度でおよび/または異なる濃度の分子量調整剤および/または異なるモノマー濃度でのいくつかの工程を行うことにより変化できる。

【0030】

重合収率は、触媒中の遷移金属有機金属触媒化合物 a) の純度による。そのため、その化合物はそのまま使用できるか、または使用前に精製処理に付することができる。この発明の方法で、1-ブテンは高収率で重合でき、得られるアイソタクチック重合体は、高い分子量と低い含量のレジオエラー(regioerrors)、すなわち 4,1 挿入物(insertions)を示す。さらに、得られた重合体は、長寿命と薄い肉厚を有するパイプを得ることを可能にする曲

【0031】

それによって、この発明の他の目的は、次の特性を有する 1-ブテンホモポリマーである。

- 極限粘度数 (I.V.) > 0.7 dL/g ; 好ましくは > 1 dL/g ; より好ましくは > 1.5 dL/g ;
- アイソタクチックトリアド (mm) > 70% ; 好ましくは > 95% ; より好ましくは 98%
- 曲げ係数 (ASTM D638) > 400 MPa、好ましくは > 425 MPa、より好ましくは > 450 MPa。
- 融点 > 105、好ましくは > 108 ; より好ましくは > 110。

【0032】

4,1 挿入物は、< 0.90% より低く ; 好ましくは 4,1 挿入物は、0.05% と 0.90% の間からなり ; より好ましくはそれらは 0.10% と 0.70% の間からなり ; さらに好ましい範囲は、0.10% と 0.39% の間である。

【0033】

この発明の好ましい 1-ブテンホモポリマーは、分子量分布 (M_w/M_n) < 3 ; より好ましくは < 2.5、さらに好ましくは < 2.2 を有する。

1-ブテンがエチレン、プロピレンまたは式 $CH_2=CHZ$ (式中、 Z は $C_3 \sim C_{10}$ アルキル基である)のアルファオレフィンと共重合されるとき、モノマー誘導単位含量が 0

10

20

30

40

50

～ 50 重量%を有するコポリマーを得ることができ、その含量は好ましくは 0.5 ～ 20 重量%である。好ましいモノマーはエチレンまたはプロピレンである。

【0034】

この発明の方法で得られる特に興味あるコポリマーは、0.1 重量%から 5 重量%、好ましくは 0.5 重量%から 2.5 重量%のエチレンに由来する単位の含量を有する、1-ブテン/エチレン共重合体で、重合体中のエチレン含量 (C_2) と重合体の融点 (T_m) は、次の関係式：

$$T_m < -0.3283 C_2^3 + 4.7184 C_2^2 - 22.454 C_2 + 114$$

を満足する。

好ましい関係式は、 $T_m < -0.3283 C_2^3 + 4.7184 C_2^2 - 22.454 C_2 + 113$ 、より好ましくは、 $T_m < -0.3283 C_2^3 + 4.7184 C_2^2 - 22.454 C_2 + 111.2$ である。 10

上記の共重合体中のエチレンに由来する単位の含量が、0.1 から 2.5 重量%の範囲である場合、重合体中のエチレン含量 (C_2) と重合体の融点 (T_m) は、次の関係式：

$$T_m = 4.0037 C_2^2 - 21.91 C_2 + 114 ;$$

を満足し、好ましい関係式は、 $T_m = 4.0037 C_2^2 - 21.91 C_2 + 113$ ；より好ましくは、 $T_m = 4.0037 C_2^2 - 21.91 C_2 + 110.5$ である。

【0035】

さらに、上記の 1-ブテン/エチレン共重合体は、分子量分布 (M_w / M_n) < 4 が与えられる。 20

前記の 1-ブテン/エチレン共重合体のさらなる特徴は、極限粘度数 ($I.V.$) > 0.7 dL/g、好ましくは > 1 dL/g である。

【実施例】

【0036】

実験の部

極限粘度数 ($I.V.$) は、テトラヒドロナフタレン (THN) 中 135 ° で測定した。

重合体の融点 (T_m) は標準法に従い、示差走査熱量法 (DSC) で、パーキンエルマー DSC-7 装置で測定した。重合で得た秤量サンプル (5 ～ 10 mg) をアルミ皿中密封し、10 / 分に相当の走査速度で 180 に加熱した。サンプルを 180 に 5 分間保って、全ての結晶を完全に溶融させた。続いて、10 / 分に相当の走査速度で 20 に冷却し、20 で 2 分間放置後、サンプルを、10 / 分に相当の走査速度で 180 に第 2 回の加熱をした。この第 2 の加熱行程中に、ピーク温度を溶融温度 (T_m) として採用し、面積をグローバル溶融エンタルピー (H_f) として採用した。 30

【0037】

分子量分布は、次のクロマトグラフ条件を使用してウォーターズ 150 C で決定した。

カラム：3x SHODEX AT 806 MS；1x SHODEX UT 807；1x SHODEX AT-G；

溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼン (+0.025% 2,6-ジtert-ブチル-4-メチル-フェニル)；

流速：0.6 ～ 1 mL / 分；

温度：135 ； 40

検出器：

【数 1】

$$\lambda \approx 3.5 \mu\text{m}$$

で赤外；

校正：PS - 標準での万能校正。

【0038】

^{13}C - NMR スペクトルは、120 でフーリエトランスフォームモード中 100.61 MHz で操作する DPX-400 スペクトロメータで得た。2 B₂ 炭素 (Carman, C.J. ; Harrington, R.A. ; Wilkes, C.E. Macromolecules 1977, 10, 535 による命名) のピー 50

クを、27.73での内部参照として使用した。サンプルを1,1,2,2-テトラクロロエタン-d₂中に120で8%w/v濃度に溶解した。各スペクトルを90°パルスで、1H-13Cカップリングを除去するため、パルスとCPD(ワルツ16)の間の15秒の遅延で取得した。約3000トランジエントを、6000Hzのスペクトルウィンドーを用いて32Kデータ点で貯えた。4,1挿入物の同定は、Busico(V. Busico, R. Cipullo, A. Borriello, Macromol. Rapid. Commun. 1995, 16, 269~274)により行った。

【0039】

【表1】

化学シフト (ppm)	炭素	シーケンス
40.21	CH ₂ (S _{αα})	B
39.65	CH ₂	D1
37.3	CH	D2
34.99	CH	B
34.31	CH ₂	D3
31.13	CH ₂	D5
27.73	CH ₂ ブランチ	Bmmmm
27.57	CH ₂ ブランチ	Bmmmr
27.37	CH ₂ ブランチ	Bmmrr
27.21-27.14	CH ₂	D4+D6
26.57	CH ₂ ブランチ	Bmrrm
10.96	CH ₃	B

10

20

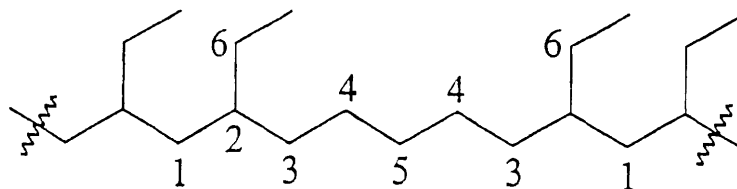
30

【0040】

4,1挿入物の含量は次のように計算した。

4,1単位 = $0.5 \times L_4 \times 100 / (I_2 + I_4)$

【化8】



40

4,1-シーケンス(D)

【0041】

触媒成分の製造

ラセミ-ジメチルシランジイルビス-6-[2,5-ジメチル-3-(2'-メチル-フェニル)シクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフエン]ジルコニウムジクロリド(A-1)、ラセミ-ジメチルシランジイルビス-6-[2,5-ジメチル-3-(2',5'-ジメチル-フェニル)シクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフエン]ジルコニウムジクロリド(A-2)およびラセミ-ジメチルシランジイルビス-6-(2,5-ジメチル-3-フェニルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフエン)ジルコニウムジクロリド(A-3)をPCT/EPO

50

0 / 1 2 4 0 6 号に従って製造した。ラセミ - ジメチルシリルビス(2 - メチル - 4 - フェニル - インデニル)ジルコニウムジクロリド (A - 4) を U S P 5 , 7 8 6 , 4 3 2 に従って製造した。助触媒のメチルアルモキサン (M A O) は市販品で、受領のまま使用した (Witco AG, 1 0 w / v % トルエン液、A l 中 1 . 7 M)。

【 0 0 4 2 】

実施例 1 ~ 4 と比較例 5 ~ 6 1 - ブテンホモポリマー

8 m l のトルエン中 (3 m l のトルエンが使用された実施例 3 を除いて)、表 1 に示したメタロセンの量を、M A O 溶液の適当量 (その量は表 1 に示す) に溶解して、溶液を得ることにより、触媒混合物を作り、その溶液は加圧釜に注入する前に室温で 1 0 分間撹拌した。

10

A l (i - B u) ₃ (T I B A) の 4 m m o l (ヘキサン中 1 M 液として) と 7 1 2 g の 1 - ブテンを、磁気駆動撹拌器と 3 5 m l ステンレス鋼バイアルを備え、温度調節用のサーモスタットに連結した 2 . 3 - L ジャケット付ステンレス鋼加圧釜に、室温で充填した。次に加圧釜を 5 8 に温度調節し、上で示したように作った触媒系を、ステンレス鋼バイアルから窒素圧で加圧釜に注入した。温度を重合温度に急速に上げ、重合を表 1 に示した時間、恒温で行った。反応器を室温に冷却した後、ポリマーを 6 0 で減圧下に乾燥した。重合条件と得たポリマーの特性データを表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

実施例 7 ~ 1 3 1 - ブテンホモポリマー

8 m l のトルエン中、表 2 に示したメタロセンの量を、M A O 溶液の適当量 (A l / Z r 比は表 2 に示す) に溶解して、溶液を得ることにより、触媒混合物を作り、その溶液は加圧釜に注入する前に室温で 1 0 分間撹拌した。磁気撹拌アンカー (通常撹拌速度 5 5 0 r p m) と異なるフローレコード・コントロールシステム (F R C) を備えた 4 . 2 5 リットル加圧釜 (そこで 1 - ブテンに対し 9 0 0 0 g / h の最大流速を有する F R C 、エチレンに対し 5 0 0 と 3 0 g / h の最大流速を有する 2 つの F R C) を温室素で洗浄する (1 . 5 b a r g N ₂、7 0 、1 時間)。上記加圧釜を洗浄後、撹拌を始め、1 - ブテンを 6 m m o l の A l (i - B u) ₃ (T I B A) (ヘキサン中 1 M 溶液として) と共に反応器に供給 (3 0 で 1 3 5 0 g) する。次いで、反応器の内温を 3 0 から重合温度 (表 2 に示す) に上げる。結果として圧が上昇する。圧と温度が一定のとき、触媒溶液を窒素過圧で反応器に供給する。重合を選定した重合温度で表 2 に示した時間行う。次に撹拌を中止し、加圧釜の圧を窒素で 2 0 b a r - g に上げる。底部の排出バルブを開放し、1 - ブテン / ポリ - 1 - ブテン混合物を、7 0 の水を含むスチールの加熱タンクに放出する。タンクの加熱を切り、0 . 5 b a r - g の窒素のフラックスを供給する。室温で 1 時間冷却後、スチールのタンクを開放し、湿ポリマーを集める。湿ポリマーを 7 0 で窒素下オープンで乾燥する。重合条件と得られたポリマーの特性データは表 2 に示す。

20

30

【 0 0 4 4 】

ホモポリマーの特徴付け

実施例 3、7、9 および 1 0 から得られたポリマーのサンプルを、ブラベンダー (登録商標) ミキサー室に供給する適切な大きさにするため、電気ミル中、液体窒素で粉碎した。粉碎したサンプルを、ブラベンダー室で、2 0 0 で 1 % 2,6 - ジ - t - プチル - 4 - メチルフェノール (B H T) と混合し、次いで 2 0 0 で圧縮成形で 1 . 9 と 4 . 0 m m 厚のブラックにした。

40

1 . 9 m m 厚のブラックを引張り試験 (A S T M D 6 3 8 法による) に付し、4 . 0 m m 厚のブラックを I S O 1 7 8 法による曲げ弾性率測定に付した。結果を表 2 a に示す。

【 0 0 4 5 】

実施例 1 4 ~ 1 9 1 - ブテン / エチレンコポリマー

トルエン中、表 2 に示したメタロセン量を、M A O 溶液の適当量 (A l / Z r = 1 0 0 0 0) に溶解して溶液を得ることにより触媒系を作り、加圧釜に注入前に室温で 1 0 分間撹拌した。磁気撹拌アンカー (通常撹拌速度 5 5 0 r p m) と適当なフローレコード・コ

50

ントロールシステム (FRC) を備えた 4.25 リットル加圧釜 (そこで 1-ブテンに対し 9000 g/h の最大流速を有する FRC、エチレンに対し 500 と 30 g/h の最大流速を有する 2 つの FRC) を窒素で洗浄する (1.5 barg N_2 、70 °C、1 時間)。上記加圧釜を洗浄後、撹拌を始め、1-ブテンを 6 mmol の $Al(i-Bu)_3$ (TIBA) (ヘキサン中 1 M 溶液として) と共に反応器に (30 °C で 1350 g、但し実施例 10 は 1-ブテンの 1368 g を使用)、表 3 に示したエチレンの量と供給する。次いで、反応器の内温を 30 °C から重合温度 (表 3 に示す) に上げる。結果として圧が上昇する。圧と温度が一定のとき、触媒液を窒素過圧で反応器に供給し、重合圧を一定に保ち、エチレンのみを供給する (表 3 に示す量)。重合を選定した重合温度で表 3 に示した時間行う。次に撹拌を中止する。加圧釜の圧を窒素で 2.0 barg に上げる。底部排出バルブを開放し、1-ブテン/ポリ-1-ブテン混合物を 70 °C の水を含むスチールの加熱タンクに放出する。タンクの加熱を切り、0.5 barg の窒素のフラックスを供給する。室温で 1 時間冷却後、スチールのタンクを開放し、湿ポリマーを集める。湿ポリマーを 70 °C で窒素下オープンで乾燥する。重合条件と得られたポリマーの特性データを表 3 に示す。

【0046】

表 1

実施例	metall.	Mg	Al _{(MAO)/Zr}	T _{sol} °C	t (分)	収率 (g)	活性 kg/(g _{cat} ·h)	I.V. (dL/g)	Mw/Mn	トリアド*% (mm)	レジオエラー 4,1 挿入物	Tm(II) °C	ΔHf(II) J/g
1	A-1	2	1000	60	17	73.8	130.2	1.8	n.a.	>99	0.17%	110	40
2	A-1	3	200	60	30	89.9	60.0	2.0	n.a.	≈100	0.3%	n.a.	n.a.
3	A-2	1	1000	60	60	69.9	69.9	1.7	2.16	≈100	0.2%	111	34
4	A-2	3	200	70	30	124.9	83.3	1.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
5*	A-3	4	1000	60	30	96.5	48.3	1.0	2.12	≈100	1%	100	37
6*	A-4	4	1000	60	60	39.5	9.9	0.9	n.a.	≈100	0.4%	105	33

*比較

n.a.=有効でない

【表 3】

表 2

実施例	metall.	Mg	Al _{(MAO)/} Zr	T _{pol}	t (分)	収率 (g)	活性 kg/(g _{cat} ·h)	I. V. (dL/g)	Mw/Mn n	T _m (II)°C	ΔHf(II) J/g
7	A-2	3	1000	50	43	263	122.3	2.31	2.09	111.6	36.0
8	A-2	1	1000	70	60	130	130.0	1.50	2.18	109.2	35.4
9	A-2	1	1000	85	60	195	195.0	n.a.	2.12	n.a.	n.a.
10	A-1	3	1000	50	53	285	107.5	2.72	2.14	110.2	34.9
11	A-1	2	1000	85	60	90	45.0	n.a.	2.12	n.a.	n.a.
12	A-1	2	1000	85	60	312.4	156.2	n.a.	2.18	n.a.	n.a.
13	A-1	2	500	85	60	166	83.0	n.a.	2.16	n.a.	n.a.

【0048】

10

20

30

40

【表 4】

表 2 a

実施例	曲げ弾性率 (MPa)	降伏強さ (MPa)	破断強さ (MPa)	破断点伸び (%)
3	480	n. a.	n. a.	n. a.
7	472	19. 2	40. 0	300
9	472	23. 8	22. 8	218
10	437	18. 6	37. 9	280

n. a. =有効でない

10

【 0 0 4 9 】

【表 5】

表 3

実施例	met.	mg	T _{pol} °C	t (分)	C ₂ 添加 g	C ₂ 供給 g	収率 (g)	活性 kg/(g _{cat} ・h)	I.V.	C ₂ 重量 % (IR)	Mw/Mn	T _m (II) °C
14	A-1	1	70	70	0.9	4	224.0	192.0	1.22	0.50	2.41	99.56
15	A-1	1	70	70	0.8	6	127.0	108.9	1.26	0.50	2.40	99.72
16	A-1	1	70	70	2.6	17	432.0	370.3	1.09	1.90	2.68	78.90
17	A-2	1	70	70	1.1	0.4	96.0	82.3	1.17	0.70	2.52	96.02
18	A-2	1	70	70	2.3	4.6	203.0	174.0	1.41	2.20	3.92	81.00
19	A-2	1	70	70	3.0	17	340.0	291.4	1.17	1.70	2.91	83.84

添加 C₂ = 1-ブテンとの反応器に添加するエチレン

供給 C₂ = 重合中に供給するエチレン

10

20

30

40

フロントページの続き

(74)代理人 100094008

弁理士 沖本 一暁

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 レスコニ, ルイジ

イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア アリアヌオヴァ、5 6 / ビー

審査官 守安 智

(56)参考文献 特開平08 - 2 2 5 6 0 5 (J P , A)

Marc Vathauer and Walter Kaminsky , Homopolymerizations of -Olefins with Diastereomeric Metallocene/MAO Catalysts , Macromolecules , 米国 , The American chemical society , 2 0 0 0 年 3 月 2 1 日 , Volume 33, Number 6 , 1 9 5 5 - 1 9 5 9 頁

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 10/00-14

C08F 4/00-82