

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3761632号
(P3761632)

(45) 発行日 平成18年3月29日(2006.3.29)

(24) 登録日 平成18年1月20日(2006.1.20)

(51) Int.Cl. F I
CO8F 4/646 (2006.01) CO8F 4/646
CO8F 12/06 (2006.01) CO8F 12/06

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-171465	(73) 特許権者	592174844
(22) 出願日	平成8年7月1日(1996.7.1)		エニケム ソシエタ ペル アチオニ
(65) 公開番号	特開平9-221511		イタリー国ミラノ、サン、ドナート、ミラ
(43) 公開日	平成9年8月26日(1997.8.26)		ネーゼ、ピア、マリターノ、26
審査請求日	平成15年3月31日(2003.3.31)	(74) 代理人	100064285
(31) 優先権主張番号	M195A001399		弁理士 佐藤 一雄
(32) 優先日	平成7年6月30日(1995.6.30)	(74) 代理人	100067079
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)		弁理士 小野寺 捷洋
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(72) 発明者	ニコレッタ、カルディ
			イタリー国ノバラ、ピア、レ、ジ、チェサ
			レ、62

最終頁に続く

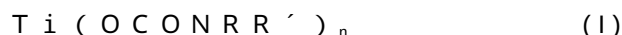
(54) 【発明の名称】 主としてシンジオタクチック構造の結晶性ビニル芳香族重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主としてシンジオタクチック構造の結晶性ビニル芳香族重合体の製造方法であって、ビニル芳香族モノマーを、単独で、または少なくとも1種の他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマーと混合して、

a) 式(I)



(式中、RおよびR'は、同一であるか、または異なるものであって、C₁ ~ C₁₂脂肪族基またはC₆ ~ C₂₀芳香族基を表し、nは3または4の整数である)

を有するチタンの錯体、および

b) アルミノキサンおよび式(II)



(式中、X₁、X₂およびX₃は、同一であるか、または異なるものであって、C₁ ~ C₂₀過フッ化炭化水素基を表す)

を有するホウ素の化合物またはその塩の1種から選択された共触媒

を必須成分として含んでなる触媒系の存在下で重合させることを特徴とする方法。

【請求項2】

ビニル芳香族モノマーとチタンのモル比が1,000 ~ 100,000である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

共触媒が、アルミニウム / チタンのモル比が 50 ~ 2000 になるか、またはホウ素 / チタンの比が 0.5 ~ 5 になる様な量で使用される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

触媒系が、アルキル基が 1 ~ 6 個の炭素原子を含むアルキルアルミニウムを更に含んでなる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

アルキルアルミニウム / チタンのモル比が 0 ~ 1,000 である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

重合反応が塊状または溶液中で行なわれる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法 10

【請求項 7】

溶剤が、溶剤 / モノマーの体積比が 0 ~ 100 になる様な量で使用される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

重合が 0 ~ 110 の温度で行なわれる、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、主としてシンジオタクチック構造の結晶性ビニル芳香族重合体の製造方法に関する。 20

より詳しくは、本発明は重合体鎖が基本的にシンジオタクチック配列を有する結晶性ポリスチレンの製造方法に関する。

ポリスチレンは、スチレンのラジカル重合により得られる熱可塑性重合体であり、成形製品、フィルム、電気材料、包装材料、等に使用される。ポリスチレンは無定形のアタクチック重合体であり、優れた絶縁特性および妥当な耐熱性を有する。しかし、多くの用途で、耐熱性および耐溶剤性が高く、アタクチックポリスチレンには無い特性を有する結晶性材料を使用するのが好ましい。

ヨーロッパ特許第 210,615 号は、シンジオタクチック重合体を与える様にフェニル置換基が配列した、高度の立体規則性を特徴とする構造を有するポリスチレンを開示している。この材料は、結晶性であり、したがって変換後は延伸工程にかけることができ、有機溶剤にほとんど完全に不溶性であり、260 ~ 280 の融点を有し、縮合熱可塑性重合体（ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、等）の耐熱性と同等の、またはそれより高い耐熱性を有するので、上記の不都合な点が無い。 30

【0002】

シンジオタクチックポリスチレンは、文献、例えばヨーロッパ特許 EP 272,584 号または米国特許第 4,978,730 号、に記載されている様に、メチルアルミノキサン（反復単位 - AlCH₃O - を含む環状、直鎖または籠状オリゴマーを含むことができる混合物）により代表される共触媒の存在下で、Ti、Zr、V および Ni の化合物の触媒作用を受ける重合により、またはヨーロッパ特許出願第 421,659 号に記載されている様に、フッ素化された基を含むホウ素の誘導体により製造することができる。 40

文献中に示されているシンジオタクチックポリスチレン合成用触媒の例は、チタンのハロゲン化物（塩化物、臭化物、等）、チタンのアルコラート（メトキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、等）、チタンのカルボン酸塩、メタロセン（チタンシクロペンタジエニル三塩化物、チタンシクロペンタジエニル二塩化物、チタンペンタメチルシクロペンタジエニル三塩化物、チタンシクロペンタジエニルアルコキシド、チタンシクロペンタジエニルアルキル、チタンペンタメチルシクロペンタジエニルアルキル、チタンジシクロペンタジエニル二塩化物、チタンジシクロペンタジエニルアルコキシド、等）、アルキルチタン（テトラベンジルチタン、テトラメチルチタン、テトラエチルチタン、等）および対応するジルコニウムの化合物である。

【0003】

ここで本発明者は、これまで一度も文献中に記載されていない新規な触媒系を使用し、主としてシンジオタクチック構造の結晶性ビニル芳香族重合体、特に結晶性ポリスチレン、を合成できることを見出した。また本発明の触媒は、従来の触媒で得られる重合体よりも高い立体規則性を有し、分子量がはるかに高い重合体を与える特性も有している。例えば、立体規則性の程度が99.5%を超え、重量平均分子量M_wが300,000を超え、一般的に300,000~500,000であるポリスチレンを得ることができる。そこで本発明は、主としてシンジオタクチック構造の結晶性ビニル芳香族重合体の製造方法であって、ビニル芳香族モノマーを、単独で、または少なくとも1種の他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマーと混合して、

a) 式(I)



(式中、RおよびR'は、同一であるか、または異なるものであって、C₁~C₁₂脂肪族基またはC₆~C₁₂芳香族基を表し、nは3または4の整数である)を有するチタンの錯体、および

b) アルミノキサンおよび式(II)



(式中、X₁、X₂およびX₃は、同一であるか、または異なるものであって、C₁~C₂₀過フッ化炭化水素基を表す)

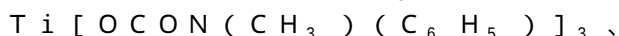
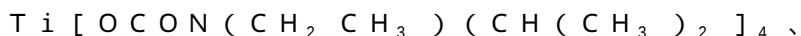
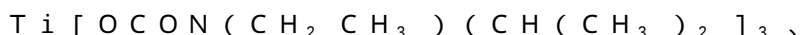
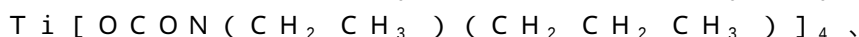
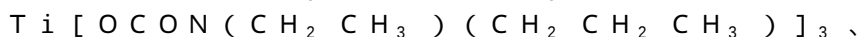
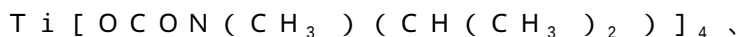
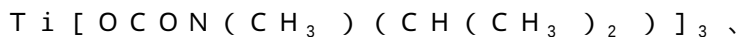
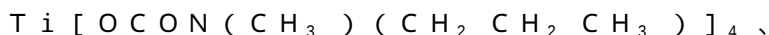
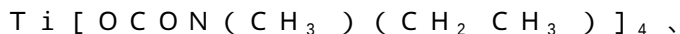
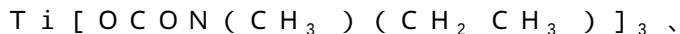
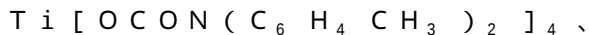
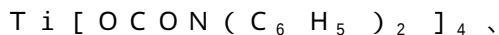
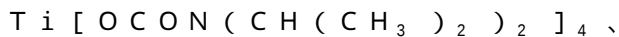
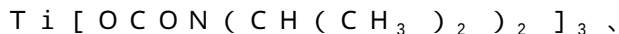
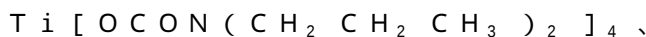
を有するホウ素の化合物またはその塩の1種から選択された共触媒

を必須成分として含んでなる触媒系の存在下で重合させることを含んでなる方法に関する。

【0004】

一般式(I)を有するチタン触媒は、“Chemische Berichte”120, 955(1987)または“Journal of Chemical Society: Dalton Transactions”, 693(1991)に記載されている公知の物質である。これらの物質は、四塩化チタンまたは三塩化チタンを二酸化炭素および脂肪族または芳香族ジアミンと反応させることにより製造することができる。

本発明に特に好適な、一般式(I)を有するチタン触媒の例は



10

20

30

40

50

$\text{Ti}[\text{OCON}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_4$ 、
 $\text{Ti}[\text{OCON}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_3$ 、
 $\text{Ti}[\text{OCON}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_4$ 、
 $\text{Ti}[\text{OCON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_3$ および
 $\text{Ti}[\text{OCON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_4$

であるが、これらに限定するものではない。

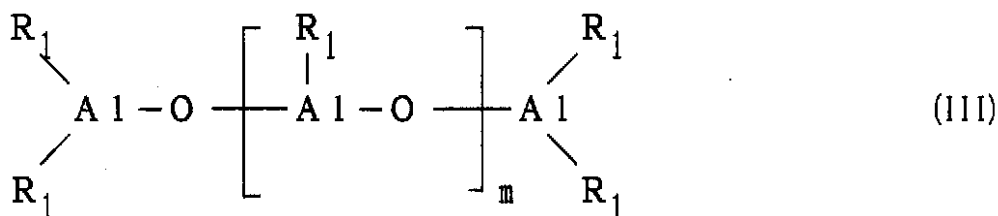
ビニル芳香族モノマーとチタンのモル比は、特に重要ではないが、1,000～100,000、好ましくは5,000～50,000でよい。

【0005】

アルミノキサン共触媒は、実質的に直鎖、環状または籠状構造を有する化合物の混合物からなる。直鎖構造は一般式(III)

10

【化1】



20

を有するのに対し、環状構造は一般式(IV)

【化2】



を有し、ここでmは1～40の整数であり、 R_1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 、好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アリール基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ 、好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ アリールアルキル基またはアルキルアリール基、または $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 、好ましくは $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル基、またはO-R'基(式中、R'は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 、好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アリール基を表す)、またはハロゲン原子、例えばフッ素または臭素、を表すが、ただし、すべての R_1 が同時にO-R'またはハロゲンであることはない。籠状(caged)構造はMacromolecular Symposia, Vol. 97, 1995に記載されている。

30

【0006】

式(III)および(IV)を有する上記の共触媒は、文献から公知であり、例えば、公開ヨーロッパ特許出願第272,584号および第421,659号または米国特許第4,978,730号に記載されている。一般式(II)を有する共触媒、またはその塩、は文献から公知であり、例えば、公開ヨーロッパ特許出願第421,659号または第482,934号に記載されている。

40

一般式(II)、(III)または(IV)を有する好ましい共触媒は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素または炭素、アンモニウム、ホスホニウムトリフェニル、等の有機陽イオンのテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸塩および数平均分子量Mnが400～2000であるメチルアルミノキサンである。共触媒は一般的にアルミニウム/チタンのモル比が50～2000になるか、またはホウ素/チタンの比が0.5～5になる様な量で使用する。

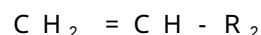
本発明の方法では、上記の触媒系は、アルキル基が1～6個の炭素原子を含むアルキルアルミニウム、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチル

50

アルミニウム、等を、アルキルアルミニウム / チタンのモル比が 0 ~ 1 , 0 0 0 になる様な量で更に含んでなることもできる。

【 0 0 0 7 】

本発明および請求項で使用する用語「ビニル芳香族重合体」は、基本的にスチレンおよびスチレン誘導体の重合体、および 2 0 モル % までの、一般式 (V)



(式中、 R_2 は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル基または芳香族基を表す)

を有するモノマーから選択された他の共重合可能なモノマーを含む、関連する共重合体を意味する。

スチレンの誘導体は、アルキル基が 1 ~ 4 個の炭素原子を含むアルキルスチレン、ハロゲン化スチレン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシスチレン、カルボキシスチレン、アルファ - またはベータ - ビニルナフタレンの様なビニルナフタレン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 6 - ビニルナフタレンの様なビニルテトラヒドロナフタレン、等である。置換されたスチレンの代表的な例は、単独または互いに混合された p - メチルスチレンおよび m - メチルスチレン、エチルスチレン、ブチルスチレン、p - t e r t - ブチルスチレン、ジメチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシメチルスチレン、等である。重合反応は、塊状でも溶液中でも行なうことができる。溶液重合の場合、溶剤は脂肪族または芳香族炭化水素またはそれらの混合物からなることができ、溶剤 / モノマーの体積比が 0 ~ 1 0 0 になる様な量で使用する。好ましい溶剤はトルエンである。

より詳しくは、この種の反応で使用する一般的な手順にしたがい、重合の前に、ビニル芳香族モノマーを蒸留により、あるいは活性分子篩または活性アルミナのカラムを通して直接処理し、フェノール系安定剤、水およびフェニルアセチレンの様な触媒毒を除去する。モノマーおよび所望により溶剤を、可能なアルキルアルミニウムおよび共触媒と共に、反応装置に入れる。5 秒間 ~ 3 0 分間後、一般式 (I) を有するチタン誘導体の溶液を加える。反応を 0 ~ 1 1 0 の温度で 1 5 分間 ~ 2 0 時間続行する。最後に、得られた重合体を通常の方法で回収する。

【 0 0 0 8 】

下記の幾つかの実施例は、本発明とその実施態様を詳細に説明するためであって、本発明を制限するものではない。

下記の分析手順を使用する。

- シンジオタクチック重合体の百分率は、重合体をアセトンまたはメチルエチルケトン (M E K) で、沸点で 1 0 ~ 2 0 時間抽出することにより測定する。

- 立体規則性は、米国特許第 4 , 6 8 0 , 3 5 3 号に記載されている様に、炭素 1 3 の核磁気共鳴分光法により測定する。

- 熱転移温度 (T_m = 融点、 T_g = ガラス転移温度) は、示差走査熱量測定により測定する。

- 得られた重合体の分子量は、ゲル透過クロマトグラフィーにより、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン中、1 3 5 で測定する。

【 0 0 0 9 】

実施例 1

塩基性アルミナのカラムを通して精製したスチレン 2 0 ml、およびメチルアルミノキサンの 1 . 5 7 M トルエン溶液 1 . 2 ml を不活性雰囲気中で尾付き試験管中に入れた。5 分後、チタントリス (カルバミン酸ジイソプロピル) の 0 . 0 0 2 7 5 M トルエン溶液 2 . 2 6 ml を入れた。

反応を 6 0 で 5 時間行なった。最後に、混合物を、濃 H C l 2 ml を含むメタノール 2 0 0 ml 中に分散させ、濾過した。固体をメタノール中に再度分散させ、濾過し、真空中で乾燥させた。シンジオタクチックポリスチレン 2 . 2 4 g (収率 1 2 . 3 %) が得られた。メチルエチルケトン (M E K) 不溶画分 : 7 6 . 4 %

13 - C NMR分析により、この重合体は99.5%のシンジオタクチックダイアド (dyad) を有することが分かる。

熱的特性: $T_m = 261$ 、 $T_g = 94$ 。

重量平均分子量 M_w : 417,000

数平均分子量 M_n : 205,000

【0010】

実施例 2

塩基性アルミナのカラムを通して精製したスチレン20ml、およびメチルアルミノキサンの1.57Mトルエン溶液0.8mlを不活性雰囲気中で尾付き試験管中に入れた。5分後、チタントリス(カルバミン酸ジイソプロピル)の0.00275Mトルエン溶液2.26mlを入れた。

反応を60℃で5時間行なった。最後に、混合物を、濃HCl 2mlを含むメタノール200ml中に分散させ、濾過した。固体をメタノール中に再度分散させ、濾過し、真空中で乾燥させた。シンジオタクチックポリスチレン1.02g(収率5.6%)が得られた。

メチルエチルケトン(MEK)不溶画分: 62.5%

13 - C NMR分析により、この重合体は99.6%のシンジオタクチックダイアドを有することが分かる。

熱的特性: $T_m = 264$ 、 $T_g = 95$ 。

重量平均分子量 M_w : 423,000

数平均分子量 M_n : 184,000

【0011】

実施例 3

塩基性アルミナのカラムを通して精製したスチレン20ml、およびメチルアルミノキサンの1.57Mトルエン溶液2.4mlを不活性雰囲気中で尾付き試験管中に入れた。5分後、チタントリス(カルバミン酸ジイソプロピル)の0.00217Mトルエン溶液5.75mlを入れた。

反応を60℃で5時間行なった。最後に、混合物を、濃HCl 2mlを含むメタノール200ml中に分散させ、濾過した。固体をメタノール中に再度分散させ、濾過し、真空中で乾燥させた。シンジオタクチックポリスチレン1.72g(収率9.5%)が得られた。

メチルエチルケトン(MEK)不溶画分: 81.6%

13 - C NMR分析により、この重合体は99.5%のシンジオタクチックダイアドを有することが分かる。

熱的特性: $T_m = 267$ 、 $T_g = 98$ 。

重量平均分子量 M_w : 308,000

数平均分子量 M_n : 153,000

【0012】

実施例 4

塩基性アルミナのカラムを通して精製したスチレン20ml、およびメチルアルミノキサンの1.57Mトルエン溶液1.2mlを不活性雰囲気中で尾付き試験管中に入れた。5分後、チタンテトラキス(カルバミン酸ジイソプロピル)の0.00211Mトルエン溶液3.0mlを入れた。

反応を60℃で5時間行なった。最後に、混合物を、濃HCl 2mlを含むメタノール200ml中に分散させ、濾過した。固体をメタノール中に再度分散させ、濾過し、真空中で乾燥させた。シンジオタクチックポリスチレン3.02g(収率16.5%)が得られた。

メチルエチルケトン(MEK)不溶画分: 71.5%

13 - C NMR分析により、この重合体は99.5%のシンジオタクチックダイアドを有することが分かる。

熱的特性: $T_m = 265$ 、 $T_g = 96$ 。

重量平均分子量 M_w : 383,000

数平均分子量 M_n : 192,000

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

実施例 5

塩基性アルミナのカラムを通して精製したスチレン 6.94 ml を不活性雰囲気中で 1 リットル反応器に入れた。スチレンを 60 ° に加熱し、メチルアルミノキサンの 1.57 M トルエン溶液 41.7 ml およびチタンテトラキス（カルバミン酸ジイソプロピル）125 mg をトルエン 20 ml に溶解させた溶液を入れた。

反応を 60 ° で 5 時間行なった。最後に、混合物を、濃 HCl 18 ml を含むエタノール 1 リットル中に分散させ、濾過した。固体をエタノール中に再度分散させ、濾過し、真空中で乾燥させた。シンジオタクチックポリスチレン 94.3 g（収率 14.9%）が得られた。

10

メチルエチルケトン（MEK）不溶画分：84.8%

¹³-C NMR 分析により、この重合体は 99.6% のシンジオタクチックダイアドを有することが分かる。

熱的特性：T_m = 267 °C、T_g = 99 °C。

重量平均分子量 M_w：348,000

数平均分子量 M_n：155,000

【 0 0 1 4 】

比較例

実施例 1 および 4 と同様の実験条件下で、シクロペンタジエニルチタン三塩化物を使用して重合を行なった。シンジオタクチックポリスチレン 5.98 g（収率 32.9%）が得られた。

20

メチルエチルケトン（MEK）不溶画分：87.0%

¹³-C NMR 分析により、この重合体は 98.1% のシンジオタクチックダイアドを有することが分かる。

熱的特性：T_m = 252 °C、T_g = 97 °C。

重量平均分子量 M_w：105,000

数平均分子量 M_n：44,000

フロントページの続き

- (72)発明者 リッカルド、ポ
イタリア国リボルノ、ピア、エブレイ、ピッティメ、デル、ナティスモ、17
- (72)発明者 ロベルト、サンティ
イタリア国リボルノ、ロシニャーノ、マリッティッモ、ピア、レ、ピアッツァ、ダルミ、24エッ
フェ
- (72)発明者 ジュゼッペ、コメッティ
イタリア国ノバラ、ベルバニア、パランツァ、ピア、クロチェッタ、14

審査官 橋本 栄和

- (56)参考文献 特開昭63-172705(JP,A)
特開平05-186527(JP,A)
特開平01-167312(JP,A)
特開平08-269120(JP,A)
特開昭63-172706(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60- 4/70
C08F 12/00
C08F112/00
C08F212/00
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)