

(43) 国際公開日
2006年6月1日 (01.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/057229 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/645 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021415
- (22) 国際出願日: 2005年11月22日 (22.11.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-342745
2004年11月26日 (26.11.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斎藤 純治 (SAITO, Junji) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 石井 聖一 (ISHII, Seichi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

道上 憲司 (MICHIEU, Kenji) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松浦 貞彦 (MATSUURA, Sadahiko) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 三谷 誠 (MITANI, Makoto) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤田 照典 (FUJITA, Terunori) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

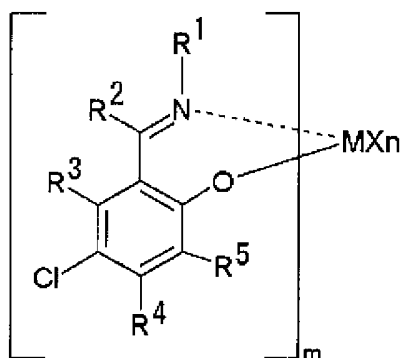
(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

/ 続葉有 /

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF LOW-MOLECULAR OLEFIN POLYMER HAVING A TERMINAL DOUBLE BOND

(54) 発明の名称: 片末端二重結合含有低分子量オレフィン重合体の製造方法



(I)

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a process for producing, with high productivity, a low-molecular olefin polymer which is enhanced in the content of unsaturated bonds present at one terminal thereof. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A process for the production of a low-molecular olefin polymer having a double bond at the terminal of the backbone chain, characterized by conducting the homopolymerization of ethylene or the copolymerization of ethylene with an α -olefin of 3 to 10 carbon atoms in the presence of a catalyst consisting of (A) a transition metal compound represented by the general formula (I) and (B) at least one member selected from among (B-1) organometallic compounds, (B-2)

organoaluminum oxy compounds, and (B-3) compounds capable of reacting with a transition metal compound (A) to form an ion pair: wherein M is a Group 4 transition metal of the periodic table; m is an integer of 1 or 2; R^1 is a straight-chain hydrocarbon group of 1 to 5 carbon atoms ($C_{n'}H_{2n'+1}$ wherein n' is 1 to 5) or the like; R^2 to R^5 are each hydrogen, halogeno, hydrocarbyl, or the like; n is a number satisfying the valence of M; and X is hydrogen, halogeno, or the like.

(57) 要約: [課題] 高生産性でかつ片末端不飽和結合量がより高い低分子量オレフィン重合体の製造方法を提供すること。[解決手段] (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下、エチレンを単独重合またはエチレンと炭素数3~10の α -オレフィンとを共重合させることを特徴とする、二重結合を重合体主鎖末端に持つ低分子量オレフィン重合体の製造方法。[M; 周期律表4族の遷移金属、m; 1~2の整数、 R^1 ; 炭素数1~5の直鎖炭化水素基 ($C_{n'}H_{2n'+1}$ 、 $n' = 1 \sim 5$) 等、 $R^2 \sim R^5$; 水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基等、n; Mの価数を満たす数、X; 水素原子、ハロゲン原子等。]



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

片末端二重結合含有低分子量オレフィン重合体の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは、低分子量かつ二重結合を重合体主鎖末端に持つことを特徴とするオレフィン(共)重合体を得られるとともに、高い重合活性を有する新規なオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。さらに詳しくは、特定の遷移金属化合物、有機金属化合物、および遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物を用いて、オレフィンを重合または共重合させるオレフィンの重合方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年、新しいオレフィン重合触媒として、特開平11-315109号公報には、サリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物が記載され、この錯体は高いオレフィン重合活性を示すことが記載されている。さらに特開2001-2731号公報、欧州特許出願公開第1043341号公報、特開2003-073412号公報において、該遷移金属化合物を用いる事によって製造できる、片末端に二重結合を含有する新規な低分子量エチレン系重合体、末端二重結合の変性体、及びそれらの用途について記載されている。更に米国特許6531555号公報において、特定の位置に電子吸引性基を導入した該遷移金属化合物を用いることによる、片末端に二重結合を含有する低分子量エチレン系重合体の製造方法が開示されている。この中で臭素が置換された該遷移金属化合物を用いることで、片末端ビニル結合率(本明細書において、片末端不飽和率ともいう。)が高い重合体が製造されている。しかしながら、この製造方法では、その片末端ビニル結合率ではまだ充分ではなく、かつ生産性も充分ではなかった。
- [0003] このような片末端に二重結合を含有する低分子量エチレン系(共)重合体、末端二重結合の変性体としては、その用途(トナー用離型剤、顔料分散剤、塩化ビニル樹脂用滑剤)においてより高い性能を発揮させる為、重合体鎖末端の二重結合中の不飽和結合基含量が更に高い重合体が求められており、かつ高生産性であることも求められていた。

特許文献1:特開平11-315109号公報

特許文献2:特開2001-2731号公報

特許文献3:欧州特許出願公開第1043341号明細書

特許文献4:特開2003-073412号公報

特許文献5:米国特許第6531555号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

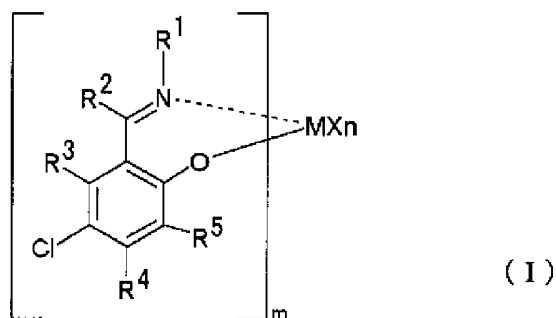
[0004] かかる状況において、本発明が解決しようとする課題、すなわち本発明の目的は、高生産性で、かつ片末端不飽和結含量、片末端不飽和率がより高い低分子量オレフィン重合体の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本出願人は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達したものである。すなわち、本発明に係る片末端二重結合含有低分子量オレフィン重合体の製造方法は、

(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下、エチレンを単独重合またはエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとを共重合させることを特徴としている。

[0006] [化1]



[0007] (式中、Mは周期律表4族の遷移金属原子を示し、
mは、1～2の整数を示し、

R^1 は、炭素数1～5の直鎖炭化水素基($C_{n'}H_{2n'+1}$ 、 $n'=1\sim5$)または水素原子を示し、 $R^2\sim R^5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $R^2\sim R^5$ のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

また、 m が2の場合には、それぞれ2個存在する $R^2\sim R^5$ は互いに連結されていてもよく、

n は、 M の価数を満たす数であり、

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。))

上記遷移金属化合物は、 R^1 が水素またはメチル基であり、 R^5 がフェニルエチル基、ジフェニルメチル基、クミル基、ジフェニルエチル基、またはトリフェニルメチル基であり、 M がZrであることが好ましい。

[0008] 本発明で得られる片末端二重結合含有低分子量オレフィン重合体は、片末端にビニル、ビニレン、またはビニリデン型の二重結合を含み、上記オレフィン重合用触媒の存在下において、エチレンを単独重合、またはエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとを共重合することによって製造することができる。本発明に用いられる炭素数3～10の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられ、これらの中の1種又は2種以上が用いられる。この中でも特にプロピレン、1-ブテンが好ましい。

[0009] 本発明で得られる低分子量(共)重合体は、エチレンに由来する構造単位が95～100mol%、好ましくは96～100mol%、特に好ましくは97～100mol%である。一方炭素数3～10の α -オレフィンに由来する構造単位は、0～5mol%、好ましくは0～

4mol%、より好ましくは0～3mol%である。

本発明で得られる低分子量(共)重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均分子量(Mw)が500以上2000以下であり、好ましくは800以上1800以下である。また、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn、本明細書において分子量分布ともいう。)が1.1～2.5であり、好ましくは1.2～2.3、より好ましくは1.3～2.2の範囲にある。

[0010] Mw及びMw/Mnはミリポア社製GPC-150を用い以下のようにして測定する。

分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直径7.5mm、長さ300mmであり、カラム温度は140℃とする。移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬)及び酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させる。試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いる。標準ポリスチレンは東ソー社製を用いる。

[0011] 本発明で得られる低分子量(共)重合体は、ビニル、ビニレン、またはビニリデン基を重合体主鎖末端に持ち、¹H-NMRまたは¹³C-NMRで測定したこれらの基の含有量(不飽和結合の割合)が全片末端の95%以上であり、より好ましくは96%以上、特に好ましくは97%以上である。ここで、片末端とは、不飽和結合を有する重合体では、重合体主鎖において不飽和結合を有する側の末端をいい、不飽和結合を有しない重合体では、重合体主鎖のいずれか一方の末端をいう。

[0012] NMRは、サンプル管中で重合体を、ロック溶媒として少量の重水素化ベンゼンを含むオルトジクロロベンゼンに完全に溶解させた後、120℃において測定される。

エチレンのみからなる低分子量重合体中の末端不飽和結合量、片末端不飽和率は、¹H-NMRによって決定される。該重合体の各水素のピークは、末端の飽和メチル基(A)が0.65～0.85ppm、ビニル基のピークが4.85～5.0ppm(B)と5.5～5.8ppm(C)、に観測される。片末端不飽和率(U%)は、(A)、(B)、(C)のピーク面積を各々S_A、S_B、及びS_Cとすれば、下記式にて算出される。

[0013]
$$U(\%) = [(S_B + S_C) / 3] / \{S_A / 3\} \times 200 (\%)$$

なお、上式において分子は、末端ビニル、ビニレン、ビニリデンに基づくピークの面積量を示し、分母は末端メチル基の面積量を示す。

エチレンと α -オレフィンとからなる共重合体の片末端オレフィン化率(片末端不飽和率(V%))は、 ^{13}C -NMRにおいて全不飽和末端に由来するピーク面積の和 S_x と全飽和末端に由来するピーク面積の和 S_y とすれば、下記式にて算出される。

$$[0014] \quad V(\%) = \{S_x / (S_x + S_y)\} \times 200 \quad (\%)$$

なお、上式において分子は全不飽和末端に基づくピークの面積量、分母は全末端の面積量を示す。

発明の効果

[0015] 本発明の製造方法によって、様々な用途で有用な片末端二重結合含有低分子量オレフィン重合体が効率良く提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、本発明における片末端二重結合含有低分子量オレフィン重合体の製造方法について具体的に説明する。なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

本発明に用いられるオレフィン重合触媒は、

(A) 一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

(B)(B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

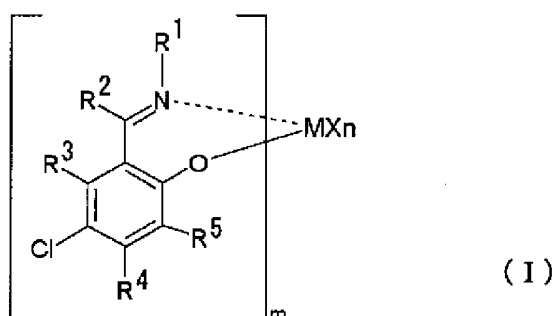
から選ばれる少なくとも1種の化合物

とからなることを特徴とする。

[遷移金属化合物(A)]

本発明で用いられる(A)遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される化合物である。

[0017] [化2]



[0018] (なお、ここでN……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していなくてもよい。)

一般式(I)中、Mは周期律表第4族の遷移金属を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

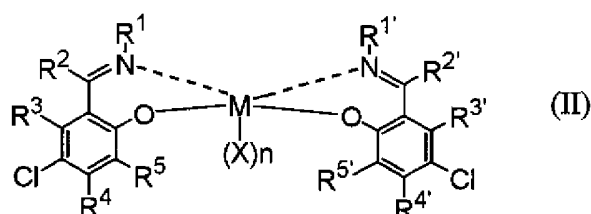
mは、1～2の整数を示し、好ましくは2である。

[0019] R^1 は、炭素数1～5の直鎖炭化水素基($C_{n'}H_{2n'+1}$ 、 $n'=1\sim5$)または水素原子を示し、好ましくはメチル基、水素原子である。

$R^2\sim R^5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $R^2\sim R^5$ のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよいが、 R^5 は、好ましくは炭化水素基であり、特に好ましくはフェニルエチル基、ジフェニルメチル基、クミル基、ジフェニルエチル基、またはトリフェニルメチル基である。

[0020] mが2の場合は、遷移金属化合物(A)は、下記式(II)で表される。

[0021] [化3]



[0022] (式中、M、 $R^1\sim R^5$ 、X、nは、それぞれ上記式(I)におけるM、 $R^1\sim R^5$ 、X、nと同義であり、 $R^{1'}\sim R^{5'}$ は、それぞれ上記式(I)における $R^1\sim R^5$ と同義である。)

mが2の場合は、それぞれ2個存在する $R^2\sim R^5$ は互いに連結されていてもよく、これ

は、上記式(II)において、 R^1 と $R^{1'}$ とが、 R^2 と $R^{2'}$ とが、 R^3 と $R^{3'}$ とが、 R^4 と $R^{4'}$ とが、 R^5 と $R^{5'}$ とが、連結されていてもよいことを意味する。

[0023] n は、 M の価数を満たす数であり、具体的には2、3、好ましくは2である。

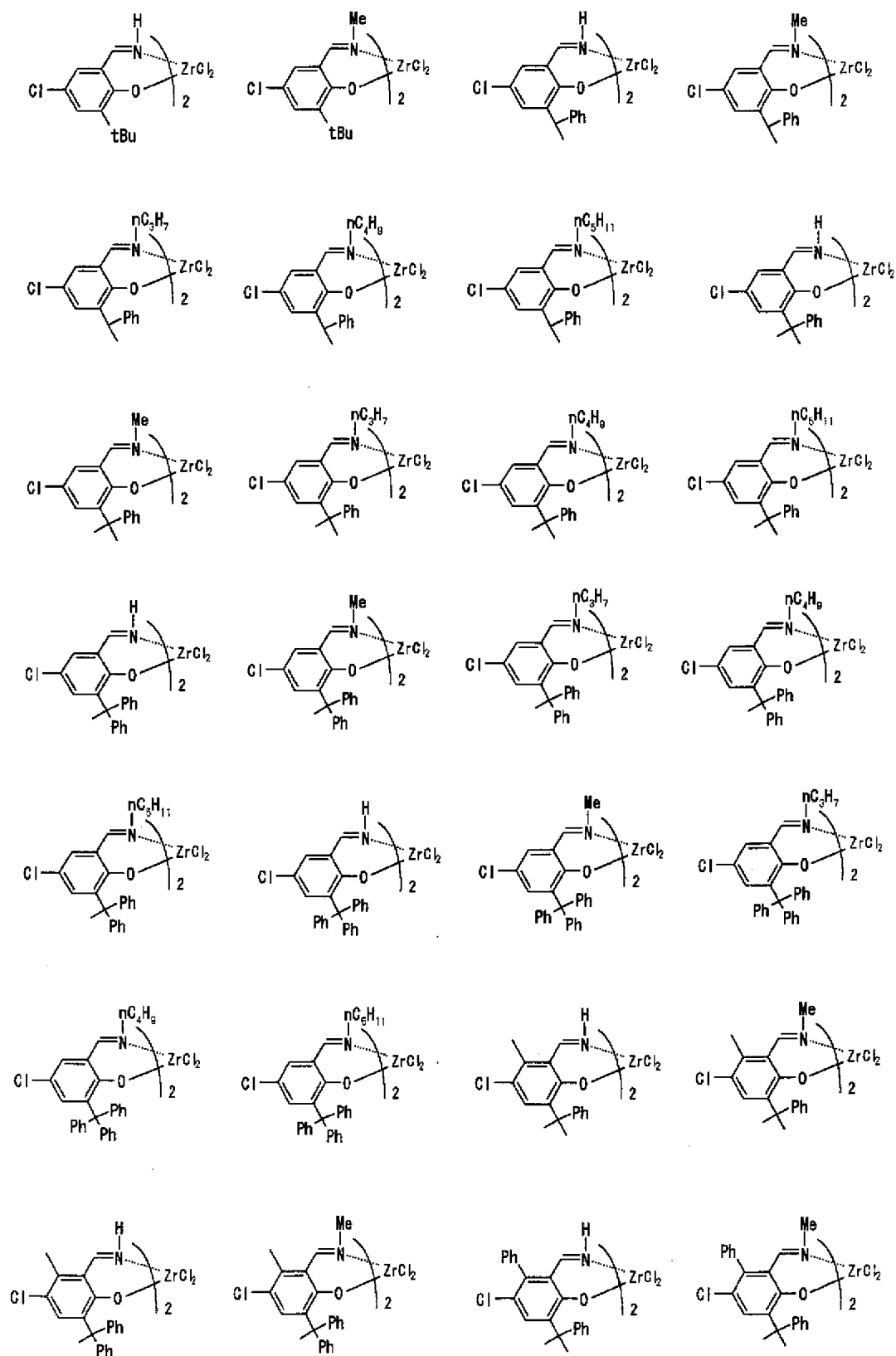
X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、この中で特にハロゲン原子、炭化水素基が好ましい。 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

[0024] ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として、具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、などのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0025] 以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物(A)の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0026] [化4]



[0027] 本発明では、上記のような化合物において、ジルコニウム金属をチタン、ハフニウム

に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

このような遷移金属化合物(A)の製造方法は、特に限定されることなく、たとえば以下のようにして製造することができる。

まず、遷移金属化合物(A)を構成する配位子は、サリチルアルデヒド類化合物と、式 R^1-NH_2 で表される第1級アミン類化合物(R^1 は上記と同義である。)、例えば、アルキルアミン類化合物とを反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでも、メタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒などが好ましい。次いで、室温から還流条件で、約1～48時間攪拌すると、対応する配位子が良好な収率で得られる。配位子化合物を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤としてモレキュラーシーブス、無水硫酸マグネシウムまたは無水硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンスタークにより脱水しながら反応を行うと、反応進行に効果的である。

[0028] 次に、こうして得られた配位子と遷移金属M含有化合物とを反応させることで、対応する遷移金属化合物(A)を合成できる。具体的には、合成した配位子を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温で混合し、 $-78^{\circ}C$ から室温で、または還流条件下で、約1～48時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでも、エーテル、テトラヒドロフラン(THF)等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、n-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩などの金属塩;トリエチルアミン、ピリジンなどを例示することができるが、この限りではない。

[0029] また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子と金属化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物(A)を合成することができる。さらに、合成した遷移金属化合物(A)中の遷移金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えば、 $R^1 \sim R^5$ のうちの1つ以上が水素である場合には、合成の任意の段階において、水素以外の置換基を導入することができ

る。

[0030] また、遷移金属化合物(A)を単離せず、配位子と遷移金属化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもできる。

<有機金属化合物(B-1)>

本発明で用いられる有機金属化合物(B-1)として、具体的には、下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられるがこの限りではない。

[0031] 具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリ n -アルキルアルミニウム;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等のトリ分岐鎖アルキルアルミニウム;トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム;ジイソブチ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;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、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシドなどの有機アルミニウム化合物が挙げられる。

[0032] 有機金属化合物(B-1)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

<有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)>

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

[0033] 有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

<遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)>

本発明で用いられる遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)(本明細書において、「イオン化イオン性化合物(B-3)」ともいう。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、米国特許第5321106号明細書などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物および

イソポリ化合物も挙げることができる。

- [0034] 具体的には、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、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、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)ボレートなどが挙げられるがこの限りではない。

上記のようなイオン化イオン性化合物(B-3)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

- [0035] 本発明に用いられる遷移金属化合物(A)を触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)を併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分(A)を単独で重合器に添加する方法。
- (2) 成分(A)をおよび成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

- [0036] 上記(2)の方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法および気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、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；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン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、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

- [0037] 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-12} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ～ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。

成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-1)/M]$ が通常0.01～100000、好ましくは0.05～50000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常10～500000、好ましくは20～100000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

[0038] また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～+200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm²、好ましくは常圧～50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

[0039] 得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、重合温度を変化させるか、または α -オレフィンの導入量によって調節することができる。さらに、使用する成分(B)の量により調節することもできる。

以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定される物ではない。

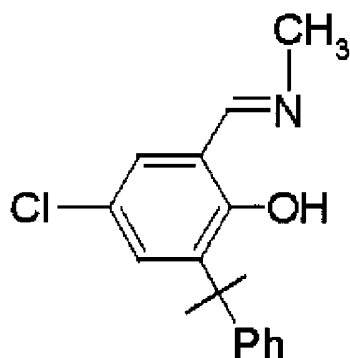
[0040] [実施例]

[合成例1](配位子L-1の合成)

十分に乾燥、窒素置換した100mLの反応器に、5-クロル-3-クミルサリチルアルデヒド15.4g(56.1mmol)、トルエン60mL、メチルアミン4.42g(40%メタノール溶液、56.9mmol)を仕込み、室温で5時間攪拌した。この反応溶液を減圧濃縮することにより、下記式L-1で示される赤褐色オイル16.0g(収率99%)を得た。

¹H NMR(CDCl₃): 1.71(s, 6H), 3.33(s, 3H), 7.10-7.44(m, 7H), 8.16(s, 1H), 13.8(s, 1H)

[0041] [化5]

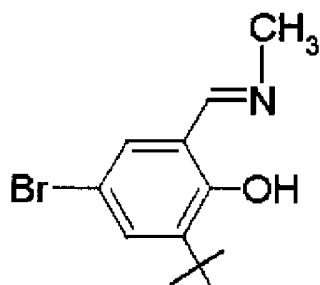


L-1

[0042] [合成例2] (配位子L-2の合成)

米国特許第6531555号明細書に記載の製法に基づいて、配位子L-2を合成した。

[0043] [化6]



L-2

[0044] [合成例3] (遷移金属化合物(1)の合成)

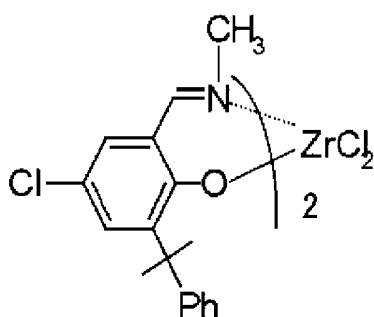
十分に乾燥、アルゴン置換した500mLの反応器に、配位子L-1 12.1g(42.0mmol)とジエチルエーテル150mLを仕込み、 -78°C に冷却し攪拌した。これにn-ブチルリチウム27.8mL(n-ヘキサン溶液、1.57M、43.7mmol)を30分かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で2時間攪拌した後、ゆっくりと室温まで昇温し、室温でさらに3時間攪拌してリチウム塩を調整した。この溶液を、 -78°C に冷却した $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯体4.84g(20.8mol)を含むテトラヒドロフラン溶液150mLに滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で12時間攪拌した後、反応液の溶媒を留去した。得られた固体を塩化メチレン200mLに溶解し、不溶物をガラスフィルター

で除去した。ろ液を減圧濃縮し、析出した固体をジエチルエーテル80mL、n-ヘキサン150mLで再沈し、減圧乾燥することにより下記式(1)で示される黄色粉末の化合物1 1.4g(収率75%)を得た。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.67(s, 6H), 1.92(s, 6H), 2.30(s, 6H), 7.00–7.60(m, 12H), 7.70(s, 2H), 7.79(s, 2H)

FD-質量分析: 734

[0045] [化7]



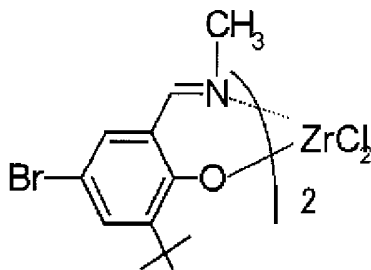
化合物(1)

[0046] [合成例4] (遷移金属化合物(2)の合成)

十分に乾燥、アルゴン置換した200mLの反応器に、配位子L-2 1.94g(7.18mmol)をテトラヒドロフラン20mLに溶解させた。この溶液を -30°C に冷却したテトラヒドロフラン10mLと水素化ナトリウム268mg(7.18mmol)との懸濁液に30分かけて滴下し、そのままの温度で2時間攪拌した後、ゆっくりと室温まで昇温し、室温でさらに3時間攪拌してナトリウム塩を調整した。こうして調製した溶液を、 -78°C に冷却した $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯体1.38g(20.8mmol)を含むテトラヒドロフラン溶液50mLに滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で12時間攪拌した後、反応液の溶媒を留去した。得られた固体を塩化メチレン70mLに溶解し、不溶物をガラスフィルターで除去した。ろ液を減圧濃縮し、析出した固体をn-ヘキサン40mLで懸濁し、濾過後減圧乾燥することにより下記式(2)で示される黄色粉末の化合物372mg(収率14.8%)を得た。

FD-質量分析: 699

[0047] [化8]



化合物(2)

[0048] [実施例1]

十分に窒素置換した内容積1000mLのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン500 mLを装入し、室温でエチレンを100リットル/hrで15分間流通させ、液相及び気相を飽和させた。続いて80℃に昇温した後、エチレンを8kg/cm²Gに昇圧し、温度を維持した。MMAO(東ソーファインケム社製)のヘキサン溶液(アルミニウム原子換算1.00mmol/mL)0.20mL(0.20mmol)を圧入し、ついで化合物(1)のトルエン溶液(0.0002mmol/mL)0.15mL(0.00003mmol)を圧入し、重合を開始した。エチレンガスを連続的に供給しながら圧力を保ち、80℃で15分間重合を行った後、5mLのメタノールを圧入することにより重合を停止した。得られたポリマースラリーより溶媒を留去することにより生成物を得た。80℃にて10時間減圧乾燥することにより重合体48.22gを得た。重合活性は6429kg/mmol-Zr・hであり、生成物はポリエチレン換算でMw=1550、Mw/Mn=2.32、¹H-NMRで測定した片末端不飽和率=99.0mol%であった。

[0049] [比較例1]

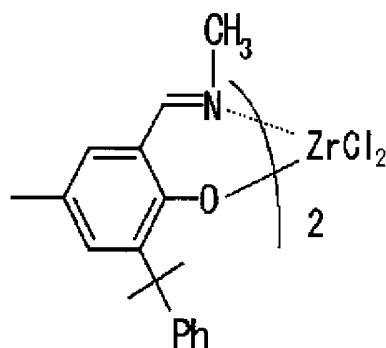
十分に窒素置換した内容積1000mLのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン500 mLを装入し、室温でエチレンを100リットル/hrで15分間流通させ、液相及び気相を飽和させた。続いて80℃に昇温した後、エチレンを8kg/cm²Gに昇圧し、温度を維持した。MMAO(東ソーファインケム社製)のヘキサン溶液(アルミニウム原子換算1.00mmol/mL)0.20mL(0.20mmol)を圧入し、ついで化合物(2)のトルエン溶液(0.0002mmol/mL)1.0mL(0.0002mmol)を圧入し、重合を開始した。エチレンガスを連続的に供給

しながら圧力を保ち、80℃で15分間重合を行った後、5mLのメタノールを圧入することにより重合を停止した。得られたポリマースラリーより溶媒を留去することにより生成物を得た。80℃にて10時間減圧乾燥することにより重合体20.1gを得た。重合活性は402kg/mmol-Zr・hであり、生成物はポリエチレン換算で $M_w=1490$ 、 $M_w/M_n=2.70$ 、 ^1H -NMRで測定した片末端不飽和率=95.5mol%であった。

[0050] [比較例2]

十分に窒素置換した内容積1000mLのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン500mLを装入し、室温でエチレンを100リットル/hrで15分間流通させ、液相及び気相を飽和させた。続いて80℃に昇温した後、エチレン8kg/cm²Gに昇圧し、温度を維持した。MMAO（東ソーファインケム社製）のヘキサン溶液（アルミニウム原子換算1.00mmol/mL）0.20mL（0.20mmol）を圧入し、ついで化合物(3)のトルエン溶液（0.0002mmol/ml）1mL（0.0002mmol）を圧入し、重合を開始した。エチレンガスを連続的に供給しながら圧力を保ち、80℃で15分間重合を行った後、5mLのメタノールを圧入することにより重合を停止した。得られたポリマー溶液を、少量の塩酸を含む3Lのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。メタノールで洗浄後、80℃にて10時間減圧乾燥し、エチレン重合体24.36gを得た。重合活性は、487kg/mmol-Zr・hであり、生成物はポリエチレン換算で $M_w=2220$ 、 $M_w/M_n=2.41$ 、片末端ビニル化率（片末端不飽和率）=94.0mol%であった。

[0051] [化9]



化合物(3)

[0052] [実施例2]

十分に窒素置換した内容積1000mLのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン450 mLを装入し、室温でプロピレンを100リットル/hrで15分間流通させ、液相及び気相を飽和させた。続いて80℃に昇温した後、プロピレンを4kg/cm²Gに昇圧し、温度を維持した。さらに、エチレンを8kg/cm²Gになるまで導入し、温度を維持した。MMAO(東ソーファインケム社製)のヘキサン溶液(アルミニウム原子換算1.00mmol/mL)0.25mL(0.25mmol)を圧入し、次いで化合物(1)のトルエン溶液(0.0003mmol/mL)1.0mL(0.0003mmol)を圧入し、重合を開始した。エチレンガスを連続的に供給しながら圧力を保ち、80℃で15分間重合を行った後、5mLのメタノールを圧入することにより重合を停止した。得られたポリマースラリーより溶媒を留去することにより生成物を得た。80℃にて10時間減圧乾燥することにより共重合体38.86gを得た。重合活性は518kg/mol-Zr・hであり、生成物はポリエチレン換算でMw=1380、Mw/Mn=2.20であり、¹³C-NMRで測定した片末端不飽和率=99.5mol%であった。

[0053] [実施例3]

十分に窒素置換した内容積1000mLのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン440 mLを装入し、室温でプロピレンを100リットル/hrで15分間流通させ、液相及び気相を飽和させた。続いて80℃に昇温した後、プロピレンを0.6MPaGに昇圧し、温度を維持した。更にエチレンを0.8MPaGになるまで導入し、温度を維持した。MMAO(東ソーファインケム社製)のヘキサン溶液(アルミニウム原子換算1.00mmol/mL)0.25mL(0.25mmol)を圧入し、ついで化合物(1)のトルエン溶液(0.0005 mmol/mL)2.0mL(0.0005mmol)を圧入し、重合を開始した。エチレンガスを連続的に供給しながら圧力を保ち、80℃で15分間重合を行った後、5mLのメタノールを圧入することにより重合を停止した。得られたポリマースラリーより溶媒を留去することにより生成物を得た。80℃にて10時間減圧乾燥することにより共重合体19.16gを得た。生成物はポリエチレン換算でMw=1050、Mw/Mn=2.34、プロピレン含量は3.7mol%であり、片末端不飽和率=99.5mol%であった。

産業上の利用可能性

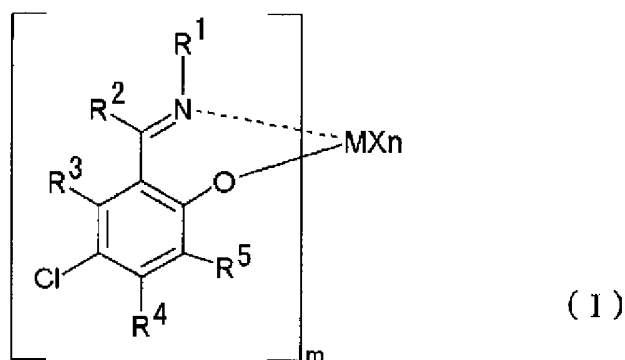
[0054] 本発明の製造方法によって効率良く提供される片末端二重結合含有低分子量オレフィン重合体は、このままで或いは更なる変性が加えられた後に、必要に応じて他

樹脂や添加剤がブレンドされた形態で、産業上の様々な分野で有用な性能を発揮する。

請求の範囲

- [1] (A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、
 (B) (B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下、エチレンを単独重合またはエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとを共重合させることを特徴とする、二重結合を重合体主鎖末端に持つ低分子量オレフィン重合体の製造方法。

[化1]



(式中、Mは周期律表4族の遷移金属原子を示し、

mは、1～2の整数を示し、

R^1 は、炭素数1～5の直鎖炭化水素基(C_nH_{2n+1} 、 $n=1\sim5$)または水素原子を示し、

$R^2\sim R^5$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $R^2\sim R^5$ のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

また、mが2の場合には、それぞれ2個存在する $R^2\sim R^5$ は互いに連結されていてもよく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式

化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

- [2] 一般式(I)において、 R^1 が水素またはメチル基であることを特徴とする請求項1に記載の低分子量オレフィン重合体の製造方法
- [3] 前記一般式(I)において、 R^5 がフェニルエチル基、ジフェニルメチル基、クミル基、ジフェニルエチル基、またはトリフェニルメチル基であることを特徴とする請求項1または2に記載の低分子量オレフィン重合体の製造方法。
- [4] 前記一般式(I)において、 M がZr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低分子量オレフィン重合体の製造方法。
- [5] 前記二重結合を重合体主鎖末端に持つ重合体が、
- (1) エチレンに由来する構造単位が95～100モル%、 α -オレフィンに由来する構造単位が0～5モル%の範囲にあり、
 - (2) GPCで測定した重量平均分子量(M_w)が500以上2000以下であり、
 - (3) 分子量分布(M_w/M_n)が $1.1 \leq M_w/M_n \leq 2.5$ であり
 - (4) ビニル、ビニレン、またはビニリデン基を重合体主鎖末端に持ち、 $^1\text{H-NMR}$ または $^{13}\text{C-NMR}$ で測定したこれらの基の含有量が全片末端の95%以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の低分子量オレフィン重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F4/645 (2006.01) , C08F10/02 (2006.01)				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F4/60-4/70				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN) , REGISTRY (STN)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	JP 2004-523503 A (UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC) , 05 August, 2004 (05.08.04) , Claims; Par. No. [0025] & US 2002/077431 A1 & CA 2432655 A & WO 2002/049995 A1 & BR 2001016436 A	1-5		
A	JP 11-315109 A (Mitsui Chemicals, Inc.) , 16 November, 1999 (16.11.99) , Claims; Par. No. [0125] & US 6309997 B1 & US 2002/055600 A1 & US 2002/115557 A1 & EP 874005 A1 & CN 1199052 A & TW 420693 B & CA 2235905 A	1-5		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 04 January, 2006 (04.01.06)		Date of mailing of the international search report 17 January, 2006 (17.01.06)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021415

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1524836 A (Dalian University of Technology), 01 September, 2004 (01.09.04), Full descriptions (Family: none)	1-5
A	WO 2004/052980 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC), 24 June, 2004 (24.06.04), Example 3 & EP 1569996 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F4/645 (2006.01), C08F10/02 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-523503 A (ユニバーション・テクノロジー・エルエルシー) 2004.08.05, 特許請求の範囲, 【0025】 & US 2002/077431 A1 & CA 2432655 A & WO 2002/049995 A1 & BR 2001016436 A	1-5
A	JP 11-315109 A (三井化学株式会社) 1999.11.16, 特許請求の範囲, 【0125】 & US 6309997 B1 & US 2002/055600 A1 & US 2002/115557 A1 & EP 874005 A1 & CN 1199052 A & TW 420693 B & CA 2235905 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.01.2006

国際調査報告の発送日

17.01.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4 J

9640

小出 直也

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	CN 1524836 A (Dalian University of Technology) 2004.09.01, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2004/052980 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC) 2004.06.24, example 3 & EP 1569996 A1	1-5