

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5627670号
(P5627670)

(45) 発行日 平成26年11月19日(2014.11.19)

(24) 登録日 平成26年10月10日(2014.10.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 4/654 (2006.01)

C O 8 F 4/654

C O 8 F 10/08 (2006.01)

C O 8 F 10/08

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2012-505122 (P2012-505122)	(73) 特許権者	513076604
(86) (22) 出願日	平成22年3月31日 (2010.3.31)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(65) 公表番号	特表2012-524134 (P2012-524134A)		チエタ・ア・レスポンサビタ・リミター
(43) 公表日	平成24年10月11日 (2012.10.11)		タ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/054356		イタリア、1-20127 ミラノ、ヴィ
(87) 国際公開番号	W02010/118962		ア ソベルガ 14/ア
(87) 国際公開日	平成22年10月21日 (2010.10.21)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成25年3月28日 (2013.3.28)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	09158021.7	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成21年4月16日 (2009.4.16)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100080137
(31) 優先権主張番号	61/214,001		弁理士 千葉 昭男
(32) 優先日	平成21年4月17日 (2009.4.17)	(74) 代理人	100096013
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1-ブテンから成るポリマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

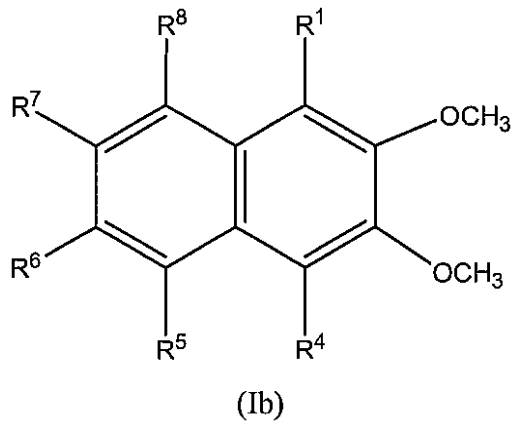
1-ブテンホモポリマー類又は1-ブテン/アルファオレフィンコポリマー類の製造法であり、ここで、アルファオレフィン類は、エチレン、プロピレン若しくは式 $\text{CH}_2 = \text{CHZ}$ (式中、Zは $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ アルキル基である) のアルファオレフィンから選択し、1-ブテン及び場合により1種以上のアルファオレフィンを、触媒系の存在下、重合条件下で接触させることを含み、前記触媒系は、

(a) MgCl_2 に担持させた Ti 化合物及び内部供与体化合物を含む固体成分；

(b) アルキルアルミニウム助触媒；及び

(c) 外部供与体として、式 (I b) ；

【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は互いに等しいか異なり、水素原子又は $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基であり、場合により、元素の周期表の13～17族に属するヘテロ原子を含有しても良い)の化合物

を含む、前記1-ブテンホモポリマー類又は1-ブテン/アルファオレフィンコポリマー類の製造法。

【請求項 2】

前記内部供与体が、モノカルボン酸の、又はポリカルボン酸のアルキルエステル、シクロアルキルエステル若しくはアリールエステルから選択され、前記アルキル、シクロアルキル若しくはアリール基は1～18個の炭素原子を有する、請求項1に記載の方法。

20

【請求項 3】

内部供与体がフタル酸の $C_1 - C_{20}$ アルキルエステルであり、フタル酸は置換できる、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

外部電子供与体化合物(C)を、2より高い、前記有機アルミニウム化合物及び前記電子供与体化合物間のモル比(A1/E D)を与えるような量で供給する、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記有機アルミニウム化合物及び前記電子供与体化合物C間のモル比(A1/E D)が4～1000である、請求項4に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エラストマー特性を示し、チタンマグネシウム及び特定種類の外部供与体を含む触媒系を使用することによる1-ブテン系ポリマーの製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

低アイソタクチック性及びエラストマー挙動を示す一定のブテン-1(コ)ポリマー類は当業界で公知である。これらのポリマー類は、プラスチック材料のシール強度、可撓性及び軟質性のような特定の特性を調節するために、その他のポリオレフィン類、又はポリマー製品とブレンドする成分として使用できる。特にこれらのブテン-1(コ)ポリマー類は、ルーフ用ボード、ロード表面材料、及びシール用組成物の製造における添加剤として、又はオイル粘度改善剤として使用できる。これらの目的に使用されるために、重要な特性は、良好な加工性、可塑性とエラストマー性との間の適切な折り合いであり、そして、ポリマーの結晶性画分と非晶質性画分との間の良好なバランスからもたらされる。

40

【0003】

WO2006/042815号公報は、(A)Ti化合物及び内部電子供与体化合物を含みMgCl₂に担持されている触媒成分；(B)アルキルアルミニウム化合物を使用し

50

、ただし、該触媒の立体規則性能力を向上させないように外部電子供与体を使用しないことにより、1-ブテン系ポリマーの特徴を改良することを試みている。

【0004】

しかし、出願人は、特定種類の外部供与体を使用することにより、WO2006/042815号公報で得られるものより低い立体特異性を示す1-ブテン系ポリマーを得ることが可能であることを見出した。これは、チタン系触媒における外部供与体はポリマーの立体特異性を向上させるのに使用されるのに対し、本発明では外部供与体を使用することにより、立体特異性を低下させることができるので、完全に予期できない。

【0005】

WO91/00875号公報は、プロピレン及び1-ブテンを重合するために外部供与体無しで内部供与体としてベラトロール又はその誘導体を使用する4価チタンハロゲン化合物に基づく触媒系に関する。しかし、その触媒活性は非常に低いと思われる。出願人は、外部供与体として類似の化合物を使用するとき、1-ブテンエラストマーポリマーを良好な収率で得ることができることを見出した。内部供与体の代わりに外部供与体としてこの化合物を使用することにより、異なる内部供与体を使用して触媒の特性を精密に調整できると同時に、外部供与体を制御することにより、アイソタクチック性を低くすることができる。

【発明の概要】

【0006】

したがって、本出願の目的は、1-ブテンホモポリマー類又は1-ブテン/アルファオレフィンコポリマー類の製造法にあり、ここで、アルファオレフィン類は、エチレン、プロピレン若しくは式 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ （式中、Zは C_3-C_{20} アルキル基である）のアルファオレフィンから選択し、1-ブテン若しくは1-ブテンと1種以上のアルファオレフィンとを、触媒系の存在下、重合条件下で接触させることを含み、前記触媒系は、

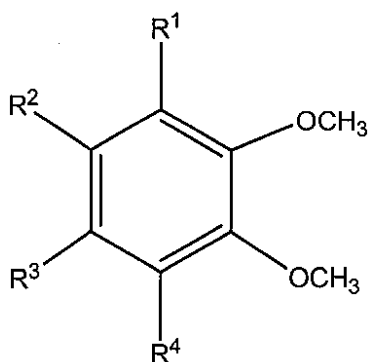
(a) MgCl_2 に担持させたTi化合物及び内部供与体化合物を含む固体成分；

(b) アルキルアルミニウム助触媒；及び

(c) 外部供与体として、式(I)：

【0007】

【化1】



(I)

【0008】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は互いに等しいか異なり、水素原子、又は C_1-C_{20} 炭化水素基であり、場合により、元素の周期表の13~17族に属するヘテロ原子を含有しても良く；あるいは2個の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が結合してフェニルやナフチル環のような、 C_5-C_{20} 、好ましくは、 C_5-C_{10} 飽和若しくは不飽和環を形成でき、当該環は C_1-C_{10} 炭化水素基で置換でき、好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は水素原子又は線状若しくは分枝状、 C_1-C_{20} -アルキル、 C_6-C_{20} -アリール、 C_7-C_{20} -アルキルアリール若しくは C_7-C_{20} -アリールアルキル基であり、場合により、元素の周期表の13~17族に属するヘテロ原子を含有しても良く；あるい

は2個の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が結合して、 $C_5 - C_{10}$ 飽和若しくは不飽和環を形成できる。)の化合物を含む。

【0009】

活性形態の二塩化マグネシウムが、好ましくは担体として使用される。活性形態の二塩化マグネシウムがチグラ・ナッタ触媒のための担体として特に適していることが特許文献から周知である。特に、米国特許第4,298,718号及び同第4,495,338号各明細書は、チグラ・ナッタ触媒におけるこれらの化合物の使用を第1に記載する。これらの特許から、オレフィン類の重合用触媒成分中の担体若しくは助担体として使用される活性形態の二ハロゲン化マグネシウムがX線スペクトルにより特性化され、当該X線スペクトルにおいて、非活性ハロゲン化物のスペクトルに現れる最強回折線の強度が消失し、ハロにより置換され、その最大強度が、より強い回折線のそれに関するより低い角度に向けて置換される。

【0010】

本発明の触媒成分に使用する好適なチタン化合物は $TiCl_4$ 及び $TiCl_3$ であり；さらに、式 $Ti(OR)_n \cdot yX_y$ （式中、 n はチタンの価数であり、 X はハロゲン、好ましくは、塩素であり、 y は1及び n の間の数であり、 R は1～18個の炭素原子を有する炭化水素基である）の Ti -ハロアルコラート類も使用できる。

【0011】

内部電子供与体化合物は、好ましくは、エステルから選択され、さらに好ましくは、モノカルボン酸、例えば、安息香酸のアルキルエステル、シクロアルキルエステル若しくはアリールエステルから選択され、又はポリカルボン酸、例えば、フタル酸やコハク酸等のアルキルエステル、シクロアルキルエステル若しくはアリールエステルから選択され、前記アルキル、シクロアルキル若しくはアリール基は1～18個の炭素原子を有する。好適な内部供与体は、フタル酸の $C_1 - C_{20}$ -アルキルエステル類であり、可能であれば置換できる。特に好適なものは、 $C_1 - C_6$ 線状もしくは分岐状アルキルエステル類である。特定の例は、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ- n -プロピル、フタル酸ジ- n -ブチル、フタル酸ジ- n -ペンチル、フタル酸ジ- i -ペンチル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸エチル-イソブチル、フタル酸エチル- n -ブチル、フタル酸ジ- n -ヘキシル、フタル酸ジ-イソブチル等である。一般に、内部電子供与体化合物を、 $MgCl_2$ に関して、0.01～1、好ましくは、0.05～0.5のモル比で使用する。

【0012】

固体触媒成分の製造は、数種の方法により行うことができる。好適な方法では、固体触媒成分を、式 $Ti(OR)_n \cdot yX_y$ （式中、 n はチタンの価数であり、 y は1及び n の間の数である）のチタン化合物、好ましくは、 $TiCl_4$ と、式 $MgCl_2 \cdot pROH$ （式中、 p は0.1～6、好ましくは、2～3.5の数であり、 R は1～18個の炭素原子を有する炭化水素基である）のアダクトから誘導される塩化マグネシウムと、を反応させることにより製造できる。アダクトは、アダクトと混和しない不活性炭化水素の存在下で、アダクトの熔融温度(100～130)で攪拌条件下操作する、アルコールと塩化マグネシウムとを混合することにより、球体に適切に製造できる。次いで、エマルジョンを急冷し、それにより、球体粒子の形態のアダクトの凝固をもたらす。この手順にしたがって調製した球体アダクトの例は、米国特許第4,399,054号及び同第4,469,648号各明細書に記載されている。こうして得たアダクトは Ti 化合物と直接反応することができ、又は予め熱制御(80～130)した脱アルコール化に付して、アダクトを得るようにすることができ、ここで、アルコールのモル数は、一般に3より低く、好ましくは、0.1～2.5である。 Ti 化合物との反応は、冷 $TiCl_4$ (概ね0)中にアダクトを懸濁させ(脱アルコール化した又はそのまま)ることにより行うことができ；得られる混合物を80～130に加熱し、この温度に0.5～2時間維持する。 $TiCl_4$ での処理は1度以上行うことができる。内部電子供与体化合物を $TiCl_4$ での処理の間加えることができる。電子供与体化合物での処理は1度以上繰り返すことができる

。

【 0 0 1 3 】

球状触媒成分の製造は、例えば、欧州特許出願 E P - A - 3 9 5 0 8 3 号、同 E P - A - 5 5 3 8 0 5 号、同 E P - A - 5 5 3 8 0 6 号、同 E P - A - 6 0 1 5 2 5 号及び W O 9 8 / 4 4 0 0 1 号各公報に記載されている。前記方法にしたがって得られる固体触媒成分は、(B . E . T . 法により) 概して、 $20 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは、 $50 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、及び (B . E . T . 法により) $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、好ましくは、 $0.2 \sim 0.6 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の総多孔度を示す。10,000 までの半径を持つ孔のため多孔度 (H g 法) は、概して、 $0.3 \sim 1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは、 $0.45 \sim 1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲である。

10

【 0 0 1 4 】

アルキル - A l 化合物 (b) は、好ましくは、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリ - n - ヘキシルアルミニウム、トリ - n - オクチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム化合物中から選択する。当該アルキル - A l 化合物 (b) は、トリアルキルアルミニウム類と、 AlEt_2Cl や AlEt_3Cl_2 のようなアルキルアルミニウムハロゲン化物類、アルキルアルミニウムヒドライド類又はアルキルアルミニウムセスキクロリド類との混合物も使用できる。

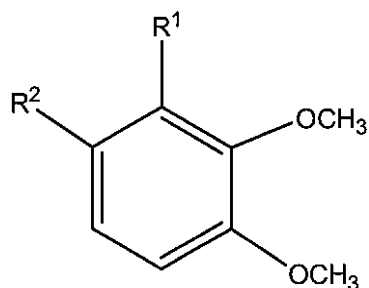
【 0 0 1 5 】

外部供与体 (C) は、好ましくは、式 (I a) 及び (I b) からなる化合物から選択される。

20

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



(Ia)

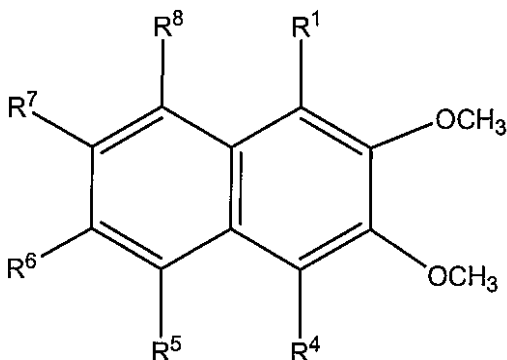
30

【 0 0 1 7 】

式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又は線状若しくは分枝状 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ - アルキル基である。

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



(Ib)

40

50

【 0 0 1 9 】

式中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は互いに等しいか異なり、水素原子又は $C_{11} - C_{10}$ 炭化水素基であり、場合により、元素の周期表の 13 ~ 17 族に属するヘテロ原子を含有しても良い。好ましくは、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は水素原子又は線状若しくは分枝状、 $C_{11} - C_{10}$ - アルキル、 $C_{16} - C_{12}$ - アリール、 $C_{17} - C_{12}$ - アルキルアリール若しくは $C_{17} - C_{12}$ - アリールアルキル基であり、場合により、元素の周期表の 13 ~ 17 族に属するヘテロ原子を含有しても良い。より好ましくは、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は水素原子である。

【 0 0 2 0 】

外部電子供与体化合物 (C) は、有機アルミニウム化合物と前記電子供与体化合物との間のモル比 (A1 / ED) が 2 より高いモル比を与えるような量で供給する。該モル比は、好ましくは、4 ~ 1000、より好ましくは、10 ~ 200、さらにより好ましくは、20 ~ 150 である。

【 0 0 2 1 】

予備重合工程で前記触媒を予備重合することもできる。当該予備重合は、液 (スラリー若しくは溶液) 中で、又は気相中で、概して 100 未満の温度、好ましくは、20 ~ 70 の温度で行うことができる。予備重合工程は、少量のモノマーと、固体触媒成分 1 g 当たり 0.5 ~ 2000 g、好ましくは、5 ~ 500 g、より好ましくは、10 ~ 100 g の量のポリマーを選ぶのに必要な時間にわたって行う。

【 0 0 2 2 】

重合プロセスは、公知の技術、例えば、希釈剤として液状不活性炭化水素を使用するスラリー重合、あるいは、例えば、反応媒体として液状ブテン - 1 を使用する溶液重合、にしたがって行うことができる。さらに、1 基以上の流動床反応器又は攪拌床反応器中で操作する、気相中で重合プロセスを行うことも可能である。反応媒体として液状ブテン - 1 中で行う重合が非常に好適である。

【 0 0 2 3 】

重合は、通常、20 ~ 120、好ましくは、40 ~ 90 の温度で行う。重合は、分子量調整剤の濃度、モノマー濃度、外部電子供与体濃度、温度、圧力等について同一条件又は異なる反応条件下で作用できる一以上の反応器中で行うことができる。二以上の反応器を使用する場合、カスケード方式であることができ、この場合、第一反応器からもたらされるモノマー / 触媒 / ポリマー反応混合物は連続して供給される。あるいは、平行設定では、それぞれの供給装置を備える二以上の反応器が独立して作用し、これらの反応器からもたらされるモノマー / 触媒 / ポリマー反応混合物を一緒に集め、最終部分に向ける。異なる条件下の少なくとも二基の反応器を作用させることにより、二基の反応器中で、異なる平均分子量及び / 又は異なる立体特異性を有するブテン - 1 (コ) ポリマーの製造をもたらすことができる。さらに、異なる条件下で二基以上の反応器中における作用は、様々な重合段階が、最終ポリマーの特性を適切に調整するように適切に調節できる利点を有する。この技法は、非常に多量のキシレン可溶性画分を有する製品を製造しようとするときに採用できる。事実、この製品は、ペレット化のような一定の作用の間問題を与えない。出願人は、一連の二基の反応器中で異なる含量のキシレン可溶性画分を有する二種類のポリマーを生成することが、同量の最終キシレン不溶性画分を有する唯一の重合段階から誘導される製品よりもより良好な加工性である最終ポリマーをもたらすことに注目した。これは、例えば、触媒がより立体特異性であることを可能にする少量の外部供与体を選択した一以上の反応器中でのみ使用することにより為すことができる。二段階重合から得られる (コ) ポリマーは、単一設定の重合条件により得られるコポリマーと同じ用途を有することができる。

【 0 0 2 4 】

本発明のプロセスでは、非常に低いアイソタクチック性を有するポリマー、すなわち mmmpentad が、10 % ~ 50 %、好ましくは、10 % ~ 27 %、より好ましくは、10 % ~ 24 % からなり、25 におけるキシレン不溶性画分が低値で、良好なエラストマ

10

20

30

40

50

ー特性を得ることが可能である。さらに、得られるポリマーは、4，1挿入ブテン単位を示さない。

【0025】

本発明のプロセスでは1-ブテンホモポリマー類及び1-ブテン/アルファオレフィンコポリマー類を得ることが可能であり、ここで、アルファオレフィン類が、エチレン、プロピレン又は式 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ （式中、Zは C_3-C_{20} アルキル基である）から選択され、式 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ のアルファオレフィン類の例は、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4，6-ジメチル-1-ヘプタン、1-デセン、1-ドデセンである。好ましくは、1-ブテンホモポリマー、1-ブテン/エチレン、1-ブテン/プロピレン又は1-ブテン/ヘキサンである。

10

【0026】

本発明では、コポリマーという用語は、モノマー含量が50モル%未満であることを意味する。好ましくは、本発明のプロセスを用いて得られる1-ブテンコポリマー類中のモノマーの量は0.1～20モル%；好ましくは1～15モル%；さらに好ましくは、2～10モル%の範囲である。

【0027】

上述したように、本発明のコポリマーは多くの用途に使用するのに適している。慣例として、これらの用途の多くについて、関連専門家は、別のポリマー成分、添加剤（例えば、安定剤、抗酸化剤、防食剤、成核剤、加工助剤、オイル等）並びに特定の特性を与える有機及び無機充填剤を添加することができるが、これらは本発明の要旨から逸脱しない。

20

【実施例】

【0028】

ポリマー特性化

^{13}C NMR分析

^{13}C NMRスペクトルを120 の二重水素化1，1，2，2-テトラクロロ-エタン中のポリマー溶液（8～12重量%）について測定した。90°パルス、パルス間15秒遅延及び $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ カップリングを除去するためにCPD（WALTZ65__64 p1）を使用して120 においてフーリエ変換モードの100.61 MHzで操作するBruker DPX-400スペクトロメーターを用いて ^{13}C NMRスペクトルを得た。

30

。60 ppm（0-60 ppm）のスペクトルウィンドウを使用して32 Kデータ点において約1500～2000トランジエントを貯蔵した。

【0029】

ブテン/プロピレンコポリマー類中のモノマー含量

ジアド分布（ $[P] = [PP] + 0.5 [PB]$ ）からプロピレン含量を得た。式中、 $PP = A/$ 、 $BP = B/$ 、 $BB = C/$ として計算する。ここで、A、B、Cは、 ^{13}C NMRスペクトル中の関連ピーク領域の積分であり（アイソタクチックBBBBBペンタドの分枝中の CH_2 炭素による27.73 ppmにおけるピークを内部標準として使用する）、 $= A + B + C$ である。スペクトル領域の割り当ては、H. N. Cheng, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 21, 573 (1983) にしたがって行い、表Aに報告する。

40

【0030】

【表 1】

表 A

面積	化学シフト	割り当て	シーケンス
A	47.2 - 46.5	CH ₂ 鎖	PP
B	43.7 - 43.4	CH ₂ 鎖	PB
C	40.0	CH ₂ 鎖	BB

10

【0031】

¹³C NMRによるmmmm%決定

分枝メチレン炭素領域中のペンタド信号の割り当てを、Carbon-13 NMR Spectral Assignment of Five Polyolefins Determined from the Chemical Shift Calculation and the Polymerization Mechanism, T. Asakura and others, Macromolecules 1991, 24 2334 - 2340 にしたがって行った。表1で報告するmmmm%は、 $100(I_{mmmm}) / (I_{tot})$ として計算される。

【0032】

4, 1挿入ブテン単位の決定

ブテンホモポリマー類又はブテン/プロピレンコポリマー類のいずれか中の4, 1ブテン単位の欠如を、V. Busico, R. Cipullo, A. Borriello, Macromol. Rapid Commun. 16, 269, (1995) にしたがう割り当て、 $-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_5-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ シーケンス中のCH炭素による37.3 ppmのピークを探す上述実験条件を使用して¹³C-NMR分光学により証明した。

20

【0033】

ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によるMWD決定

総ての試料について分子量パラメーター及び分子量分布を、Waters GPCV 2000装置を使用して測定した。当該装置は、4本のPLgel Olexis混合ゲル(Polymer Laboratories)カラムセット及びIR4赤外検出器(Polymer Char)を備えた。カラムの寸法は300×7.5mmであり、粒径は13µmだった。使用した移動相は1-2-4-トリクロロベンゼン(TCB)であり、流速は1.0mL/分に維持した。総ての測定を150で行った。TCB中の溶液濃度は0.1g/dLであり、分解を防止するために0.1g/Lの2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した。GPC算出について、Polymer Laboratoriesにより供給された10ポリスチレン(PS)標準品(580~850000範囲のピーク分子量)を使用して、万能補正曲線を得た。実験データを補間し、関連校正曲線を得るために三次多項適合度を使用した。データ収集及びプロセッシングをEmpower(Waters)を使用して行った。Mark-Houwink関係を使用して分子量分布及び関連平均分子量を決定した：K値は、PS及びPBそれぞれについて $K_{PS} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ 及び $K_{PB} = 1.78 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ であり、一方、Mark-Houwink指数はPSについて $a = 0.706$ 及びPBについて $a = 0.725$ を使用した。

30

40

【0034】

ブテン/エチレンコポリマーについて、データ評価に関する限り、各試料について、分子量の全範囲において組成が一定であると推定し、Mark-Houwink関係のK値は下記に報告するように線形結合を使用して算出した：

【0035】

50

【数 1】

$$K_{EB} = x_E K_{PE} + x_P K_{PB}$$

【0036】

(式中、 K_{EB} はコポリマーの定数であり、 K_{PE} ($4.06 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$) 及び K_{PB} ($1.78 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$) はポリエチレン及びポリブテンの定数であり、 x_E 及び x_P はエチレン及びブテンの重量%含量である)。Mark-Houwink 指数 $= 0.725$ を、総てのブテン/エチレンコポリマーにそれらの組成物において独立して使用した。ブテンプロペンコポリマーについて、 PP 及び PB は非常に類似する K を有するので、訂正は行わず、 PB の K 値及び η 値を使用してコポリマーをまとめた。

10

【0037】

温度特性

ポリマーの融点 (T_m) 及び溶融エンタルピー (H_m) を、標準法にしたがって、Perkin Elmer DSC-7 示差走査熱量計 (D.S.C.) により測定した。重合より得られ、秤量した試料 ($5 \sim 7 \text{ mg}$) をアルミニウムパン中に密閉し、 $10^\circ \text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 180°C に加熱した。5 分間試料を 180°C に維持し、結晶の総てを完全に溶融させ、次いで、 $10^\circ \text{C}/\text{分}$ の降温速度で 20°C に冷却した。 20°C に 2 分間放置した後、試料を $10^\circ \text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 180°C に 2 度目の加熱をした。試料の低結晶性のため、表 4 で報告する値は第 1 加熱走査の曲線であり；溶融温度 (T_m) はピークの温度より得、溶融エンタルピー (H) はピークの面積より測定した。

20

【0038】

キシレン不溶性画分の決定

0°C におけるキシレン不溶性画分 ($X.I. \%$) を決定するために、 2.5 g のポリマーを 135°C のキシレン 250 ml 中に攪拌下溶解させ、20 分後、溶液を 0°C に冷却する。30 分後、沈殿したポリマーを濾過し、減圧下 80°C で恒量に達するまで乾燥した。

【0039】

極限粘度 [η_{sp}/C]

135°C のテトラヒドロナフタリン中で決定した (ASTM 2857-70)

物理的機械的試験のための試料調製

重合後、ポリマーを乾燥させ、次いで、 0.1% Irganox B215 抗酸化剤をミキサー中に加えて安定化させた。冷却後、数個のブランクを 200°C の圧縮成形により調製し、冷却後、ブランクを 2000 パールのオートクレーブ中で 10 分間処理し、次いで、24 時間熟成後特性化した。

30

【0040】

残留伸び (100% 変形)

2 mm 厚さブランクを使用し、ISO 2285 (方法 A) にしたがった。

引張曲線

2 mm 厚さブランクを使用し、ISO 527-2 にしたがった。特に、標本タイプ 5 A を使用し、 $500 \text{ mm}/\text{分}$ の速度を適用した。

40

【0041】

ショア A

4 mm 厚さブランクを使用し、ASTM D 224 にしたがって測定を行った。

固体触媒成分の製造

窒素でパージした 500 ml 四つ口丸底フラスコ中に、 225 ml の TiCl_4 を 0°C で導入した。攪拌しながら、 6.8 g の微小球 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.7 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (米国特許第 4,399,054 号明細書の実施例 2 に記載の通りに製造したが、 $10,000 \text{ rpm}$ の代わりに $3,000 \text{ rpm}$ で操作した) を加えた。

【0042】

フラスコを 40°C に加熱し、 4.4 mmol のジソブチルフタレートをそれに加えた。温度を 100°C に上昇させ、2 時間その温度に維持し、次いで、攪拌を停止し、固体生

50

成物を沈降させ、上澄み液をサイホンで除いた。200mlの新たなTiCl₄を加え、得られた混合物を120で2時間反応させ、次いで、上澄み液をサイホンで除いた。200mlの新たなTiCl₄を加え、得られた混合物を120で2時間反応させ、次いで、上澄み液をサイホンで除き、得られた固体を60の無水ヘキサンで6回洗浄し(6×100ml)、次いで、真空下乾燥させた。得られた触媒成分は2.8重量%のTi及び12.3重量%のフタレートを含有した。

【0043】

(実施例1～7及び比較例1：1-ブテン重合)

4リットルのステンレス鋼製オートクレーブを1時間70の窒素流でパージし、3.5ミリモルのAl_iBu₃(TiBA, ヘキサン中10重量%溶液)を供給し、次いで、オートクレーブを閉じた。室温で、1.35Kgの液状ブテン-1を供給し、必要のとき、所望量の水素(表1参照)をオートクレーブ中に供給した。最後に、内部温度を74に上昇させた。

【0044】

同時に、上記で調製した20mgの固体触媒成分を、3.5ミリモルのTiBA及び表1に示す0.35ミリモルの外部供与体(ED)を含有する75mlの無水ヘキサン中に懸濁させた。次いで、活性化触媒懸濁液を、窒素加圧を用いてオートクレーブ中に装填し、内部オートクレーブ温度を75に設定した。この温度で2時間重合を行った。その後、反応を停止し、未反応1-ブテンをベントし、ポリマーを回収し、真空下6時間70で乾燥させた。

【0045】

重合データ及びポリマー特性を表1に示す。

【0046】

【表2A】

表 1

実施例	外部供与体	H ₂ cc	生産性 Kg _{pol} /g _{cat}	XI 重量%	IV dL/g
1	1,2-ジメトキシ-ベンゼン	0	6	10.4	3.84
2	3,4-ジメトキシ-トルエン	0	6.3	6.6	3.20
3	2,3-ジメトキシ-トルエン	0	5	12.8	2.94
4	2,3-ジメトキシ-ナフタレン	0	5.2	5.9	2.76
5	3,4-ジメトキシ-トルエン	200	5.3	13.5	2.41
6	3,4-ジメトキシ-トルエン	350	11.9	13.3	1.90
7	3,4-ジメトキシ-トルエン	1000	12.9	14.3	1.51
比較例 1	存在せず	0	14.65	16.9	2.7

【0047】

【表 2 B】
表 1 続き

実施例	4,1 挿入ブテン単位	mmmm %	Mw/Mn
1	不存在	19.2	na
2	不存在	15.7	2.7
3	不存在	19.9	na
4	不存在	10.7	2.8
5	不存在	20.4	3.1
6	不存在	19.0	3.2
7	不存在	23.7	3.4
比較例 1	不存在	28.0	4.9

10

20

Na= 測定せず

【 0 0 4 8 】

(実施例 8 ~ 9 : 1 - ブテン / エチレン共重合)

4 リットルのステンレス鋼製オートクレーブを 1 時間 7 0 の窒素流でパージし、3 . 5 ミリモルの $Al i B u _ 3$ ($T i B A$, ヘキサン中 1 0 重量 % 溶液) を供給し、次いで、オートクレーブを閉じた。室温で、1 . 3 5 K g の液状ブテン - 1 を 4 g のエチレンと共に供給した。最後に、内部温度を 7 4 に上昇させた。

30

【 0 0 4 9 】

同時に、上記で調製した 2 0 m g の固体触媒成分を、3 . 5 ミリモルの $T i B A$ 及び 0 . 3 5 ミリモルの 3 , 4 - ジメトキシ - トルエンを含有する 7 5 m l の無水ヘキサン中に懸濁させた。次いで、活性化触媒懸濁液を、窒素加圧を用いてオートクレーブ中に装填し、内部オートクレーブ温度を 7 5 に設定した。この温度で 2 時間重合を行い、内部圧を、連続的にエチレンを供給することにより一定に保った (供給量を表 2 に示す) 。次いで、反応を停止し、未反応モノマー類をベントし、ポリマーを回収し、真空下 6 時間 7 0 で乾燥させた。

40

【 0 0 5 0 】

重合データ及びポリマー特性を表 2 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 3】

表 2

実施例	Al/ED	エチレン		収量 Kg _{pol} /g _{cat}	X.S. %wt	[η] dL/g	Mw/Mn	C ₂ ⁻ %wt	r ₁ r ₂
		g _{bath}	g _{fed}						
8	20	4.0	11.5	7.1	98.3	3.46	2.6	6.9	0.86
9	40	4.0	18.3	11.1	98	3.58	2.6	6.6	0.78

C₂⁻=エチレン

【0052】

(実施例10：1-ブテン/プロピレン共重合)

4リットルのステンレス鋼製オートクレーブを1時間70℃の窒素流でパージし、3.5ミリモルのAl_iBu₃ (TiBA, ヘキサン中10重量%溶液)を供給し、次いで、オートクレーブを閉じた。室温で、1.35Kgの液状ブテン-1を20gのプロピレンと共に供給し、必要のとき、所望量の水素(表1参照)をオートクレーブ中に供給した。最後に、内部温度を74℃に上昇させた。

【0053】

同時に、上記で調製した20mgの固体触媒成分を、3.5ミリモルのTiBA及び0.35ミリモルの3,4-ジメトキシ-トルエンを含有する75mlの無水ヘキサン中に懸濁させた。次いで、活性化触媒懸濁液を、窒素加圧を用いてオートクレーブ中に装填し、内部オートクレーブ温度を75℃に設定した。この温度で2時間重合を行い、内部圧を連続的にプロピレンを供給することにより一定に保った(供給量を表3に示す)。次いで、反応を停止し、未反応モノマー類をベントし、ポリマーを回収し、真空下6時間70℃で乾燥させた。

【0054】

重合データ及びポリマー特性を表3に示す。

【0055】

【表 4】

表 3

実施例	Al/ED	プロピレン		収量 Kg _{pol} /g _{cat}	X.S. %wt	[η] dL/g	Mw/Mn	C ₃ ⁻ %wt
		g _{bath}	g _{fed}					
10	20	20.0	60.0	2.5	97.9	3.08	2.5	4.0

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 100112634
弁理士 松山 美奈子
- (74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙
- (74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子
- (74)代理人 100129311
弁理士 新井 規之
- (72)発明者 ヴィターレ, ジャンニ
イタリア国 44100 フェラーラ, ヴィア・フルヴィオ・テストィ 22
- (72)発明者 ピエモンテシ, ファブリツィオ
イタリア国 44030 フェラーラ, ポンテグラデーラ, ヴィア・スド・マルゲリータ 92 /
エフ
- (72)発明者 ミンゴッツィ, イネス
イタリア国 44100 フェラーラ, カザーリャ, ヴィア・ジ・ラヌッツィ 225 / ビ
- (72)発明者 カムラティ, イザベラ・マリア・ヴィットリア
イタリア国 44030 フェラーラ, ポンテグラデーラ, ヴィア・スド・マルゲリータ 92 /
エフ
- (72)発明者 ペレガッティ, ジャンパオロ
イタリア国フェラーラ, 44030 ボアーラ, ヴィア・ヴィルジリ 30

審査官 北澤 健一

- (56)参考文献 特開平04-142310(JP, A)
特開平05-009214(JP, A)
特開平05-501120(JP, A)
特開昭55-038870(JP, A)
特開平02-255810(JP, A)
特開平06-184231(JP, A)
特開平03-124710(JP, A)
特開昭63-243106(JP, A)
特開昭57-119903(JP, A)
特開2008-144009(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60 - 4/70
CA、REGISTRY(STN)