(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4770010号
(P4770010)
(45)発行日　平成23年9月7日(2011.9.7)　(24)登録日　平成23年7月1日(2011.7.1)

(51)Int.Cl.　　F I
C08F 4/649 (2006.01)　　C08F 4/649
C08F 14/06 (2006.01)　　C08F 14/06

請求項の数 4　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2000-275008(P2000-275008)
(22)出願日　平成12年9月6日(2000.9.6)
(65)公開番号　特開2002-80519(P2002-80519A)
(43)公開日　平成14年3月19日(2002.3.19)
審査請求日　平成19年8月21日(2007.8.21)

（出願人による申告）国等の委託研究成果に係る特許出願（平成１２年度、新エネルギー産業総合開発機構委託研究、産業活力再生特別措置法第３０条の適用を受けるもの）

前置審査

(73)特許権者　000003300
東ソー株式会社
山口県周南市開成町４５６０番地
(72)発明者　沖　祥嘉
三重県四日市市霞１－８　東ソー株式会社四日市研究所内
(72)発明者　岡本　佳男
愛知県名古屋市東区矢田町２－６６　名大矢田町宿舎
(72)発明者　澤本　光男
京都府京都市左京区静市市原町９２０－２３
(72)発明者　金坂　順一郎
三重県四日市市霞１－８　東ソー株式会社四日市研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式Ａｌ$X^1X^2X^3$（式中、X^1，X^2，X^3はそれぞれ独立的にハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基又は置換されていてもよいアリーロキシ基を示す。）で表される有機アルミニウム化合物（Ａ）、四塩化チタン（Ｂ）及びハロゲン化炭化水素（Ｃ）の存在下、塩化ビニル系単量体の重合を行うことを特徴とする高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の製造方法。
【請求項２】
ハロゲン化炭化水素（Ｃ）が、一般式ＣＣｌ$Z^1Z^2Z^3$（式中、Z^1，Z^2，Z^3はそれぞれ独立的にハロゲン原子、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基又は置換されていてもよいアリーロキシ基を示す。）で表されるハロゲン化炭化水素であることを特徴とする請求項１に記載の高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の製造方法。
【請求項３】
有機アルミニウム化合物（Ａ）が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の有機アルミニウム化合物であることを特徴とする請求項１又は２に記載の高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の製造方法。
【請求項４】

ハロゲン化炭化水素（Ｃ）が、四塩化炭素及び／又はクロロホルム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高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の製造方法に関するものであり、特に、有機アルミニウム化合物、四塩化チタン及びハロゲン化炭化水素の存在下、塩化ビニル系単量体の重合を行い高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体を製造する方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

一般的に重合体の物理化学的性質は、重合体の一次構造（例えば、分子量、分子量分布、立体構造等）に大きく依存している。その中でも重合体の立体構造は、重合体の熱的特性などと密接な関係にあり、重合体の立体構造制御に関し、種々の検討が行われている。

【０００３】

塩化ビニル系重合体は、加工性、物理特性、価格などにおいてバランスの良い材料であり、フィルム、シート等の幅広い分野で使用されている。しかしながら、塩化ビニル系重合体はポリエチレン、ポリプロピレンなどに比べ、機械的強度が低く耐衝撃性を必要とする分野においては、補強材などを添加したコンパウンドとして使用することが一般的である。この機械的強度が低い原因としては、一般的な塩化ビニル系重合体は結晶性が低いことが挙げられる。塩化ビニル系重合体は、分子主鎖中に分岐、頭－頭結合等の不規則構造が存在しており、この不規則構造の低減により結晶性の優れた新規な塩化ビニル系重合体が合成できるものと期待される。

【０００４】

そして、重合体の立体構造を制御する方法としては、重合反応時の重合温度を低下することにより、重合体中のシンジオタクチシティーが向上することはすでに知られている。塩化ビニル系重合体においても、特公昭３４－２９８９号公報にはメタノール中で硝酸ウラニルを用い重合を行う方法、特公昭３５－７５８８号公報には過酸化水素等によるレドックス重合法、などの低温重合によるシンジオタクチシティーに富んだ塩化ビニル系重合体の製造方法が提案されている。

【０００５】

その他の立体規則性の高い塩化ビニル系重合体を得る方法として、アルデヒド中での重合を行う方法（Ｐ．Ｈ．Ｂｕｒｌｅｉｇｈ，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，８２，７４９（１９６０））、尿素アダクト中での放射線重合を行う方法（桜田一郎、南部慶一、日化、８０、３０７（１９５９））などが報告されているがいずれも実用化には至っていない。

【０００６】

さらにポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィンの重合に用いられるチーグラー触媒を用いた塩化ビニル系重合体の重合については、例えばルイス酸性の低いＴｉ（Ｏ－ｎＢｕ）$_4$により塩化ビニル系重合体を製造する方法（山崎升、工業化学、７０（１１）、１９８９（１９６７））、Ｔｉ（Ｏ－ｎＢｕ）$_4$／ＡｌＣｌ$_2$（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）系に四塩化炭素を加え、塩化ビニル系重合体を製造する方法（山崎升、工業化学、６８（５）、８８１（１９６５））が報告されている。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特公昭３４－２９８９号公報、特公昭３５－７５８８号公報において提案された方法は、低温という特殊な条件下で重合反応を行うことが必要となり、工業的に非常に不利である。また、塩化ビニル単量体は、常温における立体構造の制御が困難であることより、塩化ビニル系重合体の常温における立体構造の制御に関する報告はいまだされ

ておらず、チーグラー触媒を用いた塩化ビニル系重合体の立体規則性は通常のラジカル重合で得られた塩化ビニル系重合体と同じであり、いまだチーグラー触媒を用いた塩化ビニル系重合体の立体規則性制御に関する報告はなされていない。

【０００８】

そこで、本発明は優れた物理的特性を有する高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

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、特定の化合物の存在下で塩化ビニル系単量体の重合を行うことにより、得られる塩化ビニル系重合体が高シンジオタクチシティーとなることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【００１０】

即ち、本発明は、有機アルミニウム化合物（Ａ）、四塩化チタン（Ｂ）及びハロゲン化炭化水素（Ｃ）の存在下、塩化ビニル系単量体の重合を行うことを特徴とする高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の製造方法に関するものである。

【００１１】

以下に、本発明をより詳細に説明する。

【００１２】

本発明は、有機アルミニウム化合物（Ａ）、四塩化チタン（Ｂ）及びハロゲン化炭化水素（Ｃ）の存在下、塩化ビニル系単量体の重合を行うことを特徴とする高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の製造方法に関するものである。

【００１３】

本発明において用いられる有機アルミニウム化合物（Ａ）としては、有機アルミニウム化合物の範疇に属するものであればいかなるものも用いることが可能であり、例えば一般式$AlX^1X^2X^3$(式中、X^1，X^2，X^3はそれぞれ独立的にハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基又は置換されていてもよいアリーロキシ基を示す。)で表される有機アルミニウム化合物を用いることが可能である。

【００１４】

ここで、X^1，X^2，X^3としては、ハロゲン原子である場合、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられ、置換されていてもよいアルキル基である場合、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基等が挙げられ、置換されていてもよいアリール基である場合、例えばフェニル基、ナフチル基、塩化フェニル基、臭化フェニル基、メチルフェニル基等が挙げられ、置換されていてもよいアルコキシ基である場合、例えばメトキシ基、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、イソブトキシ基等が挙げられ、置換されていてもよいアリーロキシ基である場合、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基、塩化フェノキシ基、臭化フェノキシ基、メチルフェノキシ基等が挙げられ、そのような有機アルミニウム化合物（Ａ）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、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルミニウムビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ-ブチル－４－メチルフェノキシド）、ジメチ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等を挙げることができる。

【００１５】

そして、本発明においては、特に生産効率よく、結晶性に優れる高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体を製造することが可能となることから、有機アルミニウム化合物（Ａ）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、トリイソブチルアルミニウムからなる群から選ばれる一種以上のものが好ましい。

【００１６】

本発明において用いられる四塩化チタン（Ｂ）としては、一般的に知られている四塩化チタンを用いることができる。

【００１７】
本発明において用いられるハロゲン化炭化水素（Ｃ）としては、ハロゲン化炭化水素の範疇に属するものであればいかなるものも用いることが可能であり、例えば一般式ＣＣｌ$Z^1Z^2Z^3$(式中、Z^1，Z^2，Z^3はそれぞれ独立的にハロゲン原子、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基又は置換されていてもよいアリーロキシ基を示す。)で表されるハロゲン化炭化水素を用いることが可能である。
【００１８】
ここで、Z^1，Z^2，Z^3としては、ハロゲン原子である場合、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられ、置換されていてもよいアルキル基である場合、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基等が挙げられ、置換されていてもよいアリール基である場合、例えばフェニル基、ナフチル基、塩化フェニル基、臭化フェニル基、メチルフェニル基等が挙げられ、置換されていてもよいアルコキシ基である場合、例えばメトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられ、置換されていてもよいアリーロキシ基である場合、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基、塩化フェノキシ基、臭化フェノキシ基、メチルフェノキシ基等が挙げられ、そのようなハロゲン化炭化水素（Ｃ）としては、例えば四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、四臭化炭素、臭化メチル等を挙げることができる。
【００１９】
そして、本発明においては、生産効率よく、結晶性に優れる高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の製造方法となることからハロゲン化炭化水素（Ｃ）としては四塩化炭素及び／又はクロロホルムが特に好ましい。
【００２０】
また、本発明の製造方法における塩化ビニル系単量体、有機アルミニウム化合物（Ａ）、四塩化チタン（Ｂ）とハロゲン化炭化水素（Ｃ）の使用比率は任意であり、その中でも特に高シンジタクチック塩化ビニル系重合体が生産効率良く製造できることから塩化ビニル系単量体／有機アルミニウム化合物（Ａ）／四塩化チタン（Ｂ）／ハロゲン化炭化水素（Ｃ）＝５０／１／１／１～１５０／５／１／２５０の比率（モル比）範囲で用いることが好ましい。
【００２１】
本発明において用いられる塩化ビニル系単量体としては、塩化ビニル単量体単独、又は、塩化ビニル単量体と塩化ビニル単量体との共重合が可能な他のビニル系単量体との混合物を挙げることができる。塩化ビニル単量体との共重合が可能な他のビニル系単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン－１、ブタジエン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、シアン化ビニリデン、Ｎ－ビニルピロリドン、ビニルピリジンなどを挙げることができる。
【００２２】
本発明における製造方法としては、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法などの一般的な重合反応を行うことができる。そして、溶液重合を行う際の溶媒としては特に制限はなく、慣用的な溶媒、例えばヘキサン等の炭化水素系溶媒；アセトン、シクロヘキサン等のケトン類；１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；トルエン、ベンゼン等の芳香属系溶媒を挙げることができ、その中でも特にヘキサン、トルエンが好ましい。
【００２３】
また、本発明を実施する際には、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で重合反応を行うことが好ましい。そして、重合反応を行う際の条件としては、特に制限はなく適宜選択して行うことができ、重合反応圧力としては、常圧下又は加圧下のどちらでもよい。また、重合反応温度としては、例えば－７８℃～５０℃の範囲を選択することができ、特に本発明においては、反応温度のコントロールが容易であるが、従来の製造方法においては立体規

則性の制御が困難とされていた－２０℃～４０℃、なかでも０～２０℃の範囲で重合反応を行っても高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の製造が可能となる。

【００２４】

本発明により得らる高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体は、例えばフィルム、シート、塗料等の一般的な塩化ビニル系重合体の用途に用いることができる。

【００２５】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【００２６】

なお、以下の実施例における反応は、特に断りのない限り、乾燥窒素雰囲気下で行ったものである。

【００２７】

～塩化ビニル系重合体の数平均分子量及び重量平均分子量の測定～

実施例及び比較例により得られた塩化ビニル系重合体をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（日本分光（株）製）にて、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、ポリスチレン換算値の数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）を測定した。

【００２８】

～塩化ビニル系重合体のＮＭＲ測定～

実施例及び比較例により得られた塩化ビニル系重合体を５重量％の重水素化ニトロベンゼン溶媒とし、１００ＭＨｚのＮＭＲ（商品名：Ｖａｒｉａｎ　Ｇｅｍｉｎｉ２０００ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒ）を用いＮＭＲ測定を行い、三連子（ｒｒ／ｍｒ／ｍｍ）のｒｒ割合（重量％）を下記式より求め、該ｒｒ割合を三連子のシンジオタクチシティーの値として立体規則性を評価した。

【００２９】

ｒｒ割合（％）＝ｒｒピーク／（ｒｒピーク＋ｍｒピーク＋ｍｍピーク）×１００

実施例１

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温で四塩化チタン０．０２ｍｌ（０．２０ｍｍｏｌ）、トリメチルアルミニウム（１５ｗｔ％のヘキサン溶液）０．１２ｍｌ（０．２４ｍｍｏｌ）及び四塩化炭素３ｍｌ（３０ｍｍｏｌ）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ｍｌ（２８．８ｍｍｏｌ）を仕込み、２０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を塩酸５ｖｏｌ％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００３０】

得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表１に示す。

【００３１】

図１に得られた塩化ビニル重合体のＮＭＲ測定の測定結果を示す。

【００３２】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は１１１００であり、ｒｒ割合は４０％であった。

【００３３】

実施例２

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温で四塩化チタン０．０２ｍｌ（０．２０ｍｍｏｌ）、トリエチルアルミニウム（１５ｗｔ％のヘキサン溶液）０．１８ｍｌ（０．２４ｍｍｏｌ）及び四塩化炭素３ｍｌ（３０ｍｍｏｌ）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ｍｌ（２８．８ｍｍｏｌ）を仕込み、２０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合

反応溶液を塩酸５ｖｏｌ％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００３４】

得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表１に示す。

【００３５】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は１３０００であり、ｒｒ割合は４０％であった。

【００３６】

実施例３

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温で四塩化チタン０．０２ｍｌ（０．２０ｍｍｏｌ）、トリイソブチルアルミニウム（１５ｗｔ％のヘキサン溶液）０．３２ｍｌ（０．２４ｍｍｏｌ）及び四塩化炭素３ｍｌ（３０ｍｍｏｌ）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ｍｌ（２８．８ｍｍｏｌ）を仕込み、２０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を塩酸５ｖｏｌ％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００３７】

得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表1に示す。

【００３８】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は１７３００であり、ｒｒ割合は４１％であった。

【００３９】

実施例４

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温で四塩化チタン０．０８ｍｌ（０．８０ｍｍｏｌ）、トリメチルアルミニウム（１５ｗｔ％のヘキサン溶液）０．４８ｍｌ（０．９６ｍｍｏｌ）及び四塩化炭素３ｍｌ（３０ｍｍｏｌ）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ｍｌ（２８．８ｍｍｏｌ）を仕込み、２０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を塩酸５ｖｏｌ％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００４０】

得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表1に示す。

【００４１】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は１０３００であり、ｒｒ割合は４１％であった。

【００４２】

実施例５

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温で四塩化チタン０．０２ｍｌ（０．２０ｍｍｏｌ）、トリメチルアルミニウム（１５ｗｔ％のヘキサン溶液）０．１２ｍｌ（０．２４ｍｍｏｌ）及び四塩化炭素５ｍｌ（５０ｍｍｏｌ）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ｍｌ（２８．８ｍｍｏｌ）を仕込み、２０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を塩酸５ｖｏｌ％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００４３】

得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表1に示す。

【００４４】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は８１００であり、ｒｒ割合は４０％であった。

【００４５】

実施例６

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温で四塩化チタン０．０２ml（０．２０mmol）、トリメチルアルミニウム（１５wt％のヘキサン溶液）０．１２ml（０．２４mmol）及び四塩化炭素１ml（１０mmol）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ml（２８．８mmol）を仕込み、２０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を塩酸５vol％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００４６】

得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表1に示す。

【００４７】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は１３５００であり、ｒｒ割合は３９％であった。

【００４８】

実施例７

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温で四塩化チタン０．０２ml（０２０mmol）、トリメチルアルミニウム（１５wt％のヘキサン溶液）０．１２ml（０．２４mmol）、トルエン３ml及び四塩化炭素３ml（３０mmol）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ml（２８．８mmol）を仕込み、２０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を塩酸５vol％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００４９】

得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表1に示す。

【００５０】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は８５００であり、ｒｒ割合は３９％であった。

【００５１】

実施例８

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温で四塩化チタン０．０２ml（０．２０mmol）、トリメチルアルミニウム（１５wt％のヘキサン溶液）０．１２ml（０．２４mmol）及び四塩化炭素３ml（３０mmol）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ml（２８．８mmol）を仕込み、３０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を塩酸５vol％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００５２】

得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表1に示す。

【００５３】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は１０２００であり、ｒｒ割合は３７％であった。

【００５４】

実施例９

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温で四塩化チタン０．０２ml（０．２０m

ｍｏｌ）、トリメチルアルミニウム（１５ｗｔ％のヘキサン溶液）０．１２ｍｌ（０．２４ｍｍｏｌ）及び四塩化炭素３ｍｌ（３０ｍｍｏｌ）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ｍｌ（２８．８ｍｍｏｌ）を仕込み、－２０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を塩酸５ｖｏｌ％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００５５】

得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表1に示す。

【００５６】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は２８４００であり、ｒｒ割合は４３％であった。

【００５７】

実施例１０

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温で四塩化チタン０．０２ｍｌ（０．２０ｍｍｏｌ）、トリメチルアルミニウム（１５ｗｔ％のヘキサン溶液）０．１２ｍｌ（０．２４ｍｍｏｌ）及びクロロホルム２．５ｍｌ（３０ｍｍｏｌ）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ｍｌ（２８．８ｍｍｏｌ）を仕込み、２０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を塩酸５ｖｏｌ％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００５８】

得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表1に示す。

【００５９】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は１０５００であり、ｒｒ割合は４０％であった。

【００６０】

比較例１

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、－７８℃で塩化ビニル単量体２．６ｍｌ（３８．１ｍｍｏｌ）及びラジカル重合開始剤であるトリブチルホウ素（１ｍｏｌ／ＬのＴＨＦ溶液）０．４ｍｌ（０．４２ｍｍｏｌ）を仕込み、３０℃に調製した恒温槽に浸し反応系に少量の空気を加え重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却しラジカル重合禁止剤であるヒドロキノンを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００６１】

得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表２に示す。

【００６２】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は１３６００であり、ｒｒ割合は３２％であった。

【００６３】

比較例２

ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、－７８℃で塩化ビニル単量体２．６ｍｌ（３８．１ｍｍｏｌ）及びラジカル重合開始剤であるトリブチルホウ素（１ｍｏｌ／ＬのＴＨＦ溶液）０．４ｍｌ（０．４２ｍｍｏｌ）を仕込み、２０℃に調製した恒温槽に浸し反応系に少量の空気を加え重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却しラジカル重合禁止剤であるヒドロキノンを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。

【００６４】
得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表２に示す。
【００６５】
図２に得られた塩化ビニル重合体のＮＭＲ測定の測定結果を示す。
【００６６】
得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は１９０００であり、ｒｒ割合は３４％であった。
【００６７】
比較例３
ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温で四塩化チタン０．０２ｍｌ（０．２０ｍｍｏｌ）及びトリメチルアルミニウム（１５ｗｔ％のヘキサン溶液）０．１２ｍｌ（０．２４ｍｍｏｌ）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ｍｌ（２８．８ｍｍｏｌ）を仕込み、２０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を塩酸５ｖｏｌ％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体の回収を試みたが、塩化ビニル重合体は得られなかった。
【００６８】
塩化ビニル単量体の重合反応は進行していなかった。
【００６９】
比較例４
ステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、室温でテトラブトキシチタン０．０７ｍｌ（０．２０ｍｍｏｌ）、トリメチルアルミニウム（１５ｗｔ％のヘキサン溶液）０．１２ｍｌ（０．２４ｍｍｏｌ）及び四塩化炭素３ｍｌ（３０ｍｍｏｌ）を熟成時間なしに素早く加えた後、－７８℃で塩化ビニル単量体２ｍｌ（２８．８ｍｍｏｌ）を仕込み、２０℃に調製した恒温槽に浸し重合反応を開始させた。反応時間が２４時間経過した時点で、重合反応系を－７８℃に冷却し少量のメタノールを添加することにより重合を停止させた。得られた重合反応溶液を塩酸５ｖｏｌ％を含む大量のメタノール中に投入することにより、塩化ビニル重合体を回収した。
【００７０】
得られた塩化ビニル重合体の評価結果を表２に示す。
【００７１】
得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は１８７００であり、ｒｒ割合は３４％であった。
【００７２】
【表１】

		モノマー (mmol)	アルミニウム (mmol)	チタン (mmol)	ハロゲン化炭化水素 (mmol)	溶媒	温度 (℃)	時間 (h)	収率 (%)	分子量	rr (%)
実施例	1	28.8	$AlMe_3$ 0.24	$TiCl_4$ 0.20	CCl_4 30	None	20	24	5.1	11,100	40
	2	28.8	$AlEt_3$ 0.24	$TiCl_4$ 0.20	CCl_4 30	None	20	24	8.0	13,000	40
	3	28.8	$AliBu_3$ 0.24	$TiCl_4$ 0.20	CCl_4 30	None	20	24	5.7	17,300	41
	4	28.8	$AlMe_3$ 0.96	$TiCl_4$ 0.80	CCl_4 30	None	20	24	19.0	10,300	41
	5	28.8	$AlMe_3$ 0.24	$TiCl_4$ 0.20	CCl_4 50	None	20	24	9.9	8,100	40
	6	28.8	$AlMe_3$ 0.24	$TiCl_4$ 0.20	CCl_4 10	None	20	24	3.3	13,500	39
	7	28.8	$AlMe_3$ 0.24	$TiCl_4$ 0.20	CCl_4 30	Toluene	20	24	3.5	8,500	39
	8	28.8	$AlMe_3$ 0.24	$TiCl_4$ 0.20	CCl_4 30	None	30	24	8.1	10,200	37
	9	28.8	$AlMe_3$ 0.24	$TiCl_4$ 0.20	CCl_4 30	None	-20	24	3.5	28,400	43
	10	28.8	$AlMe_3$ 0.24	$TiCl_4$ 0.20	$CHCl_3$ 30	None	20	24	3.9	10,500	40

【００７３】
【表２】

		モノマー (mmol)	開始剤 (mmol)			溶媒	温度 (℃)	時間 (h)	収率 (%)	分子量	rr (%)
比較例	1	38.1	n-Bu_3B+空気 0.42			None	30	24	65.6	13,600	32
	2	38.1	n-Bu_3B+空気 0.42			None	20	24	59.9	19,000	34
	4	28.8	$AlMe_3$ 0.24	Ti(On-Bu)$_4$ 0.20	CCl_4 30	None	20	24	23.1	18,700	34

【００７４】

【発明の効果】

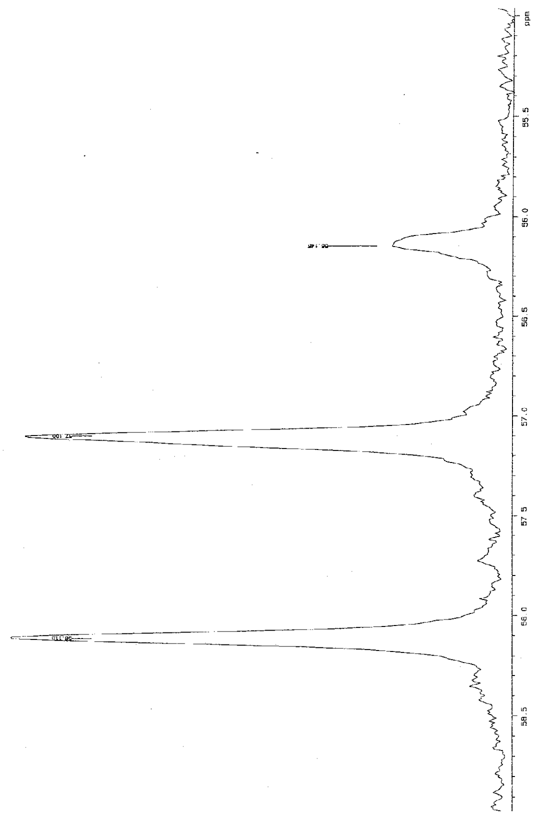
本発明は、高シンジオタクチック塩化ビニル系重合体の新規な製造方法を提供するものであり、その工業的価値は極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

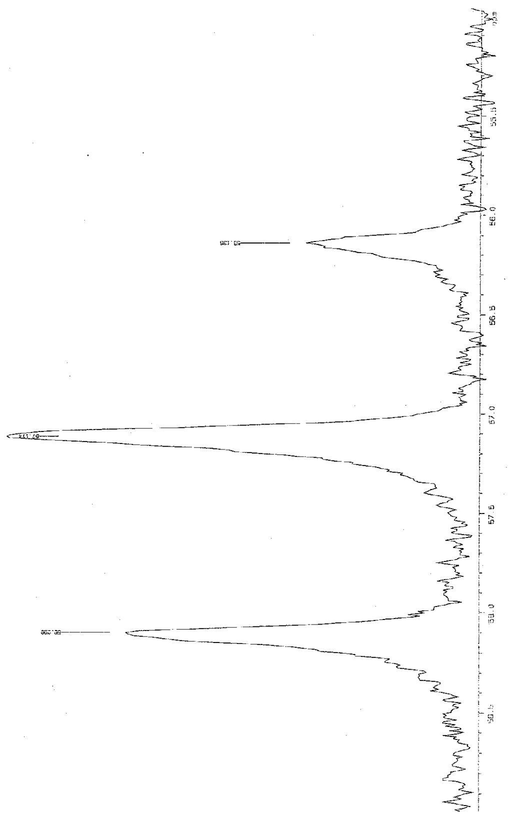
【図１】実施例1により得られた塩化ビニル重合体のカーボン１３－ＮＭＲスペクトル測定によるメチン部分のスペクトルであり、低磁場側より３連子の立体規則性がｒｒ，ｍｒ，ｍｍと帰属される。

【図２】比較例２により得られた塩化ビニル重合体のカーボン１３－ＮＭＲスペクトル測定によるメチン部分のスペクトルであり、低磁場側より３連子の立体規則性がｒｒ，ｍｒ，ｍｍと帰属される。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

審査官　牧野　晃久

(56)参考文献　特公昭４５－０１５７４０（ＪＰ，Ｂ１）
特公昭４５－０２５３０７（ＪＰ，Ｂ１）
特公昭４８－０１６７１２（ＪＰ，Ｂ１）
特公昭４９－０１２３４８（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F　4/60-　4/70
C08F 14/00- 14/28