

(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2005-298628

(P2005-298628A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 4/70
C07D 205/04
C08F 10/00
// C07F 15/04
C07F 15/06

F I

C08F 4/70
C07D 205/04
C08F 10/00 510
C07F 15/04
C07F 15/06

テーマコード (参考)

4H050
4J128

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-115250 (P2004-115250)
(22) 出願日 平成16年4月9日(2004.4.9)

(71) 出願人 000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目27番1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 吉川 栄二
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
住友化学工業株式会社内
(72) 発明者 花岡 秀典
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
住友化学工業株式会社内

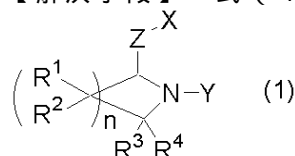
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合触媒成分及びオレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新規なオレフィン重合触媒を提供すること。

【解決手段】 式(1)



(式中、nは0から3の整数を表し、XはOR⁵又はNHR⁶を表し、Yは水素原子、R⁷C=O又はR⁸OC=Oを表し、ZはC=O又はCR⁹R¹⁰を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は同一又は相異なり、水素原子、置換されていてもよい炭素数1~10のアルキル基、置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基又は置換されていてもよい炭素数7~20のアラルキル基を表す。R¹、R²、R³及びR⁴、R⁹及びR¹⁰において隣接する基は、互いに結合して環を形成していてもよい。但し、ZがCR⁹R¹⁰のときR⁵は水素原子を表すことはない。)

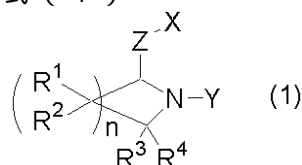
で示されるアザシクロアルカン化合物と、周期表第8-10族の遷移金属を含む2価又は3価の遷移金属化合物とを組合わせてなるオレフィン重合触媒成分。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)



(式中、 n は 0 から 3 の整数を表し、 X は OR^5 又は NHR^6 を表し、 Y は水素原子、 $R^7C=O$ 又は $R^8OC=O$ を表し、 Z は $C=O$ 又は CR^9R^{10} を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は同一又は相異なり、水素原子、置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基又は置換されていてもよい炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 、 R^9 及び R^{10} において隣接する基は、互いに結合して環を形成していてもよい。但し、 Z が CR^9R^{10} のとき R^5 は水素原子を表すことはない。)

10

で示されるアザシクロアルカン化合物と、

周期表第 8 - 10 族の遷移金属を含む 2 価又は 3 価の遷移金属化合物とを組合わせてなることを特徴とするオレフィン重合触媒成分。

【請求項 2】

式 (1) で示されるアザシクロアルカン化合物における Z が $C=O$ である請求項 1 に記載のオレフィン重合触媒成分。

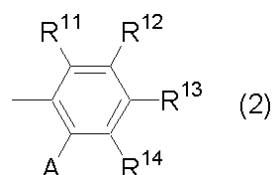
20

【請求項 3】

式 (1) で示されるアザシクロアルカン化合物における n が 1 である請求項 1 又は請求項 2 に記載のオレフィン重合触媒成分。

【請求項 4】

式 (1) で示されるアザシクロアルカン化合物における R^5 及び R^6 が式 (2)



30

(式中、 A はハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基、又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基で置換されていてもよいアミノ基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表す。隣接する R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は互いに結合して環を形成してもよい。) で示される o -置換フェニル基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オレフィン重合触媒成分。

40

【請求項 5】

式 (2) で示される o -置換フェニル基における A がヒドロキシ基である請求項 4 に記載のオレフィン重合触媒成分。

【請求項 6】

式 (1) で示されるアザシクロアルカン化合物と遷移金属化合物とのモル比が、1 : 0.3 ~ 1 : 3 の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のオレフィン重合触媒成分。

【請求項 7】

遷移金属化合物が 2 価のニッケル又は 3 価のコバルト化合物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のオレフィン重合触媒成分。

50

【請求項 8】

遷移金属化合物がアセチルアセトナート型アニオンを有するニッケル又はコバルト化合物である請求項 1～7 のいずれかに記載のオレフィン重合触媒成分。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれかに記載のオレフィン重合触媒成分に活性化共触媒を組み合わせてなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項 10】

活性化共触媒がアルミニウム化合物である請求項 9 に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項 11】

活性化共触媒が、アルミニウム化合物、及び / 又は遷移金属と対になってイオン対を形成する非アルミニウム化合物である請求項 9 に記載のオレフィン重合触媒。 10

【請求項 12】

遷移金属と対になってイオン対を形成する非アルミニウム化合物がホウ素化合物である請求項 11 に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項 13】

請求項 9～12 のいずれかに記載のオレフィン重合触媒を用いてオレフィンを重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な重合触媒成分、及びこれを用いたオレフィン重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

周期律表の第 10 族遷移金属化合物を用いた触媒は、オレフィン重合触媒として有用であることが知られており（例えば、非特許文献 1 参照）、例えば、ジイミンが配位したニッケル、パラジウム化合物を用いた触媒系（例えば、特許文献 1 参照）、モノイミン、アミン化合物を触媒成分とする触媒系（例えば、特許文献 2 参照）、ホスフィン化合物を触媒成分とする触媒系が知られている（例えば、特許文献 3、4 参照）。しかしながら、これら触媒は失活しやすく、大きな発熱を伴うオレフィン重合反応において重合活性面では必ずしも十分なものとはいえない。 30

【特許文献 1】WO 96 / 23010

【特許文献 2】WO 97 / 02298

【特許文献 3】特開平 9 - 255713 号公報

【特許文献 4】特開平 11 - 158214 号公報

【非特許文献 1】Chem. Rev. 2000, 110 巻, 1169-1203 頁 40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

このような状況下、第 10 族に代表される後周期遷移金属化合物を用いた、優れた活性を有するオレフィン重合用触媒の開発が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

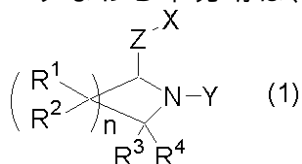
【0004】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、優れた活性を示す後周期金属触媒を見出し、本発明に至った。

【0005】

50

すなわち本発明は、下記式 (1)



(式中、 n は 0 から 3 の整数を表し、 X は OR^5 又は NHR^6 を表し、 Y は水素原子、 R^7 $\text{C}=\text{O}$ 又は R^8 $\text{OC}=\text{O}$ を表し、 Z は $\text{C}=\text{O}$ 又は CR^9R^{10} を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は同一又は相異なり、水素原子、置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基又は置換されていてもよい炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 、 R^9 及び R^{10} において隣接する基は、互いに結合して環を形成していてもよい。但し、 Z が CR^9R^{10} のとき R^5 は水素原子を表すことはない。)

10

で示されるアザシクロアルカン化合物と、

周期表第 8 - 10 族の遷移金属を含む 2 価又は 3 価の遷移金属化合物とを組合わせてなることを特徴とするオレフィン重合触媒成分及びこれを用いることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0006】

本発明の優れた活性を有する重合触媒成分によって、オレフィン重合体が有利に得られる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明を説明する。

式 (1) で示されるアザシクロアルカン化合物において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} における置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、及び、これらの基がハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基もしくは炭化水素で置換されたシリル基で置換された置換基が例示され、その具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、トリクロロメチル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、トリメチルシリルメチル基などが例示される。

30

【0008】

置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基のうち、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 $tert$ -ブチル基、アミル基等が好ましいものとして例示され、さらに好ましくはメチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。

40

【0009】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} における置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、ジフェニルメチル基、及び、これらの基が、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基もしくは炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基の具体例としては、例えば、(2 - メチルフェニル) メチル基、(3 - メチルフェニル) メチル基、(4 - メチルフェニル) メチル基、(2 , 3 - ジメチルフェニル) メチル基、(2 , 4 - ジメチルフェニル) メチル基、(2 ,

50

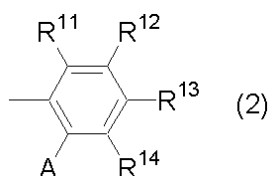
5 - ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6 - ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4 - ジメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4 - トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5 - トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6 - トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5 - トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6 - トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5 - テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6 - テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n - プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n - ブチルフェニル)メチル基、(sec - ブチルフェニル)メチル基、(tert - ブチルフェニル)メチル基、(n - ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n - ヘキシルフェニル)メチル基、(n - オクチルフェニル)メチル基、(n - デシルフェニル)メチル基、(n - ドデシルフェニル)メチル基、(フルオロフェニル)メチル基、(ジフルオロフェニル)メチル基、(ペンタフルオロフェニル)メチル基、(クロロフェニル)メチル基、(メトキシフェニル)メチル基、(フェノキシフェニル)メチル基、(ジメチルアミノフェニル)メチル基、(トリメチルシリルフェニル)メチル基などが例示され、置換されていてもよい炭素原子数7 ~ 20のアラルキル基の特に好ましいものとしてはベンジル基が挙げられる。

【0010】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} における置換されていてもよい炭素原子数6 ~ 20のアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等、及び、これらの基が、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、もしくは炭化水素で置換されていてもよいアミノ基が例示され、その具体例としては、2 - トリル基、3 - トリル基、4 - トリル基、2, 3 - キシリル基、2, 4 - キシリル基、2, 5 - キシリル基、2, 6 - キシリル基、3, 4 - キシリル基、3, 5 - キシリル基、2, 3, 4 - トリメチルフェニル基、2, 3, 5 - トリメチルフェニル基、2, 3, 6 - トリメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、3, 4, 5 - トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5 - テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6 - テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n - プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n - ブチルフェニル基、sec - ブチルフェニル基、tert - ブチルフェニル基、n - ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n - ヘキシルフェニル基、n - オクチルフェニル基、n - デシルフェニル基、n - ドデシルフェニル基、n - テトラデシルフェニル基、2 - フルオロフェニル基、3 - フルオロフェニル基、4 - フルオロフェニル基、3, 5 - ジフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4 - クロロフェニル基、2 - ヒドロキシフェニル基、2 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェニル基、2 - ヒドロキシ - 6 - tert - ブチルフェニル基、2 - ヒドロキシ - 4 - クロロ - 6 - tert - ブチルフェニル基、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 6 - tert - ブチルフェニル基、2 - ヒドロキシナフチル基、2 - メトキシフェニル基、3 - メトキシフェニル基、4 - メトキシフェニル基、4 - フェノキシフェニル基、4 - ジメチルアミノフェニル基、2 - アミノフェニル基、2 - ジメチルアミノフェニル基などが例示され、置換されていてもよい炭素原子数6 ~ 20のアリール基の好ましいものとしては、フェニル基、2 - ヒドロキシフェニル基、2 - アミノフェニル基等が挙げられる。

【0011】

式(1)で示されるアザシクロアルカン化合物における R^5 及び R^6 が、置換されていてもよい炭素数6 ~ 20のアリール基を示す場合、例えば、下記式(2)で示される基が挙げられる。



(式中、Aはハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、又は炭素数1～20の炭化水素基で置換されていてもよいアミノ基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基を表す。隣接する R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は互いに結合して環を形成してもよい。)で示されるo-置換フェニル基。

10

【0012】

式(2)で示されるo-置換フェニル基のAにおける炭素原子数1～6のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基などが例示される。炭素原子数1～6のアルコキシ基の好ましいものとしては、メトキシ基が挙げられる。

【0013】

Aにおける炭素原子数6～10のアリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、ナフトキシ基などが例示される。

20

【0014】

Aにおける炭素原子数1～20の炭化水素で置換されていてもよいアミノ基とはアミノ基、メチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、ジ-sec-ブチルアミノ基、ジ-tert-ブチルアミノ基、ジ-イソブチルアミノ基、tert-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-n-ヘキシルアミノ基、ジ-n-オクチルアミノ基、ジ-n-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられ、好ましくはアミノ基、ジメチルアミノ基等が挙げられる。

【0015】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 、 R^9 及び R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} に於いて隣接する基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

30

【0016】

式(1)で示されるアザシクロアルカン化合物の具体例としては、アジリジンカルボン酸、アジリジンカルボキサミド、N,N-ジメチルアジリジンカルボキサミド、N-フェニルアジリジンカルボキサミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)アジリジンカルボキサミド、N-(2-メトキシフェニル)アジリジンカルボキサミド、N-(2-アミノフェニル)アジリジンカルボキサミド、N-(2-ジメチルアミノフェニル)アジリジンカルボキサミド、1-アセチルアジリジンカルボン酸、1-アセチルアジリジンカルボキサミド、1-アセチル-N,N-ジメチルアジリジンカルボキサミド、1-アセチル-N-フェニルアジリジンカルボキサミド、1-アセチル-N-(2-ヒドロキシフェニル)アジリジンカルボキサミド、1-アセチル-N-(2-メトキシフェニル)アジリジンカルボキサミド、1-アセチル-N-(2-アミノフェニル)アジリジンカルボキサミド、1-アセチル-N-(2-ジメチルアミノフェニル)アジリジンカルボキサミド、1-tert-ブトキシカルボニルオキシアジリジンカルボン酸、1-tert-ブトキシカルボニルオキシアジリジンカルボキサミド、1-tert-ブトキシカルボニルオキシ-N,N-ジメチルアジリジンカルボキサミド、1-tert-ブトキシカルボニルオキシ-N-フェニルアジリジンカルボキサミド、1-tert-ブトキシカルボニルオキシ-N-(2-ヒドロキシフェニル)アジリジンカルボキサミド、1-tert-ブトキシカルボニルオキシ-N-(2-メトキシフェニル)アジリジンカルボキサミド、1-tert-ブト

40

50

10

20

30

40

50

アセチジンメタンアミン、N,N-ジメチル-2-アセチジンメタンアミン、N-フェニル-2-アセチジンメタンアミン、N-(2-ヒドロキシフェニル)-2-アセチジンメタンアミン、N-(2-メトキシフェニル)-2-アセチジンメタンアミン、N-(2-アミノフェニル)-2-アセチジンメタンアミン、N-(2-ジメチルアミノフェニル)-2-アセチジンメタンアミン、1-アセチル-2-アセチジンカルボン酸、1-アセチ

ル - 2 - アセチジンカルボキサミド、1 - アセチル - N , N - ジメチル - 2 - アセチジン
 メタンアミン、1 - アセチル - N - フェニル - 2 - アセチジンメタンアミン、1 - アセチ
 ル - N - (2 - ヒドロキシフェニル) - 2 - アセチジンメタンアミン、1 - アセチル - N
 - (2 - メトキシフェニル) - 2 - アセチジンメタンアミン、1 - アセチル - N - (2 -
 アミノフェニル) - 2 - アセチジンメタンアミン、1 - アセチル - N - (2 - ジメチルア
 ミノフェニル) - 2 - アセチジンメタンアミン、1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ
 シ - 2 - アセチジンカルボン酸、1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ - 2 - アセチ
 ジンカルボキサミド、1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ - N , N - ジメチル - 2
 - アセチジンメタンアミン、1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ - N - フェニル -
 2 - アセチジンメタンアミン、1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ - N - (2 - ヒ
 ドロキシフェニル) - 2 - アセチジンメタンアミン、1 - tert - ブトキシカルボニル
 オキシ - N - (2 - メトキシフェニル) - 2 - アセチジンメタンアミン、1 - tert -
 ブトキシカルボニルオキシ - N - (2 - アミノフェニル) - 2 - アセチジンメタンアミン
 、1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ - N - (2 - ジメチルアミノフェニル) - 2
 - アセチジンメタンアミン、

10

【 0 0 2 0 】

ピロリジンカルボン酸、ピロリジンカルボキサミド、N , N - ジメチル - 2 - ピロリジン
 カルボキサミド、N - フェニル - 2 - ピロリジンカルボキサミド、N - (2 - ヒドロキシ
 フェニル) - 2 - ピロリジンカルボキサミド、N - (2 - メトキシフェニル) - 2 - ピロ
 リジンカルボキサミド、N - (2 - アミノフェニル) - 2 - ピロリジンカルボキサミド、
 N - (2 - ジメチルアミノフェニル) - 2 - ピロリジンカルボキサミド、1 - アセチル -
 2 - ピロリジンカルボン酸、1 - アセチル - 2 - ピロリジンカルボキサミド、1 - アセチ
 ル - N , N - ジメチル - 2 - ピロリジンカルボキサミド、1 - アセチル - N - フェニル -
 2 - ピロリジンカルボキサミド、1 - アセチル - N - (2 - ヒドロキシフェニル) - 2 -
 ピロリジンカルボキサミド、1 - アセチル - N - (2 - メトキシフェニル) - 2 - ピロリ
 ジンカルボキサミド、1 - アセチル - N - (2 - アミノフェニル) - 2 - ピロリジンカル
 ボキサミド、1 - アセチル - N - (2 - ジメチルアミノフェニル) - 2 - ピロリジンカル
 ボキサミド、1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ - 2 - ピロリジンカルボン酸、1
 - tert - ブトキシカルボニルオキシ - 2 - ピロリジンアルボキサミド、1 - tert
 - ブトキシカルボニルオキシ - N , N - ジメチル - 2 - ピロリジンカルボキサミド、1 -
 tert - ブトキシカルボニルオキシ - N - フェニル - 2 - ピロリジンカルボキサミド、
 1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ - N - (2 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ピロ
 リジンカルボキサミド、1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ - N - (2 - メトキシ
 フェニル) - 2 - ピロリジンカルボキサミド、1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ
 - N - (2 - アミノフェニル) - 2 - ピロリジンカルボキサミド、1 - tert - ブトキ
 シカルボニルオキシ - N - (2 - ジメチルアミノフェニル) - 2 - ピロリジンカルボキサ
 ミド、

20

30

【 0 0 2 1 】

ピロリジンメタンアミン、N , N - ジメチル - 2 - ピロリジンメタンアミン、N - フェニ
 ル - 2 - ピロリジンメタンアミン、N - (2 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ピロリジンメ
 タンアミン、N - (2 - メトキシフェニル) - 2 - ピロリジンメタンアミン、N - (2 -
 アミノフェニル) - 2 - ピロリジンメタンアミン、N - (2 - ジメチルアミノフェニル)
 - 2 - ピロリジンメタンアミン、1 - アセチル - 2 - ピロリジンカルボン酸、1 - アセチ
 ル - 2 - ピロリジンカルボキサミド、1 - アセチル - N , N - ジメチル - 2 - ピロリジン
 メタンアミン、1 - アセチル - N - フェニル - 2 - ピロリジンメタンアミン、1 - アセチ
 ル - N - (2 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ピロリジンメタンアミン、1 - アセチル - N
 - (2 - メトキシフェニル) - 2 - ピロリジンメタンアミン、1 - アセチル - N - (2 -
 アミノフェニル) - 2 - ピロリジンメタンアミン、1 - アセチル - N - (2 - ジメチルア
 ミノフェニル) - 2 - ピロリジンメタンアミン、1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ
 シ - 2 - ピロリジンカルボン酸、1 - tert - ブトキシカルボニルオキシ - 2 - ピロリ

40

50

10

20

30

40

50

- ピペリジンメタンアミン等が例示される。これらの化合物には光学異性体が存在するが、S 体、R 体、ラセミ体のいずれでもよい。

【0024】

周期表第 8 - 10 族の遷移金属を含む遷移金属化合物における遷移金属としては、例えば、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金が挙げられ、好ましくは、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウムであり、さらに好ましくはニッケル、コバルトであり最も好ましくはニッケルである。

【0025】

遷移金属化合物はアニオン性の配位子を有していてもよく、かかるアニオン性配位子としては、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アミノ基、アシルオキシ基、スルホニオキシ基、1, 3 - ジケトナート基等が挙げられ、具体的には、塩素、臭素、ヨウ素、メチル基、エチル基、フェニル基、2 - トリル基、3 - トリル基、4 - トリル基、ベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、エチレンジオキシ基、フェノキシ基、2 - メチルフェノキシ基、3 - メチルフェノキシ基、4 - メチルフェノキシ基、1, 2 - フェレンジオキシ基、1, 1' - ビナフチル - 2, 2' - ジオキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基、2 - トルエンスルホニルオキシ基、3 - トルエンスルホニルオキシ基、4 - トルエンスルホニルオキシ基、アセチルアセトナート基、1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロパンジオナート基、3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオナート基が例示され、好ましくは、塩素、臭素、アセチルアセトナート基、3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオナート基であって、さらに好ましくはアセチルアセトナート基である。

【0026】

遷移金属化合物はまた、中性配位子を有していてもよい。

【0027】

かかる中性配位子としては、例えば、エーテル、スルフィド、アミン、ホスフィン、オレフィン、ニトリルなどの中性官能基を有する分子が挙げられ、また、分子内に複数箇所の配位官能基を有していてもよく、具体的には、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル tert - ブチルエーテル、フラン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメトキシエタン、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、メチル tert - ブチルスルフィド、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、エチレンジチオール、ジメチルスルフィド、エチレンジチオール、ジエチルスルフィド、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ピリジン、2, 2' - ビピリジン、エチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ - tert - ブチルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ビナフチル、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、オクテン、オクタジエン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ベンゾニトリル、アセトニトリル等が挙げられる。

【0028】

かかる遷移金属化合物の具体例としては、二塩化鉄、三塩化鉄、ジメシチル鉄、鉄(II) アセチルアセトナート、鉄(III) アセチルアセトナート、ビス(トリフルオロアセトキシ)鉄、トリス(トリフルオロアセトキシ)鉄

【0029】

二塩化ルテニウム、三塩化ルテニウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム ジヒドリド、ルテニウム(III) アセチルアセトナート

【0030】

二塩化コバルト、ジメシチルコバルト、トリメシチルコバルト、コバルト(II) アセ

10

20

30

40

50

チルアセトナート、コバルト (I I I) アセチルアセトナート、ビス (トリフルオロアセトキシ) コバルト、トリス (トリフルオロアセトキシ) コバルト

ビス (トリス [トリメチルシリル] メチル) コバルト、トリス (トリフェニルホスフィン) コバルト メチル

【 0 0 3 1 】

ニッケル (I I) アセチルアセトナート、アリルニッケルクロライド、ビス (トリフェニルホスフィン) フェニルニッケルクロライド、ビス (トリメチルシリルメチル) ニッケル ジピリジン、ジメチルニッケル テトラメチルエチレンジアミン、ジブロモニッケル ジメトキシエタン、ビス (トリフルオロアセトキシ) ニッケル

【 0 0 3 2 】

パラジウム (I I) アセチルアセトナート、(シクロオクタジエン) メチルパラジウム クロライド、(シクロオクテン) メチルパラジウム クロライド、(シクロオクタジエン) メチルパラジウム トリフラート、アリルパラジウム クロライド、ジメチルパラジウム テトラメチルエチレンジアミン

【 0 0 3 3 】

ビス (エチレンジアミン) 白金 (I I) クロライド、シクロオクタジエン白金 (I I) ブロマイド、シクロオクタジエン白金 (I I) クロマイド、ビス (ベンゾニトリル) 白金 (I I) クロライド、ビス (ピリジン) 白金 (I I) クロライド、ビス (トリフェニルホスフィン) 白金 (I I) クロライド等が例示され、好ましくはニッケル (I I) 又はコバルト (I I I) 化合物、さらに好ましくはニッケル (I I) アセチルアセトナート又はコバルト (I I I) アセチルアセトナートである。

【 0 0 3 4 】

本発明で用いられる重合触媒成分は式 (1) で示されるアザシクロアルカン化合物と第 8 ~ 1 0 族の遷移金属を含む遷移金属化合物とを組合わせてなるものであるが、通常は、両者を混合することにより調製される。

【 0 0 3 5 】

式 (1) で示されるアザシクロアルカン化合物と遷移金属化合物とのモル比は特に限定されないが、1 : 0 . 1 から 1 : 1 0 の範囲が好ましく、さらに好ましくは 1 : 0 . 3 から 1 : 3 の範囲である。

【 0 0 3 6 】

重合触媒成分の調製は、通常、溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1 , 4 - ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは 2 種以上を混合して用いられ、溶媒の使用量は特に限定されない。

【 0 0 3 7 】

得られた反応混合物を、濃縮して固形物を析出させ、場合によっては再結晶精製するなどの手法により、重合触媒成分を取り出すことができるが、取り出すことなく重合に用いることもできる。

【 0 0 3 8 】

かくして調製される重合触媒成分は、活性化共触媒と反応させることにより、重合に用いることができ、活性化共触媒としては、亜鉛化合物、アルミ化合物、ホウ素化合物など通常用いられる化合物が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

好ましい活性化共触媒としては、アルミニウム化合物、遷移金属と対になってイオン対を形成する非アルミニウム化合物を挙げることができ、単独あるいは組み合わせた化合物と

10

20

30

40

50

重合触媒成分とを反応させることにより、重合に用いることができる。

【0040】

重合触媒成分、アルミニウム化合物、遷移金属と対になってイオン対を形成する非アルミニウム化合物を、重合時に任意の順序で仕込み、使用することができるが、任意の化合物の組合せを予め接触させて得られた反応物を用いることもできる。

【0041】

本発明において用いられるアルミニウム化合物としては、公知の有機アルミニウム化合物、例えば、次式(A1)、(A2)、(A3)で示される化合物、及びアルミネート化合物が挙げられ、単独、あるいは二種以上を組み合わせで使用することができる。

(A1): 式 $E1_a Al(Z)_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物、

10

(A2): 式 $\{ - Al(E2) - O - \}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン、

(A3): 式 $E3 \{ - Al(E3) - O - \}_c Al(E3)_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(式中、E1 ~ E3 は同一又は相異なり、炭素原子数1 ~ 8の炭化水素基であり、Zは同一又は相異なり、水素原子又はハロゲン原子を表し、aは1、2又は3で、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)

【0042】

式 $E1_a Al(Z)_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物(A1)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。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが挙げられる。

20

30

【0043】

式 $\{ - Al(E2) - O - \}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン(A2)又は、式 $E3 \{ - Al(E3) - O - \}_c Al(E3)_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン(A3)における、E2、E3の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。bは2以上の整数であり、cは1以上の整数である。好ましくは、E2又はE3はメチル基、イソブチル基であり、bは2 ~ 40、cは1 ~ 40である。これらの具体例としてはメチルアルミノキサン(MAO)、修飾メチルアルミノキサン(MMAO)、ブチルアルミノキサン(BAO)などが挙げられる。

40

【0044】

上記のアルミノキサンは市販品又は各種の方法による調製で入手することができる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて造ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を適当な有機溶剤(ベンゼン、脂肪族炭化水素など)に溶かした溶液を水と接触させて造る。また、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を結晶水を含んでいる金属塩(例えば、硫酸銅水和物など)に接触させて造る方法が例示できる。

【0045】

本発明で用いることのできるアルミネート化合物としては、例えば、トリフェニルカルベ

50

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 トリス(2, 2', 2'' - ノナフルオロビフェニル)フルオロアルミネート、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ノキシ)アルミネート等が挙げられる。

【0046】

遷移金属と対になってイオン対を形成する非アルミニウム化合物としては、嵩高く、及び/又は電気吸引性の置換基を有し、遷移金属と対になってアニオン性を帯びる原子を有する化合物が挙げられ、かかる原子としてはホウ素原子を挙げることができ、例えば次式(B1)、(B2)、(B3)で示される化合物を挙げることができ、単独、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。

10

(B1) 式 B Q1 Q2 Q3 で表されるホウ素化合物、

(B2) 式 Z+ (B Q1 Q2 Q3 Q4) - で表されるホウ素化合物、

(B3) 式 (L - H) + (B Q1 Q2 Q3 Q4) - で表されるホウ素化合物

【0047】

式 B Q1 Q2 Q3 で表されるホウ素化合物(B1)において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、Q1 ~ Q3はハロゲン原子、炭素数1 ~ 20個の炭化水素基、炭素数1 ~ 20個のハロゲン化炭化水素基、炭素数1 ~ 20個の炭化水素で置換されたシリル基、炭素数1 ~ 20個のアルコキシ基又は炭素数1 ~ 20個の炭化水素で2置換されたアミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。好ましいQ1 ~ Q3はハロゲン原子、炭素数1 ~ 20個の炭化水素基、炭素数1 ~ 20個のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

20

【0048】

(B1)の具体例としては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(3, 4, 5 - トリフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 4 - トリフルオロフェニル)ボラン、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボラン等が挙げられるが、好ましくは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが挙げられる。

【0049】

式 Z+ (B Q1 Q2 Q3 Q4) - で表されるホウ素化合物(B2)において、Z+は無機又は有機のカチオンであり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、Q1 ~ Q4は上記の(B1)におけるQ1 ~ Q3と同様のものが挙げられる。

30

【0050】

式 Z+ (B Q1 Q2 Q3 Q4) - で表される化合物の具体例としては、無機のカチオンであるZ+には、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンであるZ+には、トリフェニルメチルカチオンなどが挙げられる。(B Q1 Q2 Q3 Q4) - には、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 4, 5 - トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 2, 4 - トリフルオロフェニル)ボレート、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。

40

【0051】

これらの具体的な組み合わせとしては、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、1, 1' - ジメチル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、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどを挙げることができるが、好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

【0052】

50

また、式 $(L-H)^+ (BQ_1Q_2Q_3Q_4)^-$ で表されるホウ素化合物 (B3) においては、L は中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q_1 \sim Q_4$ は上記の (B1) における $Q_1 \sim Q_3$ と同様のものが挙げられる。

【0053】

式 $(L-H)^+ (BQ_1Q_2Q_3Q_4)^-$ で表される化合物の具体例としては、ブレンステッド酸である $(L-H)^+$ には、トリアルキル置換アンモニウム、N, N - ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、 $(BQ_1Q_2Q_3Q_4)^-$ には、前記と同様のものが挙げられる。

【0054】

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチ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、トリ(ノルマルブチル)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(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル)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 - ジエ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 - 2, 4, 6 - ペンタ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(3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジイソ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、トリフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができるが、好ましくは、トリ(ノルマルブチル)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、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)ボレート等が挙げられる。

【0055】

本発明において用いられるホウ素化合物には、架橋基を介して分子内に 2 原子以上のホウ素原子を含むホウ素化合物も同様に含まれる。架橋基としては置換されていてもよいフェニレン基やイミダゾールなどの複素環を挙げることができ、具体例としては、ビス(トリフェニルカルベニウム) [2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニレン - 1, 4 - ビス[トリ(ペンタフルオロフェニル)ボレート]]、リチウム イミダゾール - ビス(トリ(ペンタフルオロフェニル)ボラン)付加体、トリエチルアンモニウム イミダゾール - ビス(トリ(ペンタフルオロフェニル)ボラン)付加体などが挙げられる。

【0056】

各触媒成分の使用量は、化合物(A) [前記(A1) - (A3)を総称して(A)とする] / 前記重合触媒成分中の遷移金属とのモル比が 0.1 ~ 10000 で、好ましくは 5 ~ 2000、化合物(B) / 重合触媒成分中の遷移金属のモル比が 0.01 ~ 100 で、好ましくは 0.5 ~ 10 の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

各触媒成分を溶液状態で使う場合の濃度については、重合触媒成分中の遷移金属が、0.0001 ~ 5 ミリモル / リットルで、好ましくは、0.001 ~ 1 ミリモル / リットル、化合物(A)が、A1 原子換算で、0.01 ~ 500 ミリモル / リットルで、好ましくは、0.1 ~ 100 ミリモル / リットル、化合物(B)は、0.0001 ~ 5 ミリモル / リットルで、好ましくは、0.001 ~ 1 ミリモル / リットルの範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

【0057】

本発明において、重合に使用するモノマーは、炭素原子数 2 ~ 20 個からなるオレフィン、ジオレフィン等のいずれをも用いることができ、同時に 2 種類以上のモノマーを用いることもできる。かかるモノマーを以下に例示するが、本発明は下記化合物に限定されるものではない。かかるオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、

10

20

30

40

50

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 - 1、5 - メチル - 2 - ペンテン - 1、ビニルシクロヘキセン等が例示される。ジオレフィン化合物としては、炭化水素化合物の共役ジエン、非共役ジエンが挙げられ、かかる化合物の具体例としては、非共役ジエン化合物の具体例として、1, 5 - ヘキサジエン、1, 4 - ヘキサジエン、1, 4 - ペンタジエン、1, 7 - オクタジエン、1, 8 - ノナジエン、1, 9 - デカジエン、4 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、7 - メチル - 1, 6 - オクタジエン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、5 - メチル - 2 - ノルボルネン、ノルボルナジエン、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン、1, 5 - シクロオクタジエン、5, 8 - エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン等が例示され、共役ジエン化合物の具体例として、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、1, 3 - ヘキサジエン、1, 3 - オクタジエン、1, 3 - シクロオクタジエン、1, 3 - シクロヘキサジエン等を例示することができる。

10

共重合体を構成するモノマーの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンとブテン - 1、エチレンとヘキセン - 1、プロピレンとブテン - 1等、及びそれらにさらに5 - エチリデン - 2 - ノルボルネンを使用する組み合わせ等が例示されるが、本発明は、上記化合物に限定されるものではない。

【0058】

本発明では、モノマーとして芳香族ビニル化合物も用いることができる。芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、o, p - ジメチルスチレン、o - エチルスチレン、m - エチルスチレン、p - エチルスチレン、o - クロロスチレン、p - クロロスチレン、o - メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

20

【0059】

重合方法も、特に限定されるものではないが、例えば、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、又はスラリー重合、ガス状のモノマー中での気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。

【0060】

重合温度は、- 50 ~ 200 の範囲をとり得るが、特に、- 20 ~ 100 程度の範囲が好ましく、重合圧力は、常圧 ~ 6 MPa (60 kg / cm² G) が好ましい。重合時間は、一般的に、目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜選定されるが、1 分間 ~ 20 時間の範囲をとることができる。また、本発明は共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。

30

【実施例】

【0061】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、実施例におけるポリマーの性質は、下記の方法により測定した。

40

【0062】

[分子量及び分子量分布]

Rapid GPC (Symyx 社製) を用いて以下の条件により測定した。

送液装置 : (LC ポンプ) Gilson 社製

Model 305 (ポンプヘッド 25 . SC)

カラム : Polymer Laboratories (PL) 社製

PL Gel Mixed - B 10 μ m

7.5mm \times 300mm

移動相 : o - ジクロロベンゼン

溶解溶媒 : 1,2,4 - トリクロロベンゼン

50

流量 : 2 ml / 分

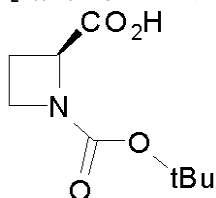
カラム温度 : 160

検量線 : PL社標準品 ポリスチレン(P S) 8試料
(標準P S分子量) 5,000、10,050、28,500、65,500
185,400、483,000、1,013,000、3,390,000

【0063】

[実施例1]

[配位子1を用いた重合]



10

配位子1 : (1-tert-ブトキシカルボニルアセチジンカルボン酸)の0.02Mトルエン溶液、トリス(アセチルアセトナート)コバルト(III)0.02Mトルエン溶液を0.3mlずつバイアル瓶にサンプリングし、室温で2分間混合させた。

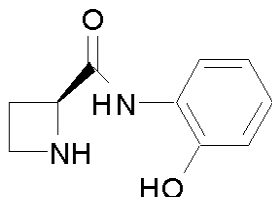
オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mlを仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、トリイソブチルアルミニウム(40μmol)、トリスペンタフルオロフェニルボラン(9μmol)及び上記に記載の重合触媒成分溶液(コバルト濃度0.01M、3μmol)を加え、2分間重合した。重合の結果、分子量(Mw)=800、分子量分布(Mw/Mn)=1.8のポリマーをコバルト1mol当たり、1時間当たり、 4.1×10^5 g製造した。

20

【0064】

[実施例2]

[配位子2を用いた重合]



30

配位子2 : (N-(2-ヒドロキシフェニル)アセチジンカルボキサミド)の0.02Mトルエン溶液、ビス(アセチルアセトナート)ニッケル(II)0.02Mトルエン溶液を0.3mlずつバイアル瓶にサンプリングし、室温で2分間混合させた。

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mlを仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO(0.25M、100μmol)、上記に記載の重合触媒成分溶液(ニッケル濃度0.01M、3μmol)を加え、1分間重合した。重合の結果、分子量(Mw)=31,800、分子量分布(Mw/Mn)=18.3のポリマーをニッケル1mol当たり、1時間当たり、 7.2×10^6 g製造した。

40

【0065】

[実施例3]

配位子2 : (N-(2-ヒドロキシフェニル)アセチジンカルボキサミド)の0.02Mトルエン溶液、ビス(アセチルアセトナート)ニッケル(II)0.02Mトルエン溶液を0.3mlずつバイアル瓶にサンプリングし、室温で2分間混合させた。

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mlを仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、トリイソブチルアルミニウム(40μmol)、トリスペンタフルオロフェニルボラン(9μmol)及び上記に記載の重合触媒成分溶液(ニッケル濃度0.01M、3μmol)を加え、90分間重合した。

50

重合の結果、分子量 (M_w) = 2,000、分子量分布 (M_w / M_n) = 2.5 のポリマーをニッケル 1 mol 当たり、1時間当たり、 7.9×10^3 g 製造した。

【0066】

[実施例4]

配位子 2 (N-(2-ヒドロキシフェニル)アセチジンカルボキサミド) の 0.02 M トルエン溶液、トリス(アセチルアセトナート)コバルト(III) 0.02 M トルエン溶液を 0.3 ml ずつバイアル瓶にサンプリングし、室温で 2 分間混合させた。

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 ml を仕込み、40 で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、トリイソブチルアルミニウム ($40 \mu\text{mol}$)、トリスペンタフルオロフェニルボラン ($9 \mu\text{mol}$) 及び上記に記載の重合触媒成分溶液(コバルト濃度 0.01 M、 $3 \mu\text{mol}$)を加え、1.5 分間重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 800、分子量分布 (M_w / M_n) = 1.8 のポリマーをコバルト 1 mol 当たり、1時間当たり、 8.3×10^5 g 製造した。

フロントページの続き

(72)発明者 日野 高広

大阪市此花区春日出中3丁目1番9号 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4H050 AA03 AB40 WB13 WB14 WB21

4J128 AA01 AB00 AC45 AC46 AC47 AC48 AF00 AF01 BA01B BB01B
BC09B BC12B BC14B BC15B BC16B BC17B BC25B DA01 EA01 EB02
EB04 EB05 EB07 EB08 EB12 EB13 EB14 EB16 EB17 EB18
EB21 EC01 EC02 EC04 FA02 FA04 FA09 GA01 GA06 GB01