

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4342183号  
(P4342183)

(45) 発行日 平成21年10月14日(2009.10.14)

(24) 登録日 平成21年7月17日(2009.7.17)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 220/10 (2006.01)** CO8F 220/10  
**CO8F 210/00 (2006.01)** CO8F 210/00  
**CO8F 4/52 (2006.01)** CO8F 4/52

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-7060 (P2003-7060)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成15年1月15日(2003.1.15)		三菱レイヨン株式会社
(65) 公開番号	特開2004-217792 (P2004-217792A)		東京都港区港南一丁目6番4 1号
(43) 公開日	平成16年8月5日(2004.8.5)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成18年1月12日(2006.1.12)		弁理士 官崎 昭夫
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(74) 代理人	100088328
			弁理士 金田 暢之
		(74) 代理人	100106297
			弁理士 伊藤 克博
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】担持型触媒を用いた(メタ)アクリル系樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(メタ)アクリル酸エステル単量体とオレフィン単量体とを、ルイス酸担持型触媒およびラジカル重合開始剤の存在下で重合する(メタ)アクリル系樹脂の製造方法。

【請求項2】

ルイス酸担持型触媒が無機担体にルイス酸を担持させたものである請求項1記載の(メタ)アクリル系樹脂の製造方法。

【請求項3】

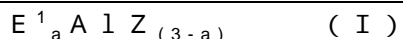
無機担体がシリカである請求項2記載の(メタ)アクリル系樹脂の製造方法。

【請求項4】

ルイス酸が有機アルミニウム化合物および有機アルミニウムオキシ化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1、2又は3記載の(メタ)アクリル系樹脂の製造方法。

【請求項5】

前記有機アルミニウム化合物は、下記式(I)：

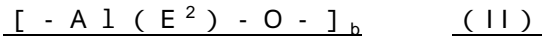


(式中、E<sup>1</sup>は、炭素数1～8の炭化水素基であり、E<sup>1</sup>が複数ある場合は全てのE<sup>1</sup>は同じであっても互いに異なっていてもよく、Zは、水素又はハロゲンを示し、Zが複数ある場合は全てのZは同じであっても互いに異なっていてもよく、aは1～3の整数を表す。

)

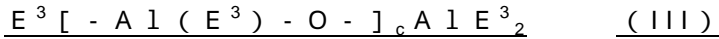
で表される化合物であり、

前記有機アルミニウムオキシ化合物は、下記式 (II) :



(式中、 $E^2$ は、炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基であり、全ての  $E^2$  は同じであっても互いに異なってもよく、 $b$  は 2 ~ 40 の整数である。)

で表される環状アルミノキサン、及び下記式 (III) :



(式中、 $E^3$ は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、全ての  $E^3$  は同じであっても互いに異なってもよく、 $c$  は 1 ~ 40 の整数である。)

で表される線状アルミノキサンから選ばれる化合物である、請求項 4 記載の (メタ) アクリル系樹脂の製造方法。

10

【請求項 6】

前記の重合により得られた共重合体における (メタ) アクリル酸エステル単量体単位の含有量が 50 ~ 99 モル% の範囲にある、請求項 5 記載の (メタ) アクリル系樹脂の製造方法。

【請求項 7】

前記オレフィン単量体が、炭素数 2 ~ 50 の  $\alpha$ -オレフィン及び炭素数 3 ~ 30 の環状オレフィンから選ばれる単量体である、請求項 6 記載の (メタ) アクリル系樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ルイス酸担持型触媒を用いた、(メタ) アクリル酸エステル単量体とオレフィン単量体との共重合体からなる (メタ) アクリル系樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

メタクリル樹脂は、機械的強度や成形加工性、耐候性等にバランスのとれた性質を有しており、シート材料あるいは成形材料として多方面に使用されている。更に、メタクリル樹脂は、高透明性、高アッペ数、低複屈折等の光学的にも優れた性質を有している。最近ではこうした特性を活かして、ビデオディスク、オーディオディスク、コンピューター用追記型ディスク等のディスク材料や、カメラ、ビデオカメラ、投写型テレビ、光ピックアップ等のレンズ材料、さらに光ファイバー、光コネクタなど種々の光伝送材料として用途が広がっている。

30

【0003】

しかしながら、メタクリル樹脂は吸湿性が高いという問題点を有している。即ち、吸湿による寸法変化や成形品のそりが生じたり、吸湿と乾燥の長期繰り返しサイクルによりクラックが発生したりすることもあるため、その使用が制限されている用途もある。特に、ディスク材料やそれらの光学系に用いる光ピックアップレンズ、コネクタ等には吸湿による寸法変化の影響が大きいといわれている。さらに、メタクリル樹脂からなるシートは、吸湿によるそりが生じることもある。

40

【0004】

それ故、近年、メタクリル樹脂の光学的性質を保持しながら、吸湿性を改善する技術に関し数多くの提案がなされている。メタクリル樹脂に低吸水性を付与する方法として、メチルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートとの共重合体 (例えば、特許文献 1) 、メチルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレート及びベンジルメタクリレートとの共重合体 (例えば、特許文献 2) が提案されている。しかしながら、これらの共重合体の低吸湿化は達成されるものの機械特性が低下するという問題を有していた。

【0005】

また、メタクリル酸エステル共重合体の低吸水性法としてオレフィンセグメントを主鎖に導入する方法があり、メタクリル酸エステル/イソブテン/マレイミドからなる共重合体

50

(例えば、特許文献3)が提案されているが、マレイミド成分を含むため着色する、靱性が低下するという問題があった。

【0006】

また、他の手法として、アルミニウム化合物を用いたアクリル酸エステルとオレフィン類との共重合体の製造方法(例えば、特許文献4)も開示されているが、共重合体中へオレフィン類を導入することで樹脂の吸水性は低下できるものの、残存アルミニウム化合物により共重合体の透明性が低下するという問題があった。また、(メタ)アクリル酸エステル等の共役化合物と特定のオレフィン系化合物との共重合を、バナジウム化合物等の特定の遷移金属化合物とアルミニウム化合物またはホウ素化合物とを含む系にて行う方法もある(例えば、特許文献5)。しかし、特定の遷移金属化合物を系に添加することにより、アルミニウム化合物の使用量は若干低減できるもののその効果は不十分であった。また、このようなアルミニウム化合物を用いる重合法は、重合後、重合体の透明性の点からアルミニウム化合物を除去する必要があるが、アルミニウム化合物の除去工程は発熱を伴うため処理操作が困難であること、更にはアルミニウム化合物の再利用も困難であること等の問題がある。以上のように、従来のアルミニウム化合物を主触媒として利用した(メタ)アクリル酸エステルとオレフィン類との共重合体の製造方法は、共重合体からのアルミニウム化合物の除去が困難であること、共重合体中の残存アルミニウム化合物により共重合体の透明性が低下すること、アルミニウム化合物の再利用が困難であることなどの問題点があり、工業的な製造方法としては不十分であった。

10

【0007】

20

【特許文献1】

特開昭58-5318号公報

【特許文献2】

特開昭58-13652号公報

【特許文献3】

特開平6-136058号公報

【特許文献4】

特公昭42-19246号公報

【特許文献5】

特公昭48-29393号公報

30

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明の目的は、再利用性に優れるルイス酸担持型触媒を用いて、透明性に優れる(メタ)アクリル酸エステルとオレフィン類との共重合体からなる(メタ)アクリル系樹脂を効率的に製造することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述した従来技術の問題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成した。

【0010】

40

すなわち本発明は、(メタ)アクリル酸エステル単量体とオレフィン単量体とを、ルイス酸担持型触媒およびラジカル重合開始剤の存在下で重合する(メタ)アクリル系樹脂の製造方法に関する。

【0011】

本発明によれば、(メタ)アクリル酸エステル単位とオレフィン単位を有する共重合体の製造において、従来の触媒の除去工程が不要となり、また触媒の再利用が可能となるため、共重合体を効率的に製造することができる。さらに、触媒の共重合体中への残存を防止でき、優れた透明性を有する共重合体を提供することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

50

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0013】

本発明の共重合体の製造に用いられる(メタ)アクリル酸エステル単量体は特に限定されないが、メタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステア  
10  
リル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メ  
タクリル酸3,3,5-トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリ  
ル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸4-t-ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリシ  
クロデカニル、メタクリル酸ジシクロペンタジエニル、メタクリル酸アダマンチル、メ  
20  
タクリル酸トリフルオロエチル、メタクリル酸テトラフルオロプロピル、メタクリル酸ペン  
タフルオロプロピル、メタクリル酸オクタフルオロペンチル、メタクリル酸2-(ペルフル  
オロオクチル)エチル等のメタアクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エ  
チル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル  
酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ラウリル、ア  
クリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸3,3,  
5-トリメチルシクロヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-エチルヘキシル  
、アクリル酸4-t-ブチルシクロヘキシル、アクリル酸トリシクロデカニル、アクリル酸  
ジシクロペンタジエニル、アクリル酸アダマンチル等のアクリル酸エステル類などが挙げ  
られる。これらのなかでも、樹脂の透明性及び耐候性の面からメタクリル酸メチル及び  
20  
アクリル酸メチルの少なくとも一種の単量体が好ましい。なお、本発明において「(メ  
タ)アクリル」とは「メタクリル」及び「アクリル」の少なくとも一方を意味する。

【0014】

本発明の方法で製造される共重合体における(メタ)アクリル酸エステル単位の含有量は  
、機械的強度や吸湿性、透明性等の所望の樹脂特性に応じて適宜設定されるが、50~9  
9モル%の範囲であることが好ましく、50~97モル%の範囲であることがより好まし  
い。

【0015】

また、本発明の共重合体の製造に用いられる(メタ)アクリル酸エステル単量体は2種類  
以上の(メタ)アクリル酸エステルから構成することもできる。

【0016】

本発明の共重合体の製造に用いられるオレフィン単量体は特に限定されないが、例えば、  
エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、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、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテ  
ン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1  
-エイコセン等の直鎖状または分岐を持つ鎖状オレフィンが挙げられ、好ましくは炭素原  
子数が2~50、より好ましくは2~20の -オレフィン、 -オレフィン等が挙げら  
れる。中でも、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペン  
テン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン  
及び1-エイコセンから選ばれる一種以上の -オレフィンが好ましい。また、シクロペ  
40  
ンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロド  
デセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナ  
フタレン等の環状オレフィン(シクロアルケン)類も挙げられ、好ましくは炭素原子数が  
3~30、より好ましくは3~20の環状オレフィンが挙げられる。中でも、シクロペン  
テン、シクロヘキセン、ノルボルネンから選ばれる一種以上の環状オレフィンが好まし  
い。さらに、これらの -オレフィン及び環状オレフィンの中でも、プロピレン、1-ブテ  
ン、イソブテン、1-ヘキセン、ノルボルネン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセン、1-  
ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び1-エイコセンから  
選ばれる少なくとも一種の単量体が好ましい。

【0017】

10

20

30

40

50

本発明の方法で製造された共重合体におけるオレフィン単量体単位の含有量は、機械的強度や吸湿性、透明性等の所望の樹脂特性に応じて適宜設定されるが、1～50モル%の範囲であるのが好ましく、3～50モル%の範囲であるのがより好ましい。

【0018】

また、本発明の共重合体製造に用いられるオレフィン単量体は2種類以上のオレフィン単量体から構成することもできる。

【0019】

さらに本発明の方法で製造される共重合体は、必要により第3の構成単位として、用途や成形性、その他の品質の要求などに応じて他の共重合可能な単量体からなる単位を含有していてもよい。例えば、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物等の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸およびその無水物；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジシクロヘキシル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル等の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸エステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド等のマレイミド類；カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン等のジエン類；ノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の脂環式オレフィン類；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*-ジメチルスチレン等のモノ若しくはポリアルキルスチレン等の芳香族ビニル化合物等が挙げられる。

【0020】

本発明の方法で製造される共重合体における第3の構成単位の含有量は、透明性の点から20モル%以下であることが好ましい。

【0021】

本発明の共重合体の製造は、上述の(メタ)アクリル酸エステル単量体と、上述のオレフィン単量体と、必要によりこれらと共重合可能な上述の単量体とを、ルイス酸担持型触媒およびラジカル重合開始剤の存在下で重合することにより行うことができる。

【0022】

本発明の共重合体の製造に用いられるルイス酸担持型触媒は、無機担体にルイス酸を担持させたものであることが好ましく、ルイス酸と、無機化合物を主成分とする無機担体との反応物から構成されるルイス酸担持型触媒を用いることができる。ここでいう反応物とは化学的に結合していても良く、配位結合やイオン結合、さらには物理吸着のように物理的に結合していても良い。

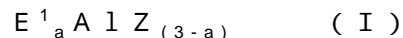
【0023】

上記のルイス酸(以下適宜「化合物(A)」と表記する)としては、有機アルミニウム化合物(A-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(A-2)から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

【0024】

そのような有機アルミニウム化合物(A-1)としては、下記式(I)で示される構造を有する有機アルミニウム化合物を好適に用いることができる。

【0025】



式中、 $E^1$ は、炭素数1～8の炭化水素基、好ましくはアルキル基であり、 $E^1$ が複数ある場合は全ての $E^1$ は同じであっても互いに異なっていてもよい。Zは、水素又はハロゲンを示し、Zが複数ある場合は全てのZは同じであっても互いに異なっていてもよい。aは1～3の整数を表す。

【0026】

式(I)で示される有機アルミニウム化合物(A-1)としては、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、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミ

10

20

30

40

50

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が挙げられる。これらの中でも、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、トリ(イソブチル)アルミニウムが好ましい。

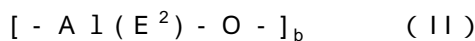
10

## 【0027】

有機アルミニウムオキシ化合物(A-2)としては、下記の式(II)で示される環状アルミノキサン(A-2-1)、又は下記の式(III)で示される線状アルミノキサン(A-2-2)を好適に用いることができる。

## 【0028】

環状アルミノキサン(A-2-1)

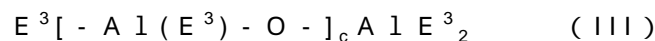


式中、 $E^2$ は、炭素数1～8の炭化水素基、好ましくはアルキル基、より好ましくはメチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、ノルマルペンチル又はネオペンチルであり、さらに好ましくはメチル基又はイソブチル基である。全ての $E^2$ は同じであっても互いに異なってもよい。bは2以上の整数、好ましくは2～40の整数である。

20

## 【0029】

線状アルミノキサン(A-2-2)



式中、 $E^3$ は、炭素数1～8の炭化水素基、好ましくはアルキル基であり、より好ましくはメチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、ノルマルペンチル又はネオペンチルであり、さらに好ましくはメチル基又はイソブチル基である。全ての $E^3$ は同じであっても互いに異なってもよい。cは1以上の整数、好ましくは1～40の整数である。

30

## 【0030】

一方、ルイス酸担持型触媒の形成に用いられる無機担体としては、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ複合酸化物、マグネシア、チタニア、シリカ-チタニア複合酸化物、シリカ-アルミナ-チタニア複合酸化物、ジルコニア、カルシア等の無機酸化物、タルク、ゼオライトなどが挙げられる。これらのなかでもシリカ含有無機酸化物が好ましく、シリカがより好ましい。シリカ表面のシラノール基は隣接したシラノール基同士で水素結合していない方が好ましい。隣接したシラノール基同士で水素結合している場合にはルイス酸を担持することが困難になる場合がある。これらの無機担体の平均粒子径は0.005～10mmが好ましく、0.01～5mmがより好ましい。また、これらの無機担体の表面積は2～800m<sup>2</sup>/gが好ましく、50～600m<sup>2</sup>/gがより好ましく、このような表面積を有する多孔性微粒子を好適に用いることができる。なお、表面積とはBET比表面積のことである。

40

## 【0031】

また、これらの無機担体の平均細孔径は1～500nmが好ましく、3～50nmがより好ましく、細孔容積は0.1～50ml/gが好ましく、0.3～10ml/gがより好ましい。これらの無機担体は100～800℃で熱処理して用いることができる。また、これらの無機担体は二種以上の無機担体を混合したものであっても良い。

## 【0032】

本発明の共重合体の製造に用いられるルイス酸担持型触媒の調製には従来公知の方法を用

50

いることができる。例えば、特開平11-92513号公報や特開2001-300328号公報、特表2002-503262号公報に種々の担持方法が開示されている。中でも、上記のルイス酸と無機担体とを、実質的に無水の状態で接触処理する方法を好適に用いることができる。具体的には、100～300で2～10時間程度加熱乾燥した無機担体を、不活性ガス気流中で、脱水不活性溶媒中に添加し懸濁させ、そこへルイス酸を添加して所定時間、所定の温度で攪拌して反応させる方法が挙げられる。上記不活性ガスとしては、窒素、アルゴンなどが挙げられ、上記不活性溶媒としては、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタンなどの鎖状または環状の脂肪族炭化水素溶媒などが挙げられる。

【0033】

これらルイス酸担持型触媒に担持されたルイス酸の使用量は、メタクリル酸エステル単量体1モルに対して0.001～100モルであることが好ましく、0.001～2モルがより好ましい。無機担体の単位面積あたりに担持されたルイス酸の量が少なすぎるとオレフィン単量体が共重合されにくくなる。無機担体の単位面積あたりに担持されたルイス酸の量は0.1～100 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ が好ましく、0.5～10 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ がより好ましい。しかし、単位面積あたりの担持ルイス酸の量が少なすぎる場合であっても、ルイス酸担持型触媒の総量を増やすことで有効な担持ルイス酸の総使用量を調整することができる。

【0034】

重合中にルイス酸が担体から解離しない上述のルイス酸担持型触媒を用いることにより、共重合体の精製時にルイス酸を処理する必要がなくなる。また、得られた共重合体とルイス酸担持型触媒の分離は濾別、連続流動床など公知の方法で容易に行うことができるが、バッチ式の塊状重合やスラリー重合などの重合に上記触媒を用いた場合には、ルイス酸担持型触媒を溶解せず共重合体のみを溶解する溶媒で、共重合体のみを抽出することができる。

【0035】

本発明の共重合体の製造に用いられるラジカル重合開始剤としては、一般にラジカル重合において用いられる公知の重合開始剤を使用することができる。例えばベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド等の過酸化物系開始剤、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル等のアゾ系開始剤が挙げられる。好ましくはベンゾイルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)である。

【0036】

これらラジカル重合開始剤の使用量は、共重合体の製造に用いられる単量体1モルに対して0.00001～0.01モルであることが好ましく、0.0001～0.01モルがより好ましい。

【0037】

本発明の共重合体の製造における重合方法としては特に制限はなく、公知の重合方法を採用することができる。本発明における重合方法としては、例えば、塊状重合法、適当な溶媒を使用した溶液重合法、及びスラリー重合法等が挙げられる。

【0038】

共重合体の製造において溶媒を使用する場合、ラジカル重合開始剤およびルイス酸担持型触媒を失活させないかぎり各種の溶媒を使用できる。例えば、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの鎖状または環状の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、二塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素、ベンゾニトリル、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【0039】

重合温度については、-50～200 が好ましく、0～150 がより好ましい。

【0040】

その他、共重合体の分子量を調節するために、水素、メルカプタン等の連鎖移動剤を添加してもよい。

【0041】

本発明で得られる共重合体は、その優れた透明性、耐薬品性、耐候性、柔軟性、取り扱い性等を活用して、接着剤、粘着剤、塗料、発泡体、緩衝材、制振材、防振材、封止材、シーリング材等の原料、添加剤等として有用である。

【0042】

また、本発明で得られる共重合体を、電気・電子分野、自動車分野、医療分野等における各種成形品に用いられるポリオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等に添加することにより、その耐衝撃性、塗装性、印刷適性、耐候性等を改良することも可能である。さらには、ポリオレフィン系樹脂とアクリル系樹脂との相溶化剤などの異なる樹脂間の相溶化剤としての利用も可能である。

10

【0043】

なお、本発明で得られる共重合体を各種用途に使用するに際し、この共重合体に、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の劣化防止剤、可塑剤、安定化剤、増粘剤、粘着付与樹脂等を添加してもよく、さらには、極性基を付与したオレフィン系樹脂であるという観点からも、着色剤、顔料、増量剤等を添加してもよい。

【0044】

20

【実施例】

以下、本発明を実施例、参考例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0045】

なお、実施例、参考例および比較例における各種の測定および評価は以下の方法により行った。

1 共重合体の組成

<sup>1</sup>H-NMR(日本電子製、JNM-EX270)により求めた。

2 共重合体の数平均分子量および分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)

ポリメタクリル酸メチルをスタンダードとしてGPC(Waters製、GPC150-C)を用いて決定した。

30

3 共重合体のガラス転移点

DSC装置(Seiko製、DSC220C)を用いて測定した。

4 共重合体の全光線透過率

厚み2mmの平板を用い、ASTM D1003に従って測定した。

【0046】

〔参考例1〕(ルイス酸担持型触媒(1)の調製)

真空脱気とアルゴン置換を3度繰り返した100mlフラスコ内に、予め200で5時間乾燥させたシリカゲル(CARiACT Q-10 富士シリシア化学(株)製 平均粒径0.85～1.70μm、平均細孔径10nm、表面積300m<sup>2</sup>/g、細孔容積1.0ml/g)5.0g(水酸基量 約15mmol)をアルゴン気流中で加えた。これに予め脱水蒸留したトルエンを40ml、続いてエチルアルミニウムジクロライドの1.8Mトルエン溶液14ml(25mmol)を加え、アルゴン気流中、室温で1時間攪拌した後に、60で2時間攪拌した。なお、「1.8Mトルエン溶液」とは、溶質1.8molを溶解させたトルエン溶液1Lをいう。

40

【0047】

室温まで戻し、未反応のエチルアルミニウムジクロライド及びトルエンを吸い取った後、トルエン20mlで3回洗浄することでルイス酸担持型触媒(1)を得た。未反応のエチルアルミニウムジクロライドが無いことを洗浄後のトルエンの<sup>1</sup>H-NMRより確認した。

【0048】

50



〔実施例1〕(MMAと1-ヘキセンとの共重合)

参考例1で調製したルイス酸担持型触媒(1)が入っている100mlフラスコ内にトルエン15ml、続いてMMA5.0ml(47mmol)を加え室温で30分攪拌した。

【0049】

次に、1-ヘキセン5.9ml(47mmol)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)25mgを添加した。25℃で24時間攪拌することにより共重合を行った。

【0050】

その後、反応液の上澄み全量をメタノール100ml中に投じ、沈殿物をろ過して白色固体を得た。この際、シリカゲルから脱離したアルミニウム化合物とメタノールの反応による発熱は観測されなかった。この白色固体をメタノールで洗浄し、減圧乾燥し、精製した共重合体2.5gを得た。

10

【0051】

得られた共重合体を<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、組成比(MMA/1-ヘキセン)は88/12(mol比)であった。また、得られた共重合体のガラス転移温度は86℃であり、ポリ(1-ヘキセン)及びPMMA(MMA単独重合体)に由来するガラス転移点は観測されなかった。また、この共重合体の数平均分子量は46000、分子量分布(Mw/Mn)は1.8であり、全光線透過率は91%であった。

【0052】

〔実施例2〕(ルイス酸担持型触媒(1)の再利用)

20

実施例1において共重合終了後のルイス酸担持型触媒(1)を脱水トルエン20mlで3回洗浄した後、これを用いて実施例1と同様にして共重合を行った。

【0053】

その後、反応液をメタノール100ml中に投じ、沈殿物をろ過して白色固体を得た。この白色固体をメタノールで洗浄し、減圧乾燥し、精製した共重合体2.0gを得た。

【0054】

得られた共重合体を<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、組成比(MMA/1-ヘキセン)は94/6(mol比)であった。また、得られた共重合体のガラス転移温度は99℃であり、ポリ(1-ヘキセン)及びPMMAに由来するガラス転移点は観測されなかった。また、この共重合体の数平均分子量は52000、分子量分布(Mw/Mn)は1.6であり、全光線透過率は89%であった。

30

【0055】

〔実施例3〕(MMAと1-デセンとの共重合)

実施例1において1-ヘキセンの代わりに1-デセン8.9ml(47mmol)を用いた以外は実施例1と同様にして共重合を行った。

【0056】

その後、反応液の上澄み全量をメタノール100ml中に投じ、沈殿物をろ過して白色固体を得た。この際、シリカゲルから脱離したアルミニウム化合物とメタノールの反応による発熱は観測されなかった。この白色固体をメタノールで洗浄し、減圧乾燥し、精製した共重合体3.4gを得た。

40

【0057】

得られた共重合体を<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、組成比(MMA/1-デセン)は85/15(mol比)であった。また、得られた共重合体のガラス転移温度は46℃であり、ポリ(1-デセン)及びPMMAに由来するガラス転移点は観測されなかった。また、この共重合体の数平均分子量は74000、分子量分布(Mw/Mn)は2.3であり、全光線透過率は90%であった。

【0058】

〔参考例2〕(ルイス酸担持型触媒(2)の調製)

参考例1においてシリカゲル(CARiACT Q-10)の代わりに他のシリカゲル(CARiACT Q-3 富士シリシア化学(株)製 平均粒径0.85~1.70mm、

50

平均細孔径 3 nm、表面積 550 m<sup>2</sup>/g、細孔容積 0.3 ml/g) 5.0 g (水酸基量 約 15 mmol) を用いた以外は参考例 1 と同様の手法によりルイス酸担持型触媒 (2) を調製した。未反応のエチルアルミニウムジクロリドが無いことを洗浄後のトルエンの <sup>1</sup>H-NMR より確認した。

【0059】

〔実施例 4〕(MMA と 1 - ヘキセンとの共重合 (2))

実施例 1 においてルイス酸担持型触媒 (1) の代わりに参考例 2 で調製したルイス酸担持型触媒 (2) を用いた以外は実施例 1 と同様にして共重合を行った。

【0060】

その後、反応液をメタノール 100 ml 中に投じ、沈殿物をろ過して白色固体を得た。この白色固体をメタノールで洗浄し、減圧乾燥し、精製した共重合体 1.4 g を得た。

10

【0061】

得られた共重合体を <sup>1</sup>H-NMR で分析したところ、組成比 (MMA / 1 - ヘキセン) は 9 / 1 (mol 比) であった。また、得られた共重合体のガラス転移温度は 101 °C であり、ポリ (1 - ヘキセン) 及び PMMA に由来するガラス転移点は観測されなかった。また、この共重合体の数平均分子量は 64000、分子量分布 (Mw / Mn) は 1.9 であり、全光線透過率は 90% であった。

【0062】

〔実施例 5〕(ルイス酸担持型触媒 (2) の再利用)

実施例 4 において共重合終了後のルイス酸担持型触媒 (2) を脱水トルエン 20 ml で 3 回洗浄した後、これを用いて実施例 4 と同様にして共重合を行った。

20

【0063】

その後、反応液をメタノール 100 ml 中に投じ、沈殿物をろ過して白色固体を得た。この白色固体をメタノールで洗浄し、減圧乾燥し、精製した共重合体 0.5 g を得た。

【0064】

得られた共重合体を <sup>1</sup>H-NMR で分析したところ、組成比 (MMA / 1 - ヘキセン) は 9 / 5 (mol 比) であった。また、得られた共重合体のガラス転移温度は 107 °C であり、ポリ (1 - ヘキセン) 及び PMMA に由来するガラス転移点は観測されなかった。また、この共重合体の数平均分子量は 42000、分子量分布 (Mw / Mn) は 1.8 であり、全光線透過率は 89% であった。

30

【0065】

〔参考例 3〕(ルイス酸担持型触媒 (3) の調製)

参考例 1 においてエチルアルミニウムジクロリドの 1.8 M トルエンの代わりにトリイソブチルアルミニウムの 1.8 M トルエン溶液 26 ml (25 mmol) を用いた以外は参考例 1 と同様の手法によりルイス酸担持型触媒 (3) を調製した。未反応のトリイソブチルアルミニウムが無いことを洗浄後のトルエンの <sup>1</sup>H-NMR より確認した。

【0066】

〔実施例 6〕(MMA と 1 - ヘキセンとの共重合 (3))

実施例 1 においてルイス酸担持型触媒 (1) の代わりに参考例 3 で調製したルイス酸担持型触媒 (3) を用いた以外は実施例 1 と同様にして共重合を行った。

40

【0067】

その後、反応液をメタノール 100 ml 中に投じ、沈殿物をろ過して白色固体を得た。この白色固体をメタノールで洗浄し、減圧乾燥し、精製した共重合体 84 mg を得た。

【0068】

得られた共重合体を <sup>1</sup>H-NMR で分析したところ、組成比 (MMA / 1 - ヘキセン) は 9 / 6 (mol 比) であった。また、得られた共重合体のガラス転移温度は 109 °C であり、ポリ (1 - ヘキセン) 及び PMMA に由来するガラス転移点は観測されなかった。また、この共重合体の数平均分子量は 38000、分子量分布 (Mw / Mn) は 2.1 であり、全光線透過率は 90% であった。

【0069】

50

## 〔比較例 1〕

実施例 1 において、ルイス酸担持型触媒 ( 1 ) を用いる代わりに、予め脱水蒸留したトルエンを 25 ml、続いてエチルアルミニウムジクロライドの 1.8 M トルエン溶液 14 ml ( 25 mmol ) を用いた以外は実施例 1 と同様に共重合を行った。収量 8.5 g で共重合体を得られ、得られた共重合体を  $^1\text{H-NMR}$  で分析したところ MMA / 1 - ヘキセン = 71 / 29 ( mol 比 ) の共重合体であった。得られた共重合体のガラス転移温度は 51 であり、ポリ ( 1 - ヘキセン ) および PMMA ( MMA 単独重合体 ) に由来するガラス転移点は観測されなかった。また共重合体の数平均分子量は 34000、分子量分布 (  $M_w / M_n$  ) は 1.9 であった。しかしながら、この共重合体は触媒が含有されているため全光線透過率が 76 % と低かった。

## 【 0070 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、再利用性に優れるルイス酸担持型触媒を用いて、透明性に優れる ( メタ ) アクリル酸エステルとオレフィン類との共重合体からなる ( メタ ) アクリル系樹脂を効率的に製造することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 野田 哲也

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内

(72)発明者 時光 亨

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開2002-363223(JP,A)

特開平08-020606(JP,A)

特開平10-279737(JP,A)

特開平11-335407(JP,A)

特開2000-154221(JP,A)

特開昭50-049387(JP,A)

特開昭52-036181(JP,A)

特開2000-319332(JP,A)

特開平10-072505(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 20/00-20/70

C08F 4/00- 4/82

C08F 10/00-10/18

C08F 2/00- 2/60