



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116829642 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202280010339.2

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

(22) 申请日 2022.01.18

11256

专利代理师 焦成美

(30) 优先权数据

2021-005839 2021.01.18 JP

(51) Int.Cl.

C08L 23/26 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/001501 2022.01.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/154126 JA 2022.07.21

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 竹岛厚 渡边拓朗 铃木照文

阿部昌太 川边邦昭

权利要求书2页 说明书30页

(54) 发明名称

水分散体组合物、该水分散体组合物的制造方法及乙烯·α-烯炔共聚物酸改性物

(57) 摘要

本发明的目的在于得到乙烯·α-烯炔共聚物酸改性物的分散性被进一步改良的、向基材的涂覆性优异的水分散体,本发明涉及水分散体组合物,其特征在于,以0.01~50质量%的范围含有乙烯·α-烯炔共聚物酸改性物(B),所述乙烯·α-烯炔共聚物酸改性物(B)是满足以下的(A1)~(A6)的乙烯·α-烯炔共聚物(A)的酸改性物,并且满足以下的(B1)~(B5)。(A1)乙烯单元的含有率在30~85摩尔%的范围内。(A2)100℃时的运动粘度在10~5,000mm²/s的范围内。(A3)利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的重均分子量在1,000~50,000的范围内。(A4)在利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的分子量中,分子量分布(Mw/Mn)为2.5以下。(A5)由下述式[1]表示的B值为1.1以上。[式[1]中,P_E表示乙烯单元的含有摩尔分率,P_O表示α-烯炔单元的含有摩尔分率,

P_{OE}表示全部二元链中的乙烯·α-烯炔链的摩尔分率。](A6)利用¹H-NMR测定的不饱和键量按每1000个碳原子计小于0.5个。(B1)酸值在1~300mgKOH/g的范围内。(B2)150℃时的表观粘度在1~1,000cPs的范围内。(B3)利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的重均分子量在1,000~50,000的范围内。(B4)在利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的分子量中,分子量分布(Mw/Mn)为2.5以下。(B5)利用高效液相色谱法(HPLC)测定的未反应分子的重量分率为59%以下。

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \dots [1]$$

1. 水分散体组合物,其特征在于,以0.01~50质量%的范围含有乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B),所述乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B)是满足以下的(A1)~(A6)的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的酸改性物,并且满足以下的(B1)~(B5),

(A1) 乙烯单元的含有率在30~85摩尔%的范围内,

(A2) 100°C时的运动粘度在10~5,000mm²/s的范围内,

(A3) 利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的重均分子量在1,000~50,000的范围内,

(A4) 在利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的分子量中,分子量分布(Mw/Mn)为2.5以下,

(A5) 由下述式[1]表示的B值为1.1以上,

[数学式1]

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad \dots [1]$$

式[1]中, P_E 表示乙烯单元的含有摩尔分率, P_O 表示 α -烯烃单元的含有摩尔分率, P_{OE} 表示全部二元链中的乙烯· α -烯烃链的摩尔分率,

(A6) 利用¹H-NMR测定的不饱和键量按每1000个碳原子计小于0.5个,

(B1) 酸值在1~300mgKOH/g的范围内,

(B2) 150°C时的表观粘度在1~1,000cPs的范围内,

(B3) 利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的重均分子量在1,000~50,000的范围内,

(B4) 在利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的分子量中,分子量分布(Mw/Mn)为2.5以下,

(B5) 利用高效液相色谱法(HPLC)测定的未反应分子的重量分率为59%以下。

2. 如权利要求1所述的水分散体组合物,其特征在于,所述酸改性物(B)满足以下的(B6),

(B6) 酸改性物(B)中包含的未反应分子中,分子量比利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的酸改性物(B)的重均分子量高的未反应分子的重量分率为20%以下。

3. 如权利要求1或2所述的水分散体组合物,其中,所述酸改性物(B)是利用选自马来酸及马来酸酐中的至少1种将所述乙烯· α -烯烃共聚物(A)改性而成的共聚物。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的水分散体组合物,其中,水分散体组合物的粘度为15mPa·s以上。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的水分散体组合物,其中,水分散体组合物的平均粒径为100nm以下。

6. 权利要求1~5中任一项所述的水分散体组合物的制造方法。

7. 乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B),其特征在于,其是满足以下的(A1)~(A6)的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的酸改性物,并且满足以下的(B1)~(B5),

(A1) 乙烯单元的含有率在30~85摩尔%的范围内,

(A2) 100°C时的运动粘度在10~5,000mm²/s的范围内,

(A3) 利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定并按聚苯乙烯换算而得到的重均分子量在1,000~50,000的范围内,

(A4) 在利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定并按聚苯乙烯换算而得到的分子量中,分子量分布(Mw/Mn)为2.5以下,

(A5) 由下述式[1]表示的B值为1.1以上,

[数学式1]

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad \dots [1]$$

式[1]中, P_E 表示乙烯单元的含有摩尔分率, P_O 表示 α -烯烃单元的含有摩尔分率, P_{OE} 表示全部二元链中的乙烯· α -烯烃链的摩尔分率,

(A6) 利用 $^1\text{H-NMR}$ 测定的不饱和键量按每1000个碳原子计小于0.5个,

(B1) 酸值在1~300mgKOH/g的范围内,

(B2) 150°C时的表观粘度在1~1,000cPs的范围内,

(B3) 利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定并按聚苯乙烯换算而得到的重均分子量在1,000~50,000的范围内,

(B4) 在利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定并按聚苯乙烯换算而得到的分子量中,分子量分布(Mw/Mn)为2.5以下,

(B5) 利用高效液相色谱法 (HPLC) 测定的未反应分子的重量分率为65%以下。

8. 如权利要求7所述的乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B),其特征就在于,满足以下的(B6),

(B6) 乙烯- α -烯烃共聚物酸改性物(B)中包含的未反应分子中,分子量比利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定并按聚苯乙烯换算而得到的乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B)的重均分子量高的未反应分子的重量分率为20%以下。

9. 如权利要求7或8所述的乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B),其是利用选自马来酸及马来酸酐中的至少1种将所述乙烯· α -烯烃共聚物(A)改性而成的共聚物。

水分散体组合物、该水分散体组合物的制造方法及乙烯· α - 烯烃共聚物酸改性物

技术领域

[0001] 本发明涉及分散性良好的水分散体组合物、该水分散体组合物的制造方法及乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物。

背景技术

[0002] 以往,在各种产业领域中,通过热和压力将塑料膜、蒸镀膜、金属箔、纸、无纺布等基材彼此或者基材与其他被粘物贴合(即,进行热封)是已知的。在热封时,通常利用将基材彼此、或者基材与被粘物直接贴合的方法,但为了改良基材与被粘物的热封性,也利用了下述方法:预先在基材上形成热封剂(粘接剂)层,介由粘接剂层将这些基材彼此、或者基材与其他被粘物贴合。

[0003] 作为这样的热封剂中使用的粘接剂,例如提出了一种水性分散液,其含有具有大于50%的结晶度的至少一种高结晶度聚烯烃、至少一种分散剂、及水。(例如,参见专利文献1)。

[0004] 本申请人发现以0.01~50质量%的范围含有选自特定的乙烯· α -烯烃共聚物(A)及前述(A)的酸改性物(B)中的至少1种的水分散体组合物中的酸改性物(B)等的分散性得到改良,已作为日本特开2016-102157号公报(专利文献2)而提出,但根据用途,要求分散性更良好、并且向基材等的涂覆性优异的水分散体。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2015-52124号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2016-102157号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 本发明的目的在于得到乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物的分散性被进一步改良的、向基材等的涂覆性优异的水分散体。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本申请的发明人为了得到分散性被进一步改良的水分散体而进行了各种研究,结果发现,作为形成水分散体的乙烯· α -烯烃共聚物,通过使用经不饱和羧酸及其衍生物改性而得的酸改性物、特别是改性率高、换言之为未反应分子的含量低的酸改性物,能达成上述目的。

[0013] 即,本发明涉及水分散体组合物,其特征在于,以0.01~50质量%的范围含有乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B),所述乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B)是满足以下的(A1)~(A6)的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的酸改性物,并且满足以下的(B1)~(B5)。

[0014] (A1) 乙烯单元的含有率在30~85摩尔%的范围内。

[0015] (A2) 100℃时的运动粘度在10~5,000mm²/s的范围内。

[0016] (A3) 利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的重均分子量在1,000~50,000的范围内。

[0017] (A4) 在利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的分子量中,分子量分布(Mw/Mn)为2.5以下。

[0018] (A5) 由下述式[1]表示的B值为1.1以上。

[0019] [数学式1]

$$[0020] \quad B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad \dots [1]$$

[0021] [式[1]中, P_E表示乙烯单元的含有摩尔分率, P_O表示α-烯烃单元的含有摩尔分率, P_{OE}表示全部二元链中的乙烯·α-烯烃链的摩尔分率。]

[0022] (A6) 利用¹H-NMR测定的不饱和键量按每1000个碳原子计小于0.5个。

[0023] (B1) 酸值在1~300mgKOH/g的范围内。

[0024] (B2) 150℃时的表观粘度在1~1,000cPs的范围内。

[0025] (B3) 利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的重均分子量在1,000~50,000的范围内。

[0026] (B4) 在利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的分子量中,分子量分布(Mw/Mn)为2.5以下。

[0027] (B5) 利用高效液相色谱法(HPLC)测定的未反应分子的重量分率为59%以下。

[0028] 发明效果

[0029] 就本发明的水分散体而言,形成水分散体的乙烯·α-烯烃共聚物酸改性物(B)的粒径变小,分散性进一步提高,因此乳液变得不易分离,由此使长期稳定性提高,另外,粒子彼此的相互作用增加,粘度变高,由此使与基材的密合性提高,另外,液体悬垂也被抑制,因此向基材等的涂覆性也提高。

具体实施方式

[0030] 以下,对本发明的水分散体组合物、该水分散体组合物的制造方法及乙烯·α-烯烃共聚物酸改性物进行详细说明。

[0031] 本发明的水分散体组合物含有以下说明的乙烯·α-烯烃共聚物(A)的酸改性物(B)。以下,也分别称为“成分(A)”及“成分(B)”。

[0032] 本说明书中,也将来自单体的结构单元称为“单体单元”。

[0033] (乙烯·α-烯烃共聚物(A))

[0034] 成为形成本发明的水分散体的乙烯·α-烯烃共聚物酸改性物(B)的原料的乙烯·α-烯烃共聚物(A)满足下述(A1)~(A6)。

[0035] (A1) 乙烯单元的含有率在30~85摩尔%的范围内。

[0036] 成分(A)中的乙烯单元的含有率在30~85摩尔%的范围内,优选在40~70摩尔%的范围内,特别优选在45~65摩尔%的范围内。若含有率过度地脱离上述范围,则共聚物产生结晶性,作为结果,共聚物的粘度上升,或者变为固体状,共聚物向水中的分散性恶化。另外,若含有率超过85摩尔%,则主链中易于发生分解反应的叔碳变少,在将本发明的水分散

体组合物用作例如模铸(die casting)用脱模剂时,因热产生的氧化劣化物容易堆积在模具表面,因此不优选。

[0037] 成分(A)中的乙烯单元的含有率可按照“高分子分析指南”(朝仓书店2008年发行初版P184~211)中记载的方法,利用¹³C-NMR进行测定。另外,也可以将利用该方法进行了计算的试样作为已知试样,使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)进行测定。需要说明的是,将全部单体单元的含有率的合计设为100摩尔%。

[0038] (A2)100℃时的运动粘度在10~5,000mm²/s的范围内。

[0039] 成分(A)的运动粘度是利用JIS K2283中记载的方法测定的值。成分(A)的100℃时的运动粘度在10~5,000mm²/s的范围内,优选在10~2,500mm²/s的范围内,更优选在15~2,500mm²/s的范围内,特别优选在15~500mm²/s的范围内。若运动粘度过度低于上述范围,则易挥发成分多,因此容易引火而保存性恶化,或者水分散体中蒸发损失增大,例如在用作模铸用脱模剂时容易附着于模具的高分子量成分减少,等等,是不优选的。若运动粘度过度超过上述范围,则共聚物的粘度上升,难以均匀地分散至水中。

[0040] (A3)重均分子量在1,000~50,000的范围内。

[0041] 成分(A)的重均分子量(M_w)是利用凝胶渗透色谱法(GPC)、依照后述的方法测定并按标准聚苯乙烯换算而得到的值。成分(A)的重均分子量(M_w)在1,000~50,000的范围内,优选在1,500~30,000的范围内,更优选在1,500~20,000的范围内,特别优选在1,500~7,000的范围内。若M_w过度低于上述范围,则易挥发成分多,因此容易引火而保存性恶化,或者水分散体中蒸发损失增大,例如在用作模铸用脱模剂时容易附着于模具的高分子量成分减少,等等,是不优选的。若M_w过度超过上述范围,则共聚物的粘度上升,难以均匀地分散至水中。

[0042] (A4)分子量分布为2.5以下。

[0043] 成分(A)的分子量分布可作为利用凝胶渗透色谱法(GPC)、依照后述的方法测定并按标准聚苯乙烯换算而得到的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)而算出。成分(A)的M_w/M_n为2.5以下,优选为2.3以下,更优选为2.0以下。所谓分子量分布过度超过上述范围,是指共聚物包含大量的低分子量成分、高分子量成分。共聚物包含大量的低分子量成分的情况下,易挥发成分多,因此容易引火而保存性恶化,或者水分散体中蒸发损失增大。共聚物包含大量的高分子量成分的情况下,共聚物的粘度上升,难以均匀地分散至水中。

[0044] (A5)B值为1.1以上。

[0045] 成分(A)的由下述式[1]表示的B值为1.1以上,优选为1.2以上。B值的上限值没有特别限定,通常为2.0以下。

[0046] [数学式1]

$$[0047] \quad B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad \cdots [1]$$

[0048] 式[1]中,P_E表示乙烯单元的含有摩尔分率,P_O表示α-烯烃单元的含有摩尔分率,P_{OE}表示全部二元链中的乙烯·α-烯烃链的摩尔分率。

[0049] B值是表示共聚物中的共聚单体链分布的无规性的指标,对于上述式[1]中的P_E、P_O及P_{OE}而言,可以测定¹³C-NMR波谱,基于J.C.Randall[Macromolecules,15,353(1982)]、

J.Ray[Macromolecules,10,773(1977)]等人的报道、“高分子分析指南”(朝仓书店2008年发行初版P184~211)等已知文献求出。

[0050] 上述B值越大,则乙烯单元及 α -烯烃单元的链结构越少,乙烯单元及 α -烯烃单元的分布越一致,表示其为组成分布越窄的共聚物。其结果是,B值越大,则越难产生成分(A)的结晶性,成分(A)的粘度不会上升、或者不会变为固体状,不易发生向水中的分散性的恶化。

[0051] B值的具体测定条件如实施例中记载的那样。

[0052] (A6)利用 $^1\text{H-NMR}$ 测定的不饱和键量按每1000个碳原子计小于0.5个。

[0053] 成分(A)的分子所具有的、由 $^1\text{H-NMR}$ 测定的来自乙烯基、亚乙烯基、二取代烯烃及三取代烯烃等的双键的合计个数(以下也称为“不饱和键量”)相对于1000个碳原子而言小于0.5个,优选小于0.3个,进一步优选小于0.2个,特别优选小于0.1个。若不饱和键量在该范围内,则成分(A)的耐热性变得良好。不饱和键量的具体测定条件如实施例中记载的那样。

[0054] 成分(A)优选还满足下述(A7)。

[0055] (A7)观测不到熔点。

[0056] 成分(A)优选在差示扫描型量热测定(DSC)中观测不到熔点。此处,所谓观测不到熔点(T_m),是指实质上测量不到通过差示扫描型量热测定(DSC)进行测定的熔融热(ΔH)(单位:J/g)。所谓实质上测量不到熔融热(ΔH),是指:在差示扫描型量热测定(DSC)中观测不到峰,或者观测到的熔融热为1J/g以下。

[0057] 对于成分(A)的熔点(T_m)及熔融热(ΔH)而言,可进行差示扫描型量热测定(DSC),在冷却至 -100°C 后以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度升温至 150°C 时,参考JIS K7121对DSC曲线进行分析而求出。若观测不到熔点,作为结果,意味着成分(A)的结晶性低,成分(A)的粘度不会上升、或者不会变为固体状,向水中的分散性优异。

[0058] 作为形成成分(A)的 α -烯烃,可以例示丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等碳原子数3~20的直链状或支链状的 α -烯烃。

[0059] 作为 α -烯烃,优选为碳原子数3~10的直链状或支链状的 α -烯烃,更优选为选自丙烯、1-丁烯、1-己烯及1-辛烯中的至少1种,从使用了得到的共聚物的水分散体组合物的流动性的观点考虑,最优选为丙烯。

[0060] α -烯烃可以单独使用1种,或者可以组合使用2种以上。

[0061] 另外,也可以使选自含有极性基团的单体、芳香族乙烯基化合物、脂环族乙烯基化合物及环状烯烃中的至少1种其他单体与 α -烯烃一起共存于反应体系中进行聚合,得到成分(A)。相对于乙烯及 α -烯烃的合计100质量份而言,前述其他单体可以以例如20质量份以下、优选10质量份以下的量使用。

[0062] 作为含有极性基团的单体,可以例示丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸酐等 α , β -不饱和羧酸类、及它们的钠盐等金属盐类、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等 α , β -不饱和羧酸酯类、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯类、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等不饱和缩水甘油基类等。

[0063] 作为芳香族乙烯基化合物,可以例示苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻,对-二甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙酸乙

烯基苄酯、羟基苯乙烯、对氯苯乙烯、二乙烯基苯、 α -甲基苯乙烯、烯丙基苯等。

[0064] 作为脂环族乙烯基化合物,可以例示乙烯基环己烷等。

[0065] 作为环状烯烃,可以例示环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯等碳原子数为3~30、优选为3~20的环状烯烃类。

[0066] 成分(A)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。例如,可以组合使用分子量不同、以及/或者单体组成不同的2种以上成分(A)。

[0067] 成分(A)的制造方法没有特别限定,可举出日本特公平2-1163号公报、日本特公平2-7998号公报中记载的那样的使用包含钒化合物和有机铝化合物的钒系催化剂的方法。另外,作为以高聚合活性制造共聚物的方法,可以利用日本特开昭61-221207号、日本特公平7-121969号公报、日本专利第2796376号公报、日本专利第4367687号公报中记载的那样的使用包含茂金属化合物(例如:二茂锆)和有机铝氧化合物(例如:铝氧烷)等的茂金属系催化剂的方法等,由于能够减少得到的共聚物的氯含量、及丙烯的2,1-插入量,因此更优选为使用茂金属系催化剂的方法。

[0068] 基于钒系催化剂的方法中,相对于使用茂金属系催化剂的方法而言,在助催化剂中使用更多的氯化物,因此有可能在得到的成分(A)中残存微量的氯。

[0069] 另一方面,使用茂金属系催化剂的方法中,实质上不残存氯,因此不需要考虑水分散体促进保管容器等的金属部分的腐蚀的可能性。共聚物中的氯含量优选为100wtppm以下,更优选为50wtppm以下,进一步优选为20wtppm以下,特别优选为5wtppm以下。氯含量可利用各种已知的方法定量。本发明中的具体测定方法如实施例记载的那样。

[0070] 另外,成分(A)中的丙烯的2,1-插入量的减少能进一步减少共聚物分子内的乙烯链,能够抑制乙烯的分子内结晶性,因此,这样的共聚物向水中的分散性优异。丙烯的2,1-插入量可按照日本特开平7-145212号公报中记载的方法、通过 ^{13}C -NMR测定的分析而求出,优选小于1%,更优选为0~0.5%,进一步优选为0~0.1%。特别优选在15.0~17.5ppm的范围内观察不到峰。

[0071] 尤其是通过利用以下这样的方法,可得到在分子量控制、分子量分布、非晶性、B值方面具有良好的性能均衡性的成分(A)。

[0072] 成分(A)可以通过下述方式制造:在包含下述通式[I]表示的桥连茂金属化合物(a)、以及选自有机金属化合物(b-1)、有机铝氧化合物(b-2)及能与前述桥连茂金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b-3)中的至少1种化合物(b)的烯烃聚合催化剂的存在下,使乙烯与 α -烯烃共聚。

[0073] [化学式1]

(间甲苯基)、4-甲基苯基(对甲苯基)、4-乙基苯基、4-叔丁基苯基、4-环己基苯基、联苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基(均三甲苯基)等;作为直链状饱和和烃基或支链状饱和和烃基中包含的1个或2个以上的氢原子被碳原子数3~19的未取代或经取代的环状不饱和烃基取代而成的基团的苜基、枯基等。环状不饱和烃基的碳原子数优选为6~10。

[0087] 作为含硅基团,可例示作为碳原子数1~20的烃基中至少1个碳原子被替换为硅原子而成的基团的三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基等烷基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基等芳基甲硅烷基、五甲基乙硅烷基、三甲基甲硅烷基甲基等。烷基甲硅烷基的碳原子数优选为1~10,芳基甲硅烷基的碳原子数优选为6~18。

[0088] 作为含氮基团,可例示:氨基;作为上述的碳原子数1~20的烃基或含硅基团中至少1个=CH-结构单元被替换为氮原子而成的基团、至少1个-CH₂-结构单元被替换为键合有碳原子数1~20的烃基的氮原子而成的基团、至少1个-CH₃结构单元被替换为键合有碳原子数1~20的烃基的氮原子而成的基团、或至少1个-CH₃结构单元被替换为脒基而成的基团的二甲基氨基、二乙基氨基、N-吗啉基、二甲基氨基甲基、氰基、吡咯烷基、哌啶基、吡啶基等N-吗啉基及硝基等。作为含氮基团,优选为二甲基氨基、N-吗啉基。

[0089] 作为含氧基团,可例示:羟基;作为上述的碳原子数1~20的烃基、含硅基团或含氮基团中至少1个-CH₂-结构单元被替换为氧原子或羰基而成的基团、或至少1个-CH₃结构单元被替换为键合有碳原子数1~20的烃基的氧原子而成的基团的甲氧基、乙氧基、叔丁氧基、苯氧基、三甲基甲硅烷基氧基、甲氧基乙氧基、羟基甲基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、叔丁氧基甲基、1-羟基乙基、1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、2-羟基乙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-氧杂亚正丁基、2-氧杂亚正戊基、3-氧杂亚正戊基、醛基、乙酰基、丙酰基、苯甲酰基、三甲基甲硅烷基羰基、氨基甲酰基、甲基氨基羰基、羧基、甲氧基羰基、羧甲基、乙氧基羧甲基、氨基甲酰基甲基、呋喃基、吡喃基等。作为含氧基团,优选为甲氧基。

[0090] 作为卤素原子,可例示作为第17族元素的氟、氯、溴、碘等。

[0091] 作为含卤素基团,可例示作为上述的碳原子数1~20的烃基、含硅基团、含氮基团或含氧基团中至少1个氢原子被卤素原子取代而成的基团的三氟甲基、三溴甲基、五氟乙基、五氟苯基等。

[0092] 从R¹至R¹²的相邻的取代基可以彼此键合而形成碳原子数1~20的亚烷基、碳原子数6~20的亚芳基等,与R¹至R¹²所键合的环碳一起形成环。

[0093] 作为碳原子数1~20的亚烷基,可例示亚甲基、亚乙基、二甲基亚甲基(异亚丙基)、乙基亚甲基、甲基亚乙基、亚正丙基等。亚烷基的碳原子数优选为1~6。

[0094] 作为碳原子数6~20的亚芳基,可例示邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、4,4'-亚联苯基等。亚芳基的碳原子数优选为6~12。

[0095] Q可从卤素原子、碳原子数1~20的烃基、阴离子配体及能利用孤对电子配位的中性配体中以相同的或不同的组合的方式选择。

[0096] 卤素原子及碳原子数1~20的烃基的详情如上所述。Q为卤素原子的情况下,优选为氯原子。Q为碳原子数1~20的烃基的情况下,该烃基的碳原子数优选为1~7。

[0097] 作为阴离子配体,可以例示甲氧基、叔丁氧基、苯氧基等烷氧基、乙酸根、苯甲酸根

等羧酸根基团、甲磺酸根、甲苯磺酸根等磺酸根基团等。

[0098] 作为能利用孤对电子配位的中性配体,可以例示三甲基膦、三乙基膦、三苯基膦、二苯基甲基膦等有机磷化合物、四氢呋喃、乙醚、二氧杂环己烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚化合物等。

[0099] j 为1~4的整数,优选为2。

[0100] n 为1~4的整数,优选为1或2,进一步优选为1。

[0101] R^{13} 及 R^{14} 为选自氢原子、碳原子数1~20的烃基(其中,不包括以下的芳基及取代芳基)、芳基、取代芳基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤素原子及含卤素基团中的原子或取代基,各自可以相同也可以不同。另外, R^{13} 及 R^{14} 可以彼此键合而形成环,也可以不彼此键合。

[0102] 关于碳原子数1~20的烃基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤素原子及含卤素基团的详情,如上所述。

[0103] 作为芳基,与前述的碳原子数3~20的环状不饱和烃基的例子有一部分重复,可例示作为由芳香族化合物衍生的取代基的苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基、菲基、并四苯基、蒾基、芘基、茚基、萹基、吡咯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基等。作为芳基,优选为苯基或2-萘基。

[0104] 作为前述芳香族化合物,可例示作为芳香族烃及杂环式芳香族化合物的苯、萘、蒽、菲、并四苯、蒾、芘、茚、萹、吡咯、吡啶、呋喃、噻吩等。

[0105] 作为取代芳基,与前述的碳原子数3~20的环状不饱和烃基的例子有一部分重复,可举出前述芳基所具有的1个或2个以上的氢原子被选自碳原子数1~20的烃基(其中,不包括芳基)、芳基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤素原子及含卤素基团中的至少1种取代基取代而成的基团,具体而言,可例示3-甲基苯基(间甲苯基)、4-甲基苯基(对甲苯基)、3-乙基苯基、4-乙基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、联苯基、4-(三甲基甲硅烷基)苯基、4-氨基苯基、4-(二甲基氨基)苯基、4-(二乙基氨基)苯基、4-吗啉基苯基、4-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-苯氧基苯基、3,4-二甲氧基苯基、3,5-二甲氧基苯基、3-甲基-4-甲氧基苯基、3,5-二甲基-4-甲氧基苯基、3-(三氟甲基)苯基、4-(三氟甲基)苯基、3-氯苯基、4-氯苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、5-甲基萘基、2-(6-甲基)吡啶基等。

[0106] R^{13} 及 R^{14} 可以彼此键合而形成碳原子数1~20的亚烷基、碳原子数6~20的亚芳基等,与 R^{13} 及 R^{14} 所键合的Y一起形成环。亚烷基及亚芳基的具体例如上所述。

[0107] 上述式[I]表示的桥连茂金属化合物(a)中, n 优选为1。以下也将这样的桥连茂金属化合物称为“桥连茂金属化合物(a-1)”。

[0108] 桥连茂金属化合物(a-1)与上述式[I]中的 n 为2~4的整数的化合物相比,可获得如下优点:制造工序得以简化,制造成本得以降低,进而,通过使用该桥连茂金属化合物(a-1),乙烯· α -烯烃共聚物(A)的制造成本得以降低。

[0109] 桥连茂金属化合物(a-1)中,优选 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 全部为氢原子。以下也将这样的桥连茂金属化合物称为“桥连茂金属化合物(a-2)”。

[0110] 桥连茂金属化合物(a-2)与上述式[I]中的 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任意一个以上被氢原子以外的取代基取代而得到的化合物相比,可获得如下优点:制造工序得以简化,制造成本得以降低,进而,通过使用该桥连茂金属化合物(a-2),乙烯· α -烯烃共聚物(A)的制造成本得以降低。另外,通常已知通过进行高温聚合,乙烯· α -烯烃共聚物(A)的无规性会降低,但

在包含该桥连茂金属化合物(a-2)的烯烃聚合催化剂的存在下使乙烯与 α -烯烃共聚的情况下,还可获得如下优点:即使是高温聚合,得到的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的无规性也高。

[0111] 桥连茂金属化合物(a-2)中,优选 R^{13} 及 R^{14} 中的任意一者为芳基或取代芳基。以下也将这样的桥连茂金属化合物称为“桥连茂金属化合物(a-3)”。桥连茂金属化合物(a-3)与 R^{13} 及 R^{14} 均为除芳基及取代芳基以外的取代基的情况相比,可获得如下优点:生成的乙烯· α -烯烃共聚物(A)中的双键量少。

[0112] 桥连茂金属化合物(a-3)中,进一步优选 R^{13} 及 R^{14} 中的任意一者为芳基或取代芳基、另一者为碳原子数1~20的烷基,特别优选 R^{13} 及 R^{14} 中的任意一者为芳基或取代芳基、另一者为甲基。以下也将这样的桥连茂金属化合物称为“桥连茂金属化合物(a-4)”。桥连茂金属化合物(a-4)与 R^{13} 及 R^{14} 均为芳基或取代芳基的情况相比,可获得如下优点:生成的乙烯· α -烯烃共聚物(A)中的双键量与聚合活性的均衡性优异,通过使用该桥连茂金属化合物,乙烯· α -烯烃共聚物(A)的制造成本得以降低。

[0113] 在某一定的聚合器内总压力及温度的条件下实施聚合的情况下,产生如下问题:因氢导入而导致的氢分压的上升引起作为聚合单体的烯烃的分压的降低,尤其在氢分压高的区域中,使聚合速度降低。就聚合反应器而言,其设计上可容许的内部总压力受到限制,因此,尤其若在制造低分子量的烯烃聚合物时需要过度的氢导入,则烯烃分压显著降低,故而有时聚合活性降低。然而,使用桥连茂金属化合物(a-4)来制造乙烯· α -烯烃共聚物(A)的情况下,与使用上述桥连茂金属化合物(a-3)的情况相比,可获得如下优点:向聚合反应器中导入的氢量得以降低,聚合活性提高,乙烯· α -烯烃共聚物(A)的制造成本得以降低。

[0114] 桥连茂金属化合物(a-4)中,优选 R^6 及 R^{11} 为碳原子数1~20的烷基,或者为与相邻的取代基彼此键合而形成的碳原子数1~20的亚烷基。以下也将这样的桥连茂金属化合物称为“桥连茂金属化合物(a-5)”。桥连茂金属化合物(a-5)与 R^6 及 R^{11} 被除碳原子数1~20的烷基及碳原子数1~20的亚烷基以外的取代基取代的化合物相比,可获得如下优点:制造工序得以简化,制造成本得以降低,进而,通过使用该桥连茂金属化合物(a-5),乙烯· α -烯烃共聚物(A)的制造成本得以降低。

[0115] 桥连茂金属化合物(a)、(a-1)、(a-2)、(a-3)、(a-4)及(a-5)中,M进一步优选为锆原子。在包含M为锆原子的上述桥连茂金属化合物的烯烃聚合催化剂的存在下使乙烯与 α -烯烃共聚的情况下,与M为钛原子或钪原子的情况相比,可获得如下优点:聚合活性高,乙烯· α -烯烃共聚物(A)的制造成本得以降低。

[0116] 作为这样的桥连茂金属化合物(a),可举出:

[0117] [二甲基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -苄基)]二氯化锆、[二甲基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基苄基)]二氯化锆、[二甲基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -3,6-二叔丁基苄基)]二氯化锆、[二甲基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -八甲基八氢二苯并苄基)]二氯化锆、[二甲基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -四甲基八氢二苯并苄基)]二氯化锆,

[0118] [亚环己基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -苄基)]二氯化锆、[亚环己基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基苄基)]二氯化锆、[亚环己基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -3,6-二叔丁基苄基)]二氯化锆、[亚环己基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -八甲基八氢二苯并苄基)]二氯化锆、[亚环己基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -四甲基八氢二苯并苄基)]二氯化锆,

[0119] [二苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -苄基)]二氯化锆、[二苯基亚甲基(η^5 -环戊

二烯基) (η⁵-2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二苯基亚甲基(η⁵-2-甲基-4-叔丁基环戊二烯基) (η⁵-2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、二苯基亚甲基{η⁵-(2-甲基-4-异丙基环戊二烯基)} (η⁵-八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆,

[0120] [甲基苯基亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-芴基)]二氯化锆、[甲基苯基亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[甲基苯基亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[甲基苯基亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[甲基苯基亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆,

[0121] [甲基(3-甲基苯基)亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-芴基)]二氯化锆、[甲基(3-甲基苯基)亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[甲基(3-甲基苯基)亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[甲基(3-甲基苯基)亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[甲基(3-甲基苯基)亚甲基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆,

[0122] [二苯基亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆,

[0123] [双(3-甲基苯基)亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-芴基)]二氯化锆、[双(3-甲基苯基)亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[双(3-甲基苯基)亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[双(3-甲基苯基)亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[双(3-甲基苯基)亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆,

[0124] [二环己基亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-芴基)]二氯化锆、[二环己基亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二环己基亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二环己基亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[二环己基亚甲硅基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆,

[0125] [亚乙基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-芴基)]二氯化锆、[亚乙基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[亚乙基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[亚乙基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[亚乙基(η⁵-环戊二烯基) (η⁵-四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆,

[0126] 等等。

[0127] 可例示将这些化合物的锆原子替换为铪原子而得到的化合物或将氯配体替换为甲基而得到的化合物等,但桥连茂金属化合物(a)并不限于这些示例。需要说明的是,分别地,作为所例示的桥连茂金属化合物(a)的构成部分的η⁵-四甲基八氢二苯并芴基表示4,4,7,7-四甲基-(5a,5b,11a,12,12a-η⁵)-1,2,3,4,7,8,9,10-八氢二苯并[b,H]芴基,η⁵-八

甲基八氢二苯并芴基表示1,1,4,4,7,7,10,10-八甲基-(5a,5b,11a,12,12a- η 5)-1,2,3,4,7,8,9,10-八氢二苯并[b,H]芴基。

[0128] <化合物(b)>

[0129] 本发明中优选使用的聚合催化剂包含桥连茂金属化合物(a)、以及选自有机金属化合物(b-1)、有机铝氧化物(b-2)及能与前述桥连茂金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b-3)中的至少1种化合物(b)。

[0130] 作为有机金属化合物(b-1),具体而言,可使用下述这样的元素周期表第1、2族及第12、13族的有机金属化合物。

[0131] (b-1a)通式 $R^a_mAl(OR^b)_nHpXq$ 表示的有机铝化合物。

[0132] (式中, R^a 及 R^b 彼此可以相同也可以不同,表示碳原子数为1~15、优选为1~4的烃基, X 表示卤素原子, m 为 $0 < m \leq 3$ 的数, n 为 $0 \leq n < 3$ 的数, p 为 $0 \leq p < 3$ 的数, q 为 $0 \leq q < 3$ 的数,并且 $m+n+p+q=3$)

[0133] 作为这样的化合物,可以例示三甲基铝、三乙基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝等三正烷基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三仲丁基铝、三叔丁基铝、三-2-甲基丁基铝、三-3-甲基己基铝、三-2-乙基己基铝等三支链状烷基铝、三环己基铝、三环辛基铝等三环烷基铝、三苯基铝、三(4-甲基苯基)铝等三芳基铝、二异丙基氢化铝、二异丁基氢化铝等二烷基氢化铝、通式 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (式中, x 、 y 、 z 为正数, $z \leq 2x$)表示的异戊二烯基铝等烯基铝、异丁基甲醇铝、异丁基乙醇铝等烷基烷醇铝、二甲基甲醇铝、二乙基乙醇铝、二丁基丁醇铝等二烷基烷醇铝、乙基倍半乙醇铝、丁基倍半丁醇铝等烷基倍半烷醇铝、具有通式 $R^a_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ 等表示的平均组成的被部分烷氧基化的烷基铝、二乙基苯酚铝、二乙基(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)铝等烷基芳氧基铝、二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二丁基氯化铝、二乙基溴化铝、二异丁基氯化铝等二烷基卤化铝、乙基倍半氯化铝、丁基倍半氯化铝、乙基倍半溴化铝等烷基倍半卤化铝、乙基二氯化铝等烷基二卤化铝等被部分卤化的烷基铝、二乙基氢化铝、二丁基氢化铝等二烷基氢化铝、乙基二氢化铝、丙基二氢化铝等烷基二氢化铝及其他的被部分氢化的烷基铝、乙基乙氧基氯化铝、丁基丁氧基氯化铝、乙基乙氧基溴化铝等被部分烷氧基化及卤化的烷基铝等。

[0134] 另外,也可以使用与上述通式 $R^a_mAl(OR^b)_nHpXq$ 表示的化合物类似的化合物,例如可以举出2个以上的铝化合物介由氮原子键合而成的有机铝化合物。作为这样的化合物,具体而言,可以举出 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 等。

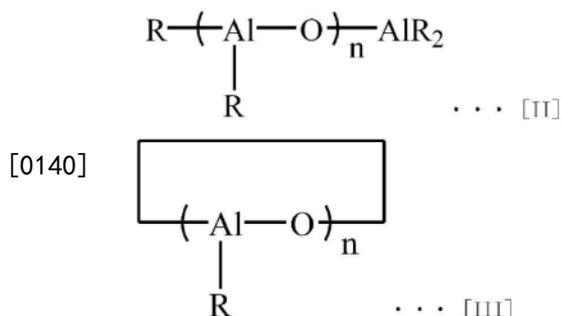
[0135] (b-1b)通式 $M^2AlR^a_4$ (式中, M^2 表示Li、Na或K, R^a 表示碳原子数为1~15、优选为1~4的烃基。)表示的元素周期表第1族金属与铝的络合烷基化物。

[0136] 作为这样的化合物,可以例示 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 等。

[0137] (b-1c)通式 $R^aR^bM^3$ (式中, R^a 及 R^b 彼此可以相同也可以不同,表示碳原子数为1~15、优选为1~4的烃基, M^3 为Mg、Zn或Cd。)表示的元素周期表第2族或第12族金属的二烷基化合物。

[0138] 作为有机铝氧化物(b-2),可以直接使用以往已知的铝氧烷。具体而言,可以举出下述通式[II]表示的化合物及下述通式[III]表示的化合物。

[0139] [化学式2]



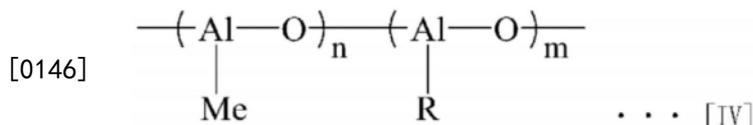
[0141] 式[II]及[III]中,R表示碳原子数1~10的烃基,n表示2以上的整数。

[0142] 尤其可利用R为甲基并且n为3以上、优选为10以上的甲基铝氧烷。也可以在这些铝氧烷类中混入若干有机铝化合物。

[0143] 于高温进行乙烯与 α -烯烃的共聚的情况下,也可以应用日本特开平2-78687号公报中例示的那样的苯不溶性的有机铝氧化合物。另外,也可以优选利用日本特开平2-167305号公报中记载的有机铝氧化合物、日本特开平2-24701号公报、日本特开平3-103407号公报中记载的具有两种以上的烷基的铝氧烷等。需要说明的是,本发明中有时可使用的“苯不溶性的有机铝氧化合物”是指:溶解于60℃的苯中的Al成分按Al原子换算计通常为10%以下、优选为5%以下、特别优选为2%以下的、相对于苯为不溶性或难溶性的化合物。

[0144] 另外,作为有机铝氧化合物(b-2),也可以举出下述通式[IV]表示的那样的修饰甲基铝氧烷等。

[0145] [化学式3]

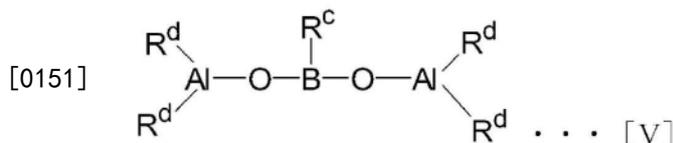


[0147] 式[IV]中,Me表示甲基,R表示碳原子数2~10的烃基,m及n各自独立地表示2以上的整数。

[0148] 该修饰甲基铝氧烷是使用三甲基铝和除三甲基铝以外的烷基铝制备的。这样的化合物通常被称为MMAO。这样的MMAO可以利用美国专利4960878号公报及美国专利5041584号公报中列举的方法制备。另外,使用三甲基铝和三异丁基铝制备的、R为异丁基的化合物也由Tosoh Finechem Corporation等以MMAO、TMAO这样的名称市售。这样的MMAO是改良了在各种溶剂中的溶解性及保存稳定性的铝氧烷,具体而言,与上述式[II]表示的化合物及上述式[III]表示的化合物中的相对于苯为不溶性或难溶性的化合物不同,在脂肪族烃、脂环族烃中溶解。

[0149] 此外,作为有机铝氧化合物(b-2),也可以举出下述通式[V]表示的包含硼的有机铝氧化合物。

[0150] [化学式4]



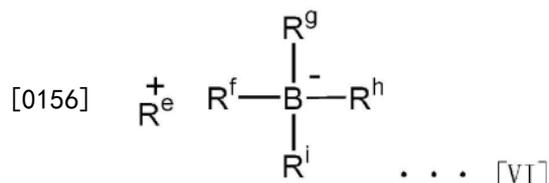
[0152] 式[V]中,R^c表示碳原子数1~10的烃基。R^d彼此可以相同也可以不同,表示氢原子、

卤素原子或碳原子数1~10的烃基。

[0153] 作为能与桥连茂金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b-3)(以下,有时简称为“离子化离子性化合物”或仅简称为“离子性化合物”),可以举出日本特开平1-501950号公报、日本特开平1-502036号公报、日本特开平3-179005号公报、日本特开平3-179006号公报、日本特开平3-207703号公报、日本特开平3-207704号公报、美国专利5321106号公报等中记载的路易斯酸、离子性化合物、硼烷化合物及碳硼烷化合物等。此外,也可以举出杂多化合物及同多化合物。

[0154] 本发明中优选使用的离子化离子性化合物为下述通式[VI]表示的硼化合物。

[0155] [化学式5]



[0157] 式[VI]中,作为 R^{e+} ,可举出 H^+ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯基阳离子、具有过渡金属的二茂铁鎓阳离子等。 $R^f \sim R^i$ 彼此可以相同也可以不同,为选自碳原子数1~20的烃基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤素原子及含卤素基团中的取代基,优选为取代芳基。

[0158] 作为上述碳鎓阳离子,具体而言,可举出三苯基碳鎓阳离子、三(4-甲基苯基)碳鎓阳离子、三(3,5-二甲基苯基)碳鎓阳离子等三取代碳鎓阳离子等。

[0159] 作为上述铵阳离子,具体而言,可举出三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三(正丙基)铵阳离子、三异丙基铵阳离子、三(正丁基)铵阳离子、三异丁基铵阳离子等三烷基取代铵阳离子、N,N-二甲基苯胺鎓阳离子、N,N-二乙基苯胺鎓阳离子、N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓阳离子等N,N-二烷基苯胺鎓阳离子、二异丙基铵阳离子、二环己基铵阳离子等二烷基铵阳离子等。

[0160] 作为上述磷阳离子,具体而言,可举出三苯基磷阳离子、三(4-甲基苯基)磷阳离子、三(3,5-二甲基苯基)磷阳离子等三芳基磷阳离子等。

[0161] 上述具体例中,作为 R^{e+} ,优选为碳鎓阳离子、铵阳离子等,特别优选为三苯基碳鎓阳离子、N,N-二甲基苯胺鎓阳离子、N,N-二乙基苯胺鎓阳离子。

[0162] 本发明中优选使用的离子化离子性化合物中,作为包含碳鎓阳离子的化合物,可以例示四苯基硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四{3,5-二-(三氟甲基)苯基}硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸三(4-甲基苯基)碳鎓、四(五氟苯基)硼酸三(3,5-二甲基苯基)碳鎓等。

[0163] 本发明中优选使用的离子化离子性化合物中,作为包含三烷基取代铵阳离子的化合物,可以例示四苯基硼酸三乙基铵、四苯基硼酸三丙基铵、四苯基硼酸三(正丁基)铵、四(4-甲基苯基)硼酸三甲基铵、四(2-甲基苯基)硼酸三甲基铵、四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(五氟苯基)硼酸三乙基铵、四(五氟苯基)硼酸三丙基铵、四(2,4-二甲基苯基)硼酸三丙基铵、四(3,5-二甲基苯基)硼酸三(正丁基)铵、四{4-(三氟甲基)苯基}硼酸三(正丁基)铵、四{3,5-二(三氟甲基)苯基}硼酸三(正丁基)铵、四(2-甲基苯基)硼酸三(正丁基)铵、四苯基硼酸双十八烷基甲基铵、四(4-甲基苯基)硼酸双十八烷基甲基铵、四(4-甲基苯

基)硼酸双十八烷基甲基铵、四(五氟苯基)硼酸双十八烷基甲基铵、四(2,4-二甲基苯基)硼酸双十八烷基甲基铵、四(3,5-二甲基苯基)硼酸双十八烷基甲基铵、四{4-(三氟甲基)苯基}硼酸双十八烷基甲基铵、四{3,5-二(三氟甲基)苯基}硼酸双十八烷基甲基铵、双十八烷基甲基铵等。

[0164] 本发明中优选使用的离子化离子性化合物中,作为包含N,N-二烷基苯胺鎓阳离子的化合物,可以例示四苯基硼酸N,N-二甲基苯胺鎓、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓、四{3,5-二(三氟甲基)苯基}硼酸N,N-二甲基苯胺鎓、四苯基硼酸N,N-二乙基苯胺鎓、四(五氟苯基)硼酸N,N-二乙基苯胺鎓、四{3,5-二(三氟甲基)苯基}硼酸N,N-二乙基苯胺鎓、四苯基硼酸N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓、四(五氟苯基)硼酸N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓等。

[0165] 本发明中优选使用的离子化离子性化合物中,作为包含二烷基铵阳离子的化合物,可以例示四(五氟苯基)硼酸二正丙基铵、四苯基硼酸二环己基铵等。

[0166] 此外,也可以没有限制地使用由日本特开2004-51676号公报例示的离子性化合物。

[0167] 上述的离子性化合物(b-3)可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0168] 作为有机金属化合物(b-1),优选为作为市售品而容易获得的三甲基铝、三乙基铝及三异丁基铝。其中,特别优选为操作容易的三异丁基铝。

[0169] 作为有机铝氧化合物(b-2),优选为作为市售品而容易获得的甲基铝氧烷、及使用三甲基铝和三异丁基铝制备的MMAO。其中,特别优选为在各种溶剂中的溶解性及保存稳定性得到改良的MMAO。

[0170] 作为离子性化合物(b-3),从作为市售品而容易获得、并且对提高聚合活性的贡献大的方面考虑,优选为四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓及四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓。

[0171] 作为化合物(b),从聚合活性大幅提高的方面考虑,特别优选为三异丁基铝与四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓的组合、及三异丁基铝与四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓的组合。

[0172] <担载体(c)>

[0173] 本发明中,可以根据需要而使用担载体(c)作为烯烃聚合催化剂的构成成分。

[0174] 本发明中可使用的担载体(c)为无机或有机的化合物,并且为颗粒状或微粒状的固体。其中,作为无机化合物,优选为多孔氧化物、无机氯化物、粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物。

[0175] 作为多孔氧化物,具体而言,可以使用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等、或者包含它们的复合物或混合物、例如天然或合成沸石、 SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - V_2O_5 、 SiO_2 - Cr_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 - MgO 等。它们之中,优选以 SiO_2 及/或 Al_2O_3 为主成分的多孔氧化物。对于这样的多孔氧化物而言,根据种类及制法的不同,其性状不同,本发明中优选使用的担载体的粒径为 $0.5\sim 300\mu\text{m}$,优选为 $1.0\sim 200\mu\text{m}$,比表面积在 $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,细孔容积在 $0.3\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内。这样的担载体可根据需要于 $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、优选 $150\sim 700^\circ\text{C}$ 进行烧成后使用。

[0176] 作为无机氯化物,可使用 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等。无机氯化物可以直接使用,也可以利用球磨机、振动磨进行粉碎后使用。另外,也可以使用在将无机氯化物溶解于醇等

溶剂后、利用析出剂使其以微粒状析出而得到的物质。

[0177] 粘土通常以粘土矿物为主成分而构成。另外,离子交换性层状化合物为具有下述晶体结构、并且其中所含的离子能够交换的化合物,所述晶体结构为利用离子键等使所构成的面以弱结合力相互平行地层叠而成的晶体结构。大部分的粘土矿物为离子交换性层状化合物。另外,作为这些粘土、粘土矿物、离子交换性层状化合物,不限于天然产物,也可以使用人工合成物。另外,作为粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物,可以例示粘土、粘土矿物、以及六方最密堆积型、铈型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型等具有层状晶体结构的离子结晶性化合物等。作为这样的粘土、粘土矿物,可举出高岭土、膨润土、木节粘土、蛙目粘土、水铝英石、硅铁石、叶蜡石、云母类、蒙脱石类、蛭石、绿泥石类、坡缕石、高岭石、珍珠陶土、地开石、埃洛石等,作为离子交换性层状化合物,可举出 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等多价金属的结晶性酸性盐等。也优选对本发明中使用的粘土、粘土矿物实施化学处理。作为化学处理,将附着于表面的杂质除去的面处理、对粘土的晶体结构施加影响的处理等均可使用。作为化学处理,具体而言,可举出酸处理、碱处理、盐类处理、有机物处理等。

[0178] 离子交换性层状化合物可以是利用离子交换性、使层间的交换性离子与其他的大体积的离子交换从而使得层间扩大的状态的层状化合物。这样的大体积的离子担负支撑层状结构的支柱的作用,通常被称为支柱(pillar)。另外,将如上所述地在层状化合物的层间导入其他物质(客体化合物)称为插入(intercalation)。作为客体化合物,可举出 TiCl_4 、 ZrCl_4 等阳离子性无机化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ 等金属醇盐(R为烃基等)、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ 等金属氢氧化物离子等。这些化合物可单独使用1种或者组合2种以上而使用。另外,在将这些化合物插入时,也可以使将 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ 等金属醇盐(R为烃基等)等水解缩聚而得到的聚合物、 SiO_2 等胶体状无机化合物等共存。另外,作为支柱,可举出通过将上述金属氢氧化物离子插入至层间后进行加热脱水而生成的氧化物等。

[0179] 它们之中,优选的是粘土或粘土矿物,特别优选的是蒙脱石、蛭石、针钠钙石、带云母及合成云母。

[0180] 关于作为担载体(c)的有机化合物,可以举出粒径在 $0.5\sim 300\mu\text{m}$ 的范围内的颗粒状或微粒状固体。具体而言,可以例示以乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等碳原子数为2~14的 α -烯烃为主成分而生成的(共)聚合物或以乙烯基环己烷、苯乙烯为主成分而生成的(共)聚合物、及它们的改性体。

[0181] 通过使用能生成无规性高的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的烯烃聚合催化剂的聚合方法,能进行高温聚合。即,通过使用该烯烃聚合催化剂,从而在高温聚合时,能够抑制生成的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的无规性的降低。在溶液聚合中,包含所生成的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的聚合溶液的粘度于高温时降低,因此,与低温聚合时相比,可提高聚合器内的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的浓度,作为结果,每个聚合器的生产率提高。本发明中的乙烯及 α -烯烃的共聚可以利用溶液聚合、悬浮聚合(淤浆聚合)等液相聚合法或气相聚合法中的任意方法实施,如上所述,从能最大限度地享有本发明的效果这样的观点考虑,特别优选为溶液聚合。

[0182] 烯烃聚合催化剂的各成分的使用方法、添加顺序可任意选择。另外,可以使催化剂中的各成分的至少2种以上预先接触。

[0183] 桥连茂金属化合物(a)(以下也称为“成分(a)”)以每1升反应容积中通常为 10^{-9} ~ 10^{-1} 摩尔、优选为 10^{-8} ~ 10^{-2} 摩尔这样的量使用。

[0184] 有机金属化合物(b-1)(以下也称为“成分(b-1)”)以成分(b-1)与成分(a)中的过渡金属原子(M)的摩尔比[(b-1)/M]通常为0.01~50,000、优选为0.05~10,000这样的量使用。

[0185] 有机铝氧化合物(b-2)(以下也称为“成分(b-2)”)以成分(b-2)中的铝原子与成分(a)中的过渡金属原子(M)的摩尔比[(b-2)/M]通常为10~5,000、优选为20~2,000这样的量使用。

[0186] 离子性化合物(b-3)(以下也称为“成分(b-3)”)以成分(b-3)与成分(a)中的过渡金属原子(M)的摩尔比[(b-3)/M]通常为1~10,000、优选为1~5,000这样的量使用。

[0187] 聚合温度通常为-50℃~300℃,优选为30℃~250℃,更优选为100℃~250℃,进一步优选为130℃~200℃。在前述范围的聚合温度区域中,随着温度升高,聚合时的溶液粘度降低,也容易除去聚合热。聚合压力通常为常压~10MPa表压(MPa-G),优选为常压~8MPa-G。

[0188] 聚合反应可以利用分批式、半连续式、连续式中的任意方法进行。此外,也可以利用反应条件不同的2个以上聚合器连续地进行聚合。

[0189] 所得到的共聚物的分子量可以通过改变聚合体系中的氢浓度、聚合温度而进行调节。此外,也可以通过使用的化合物(b)的量进行调节。添加氢的情况下,氢量相对于每1kg生成的共聚物为0.001~5,000NL左右是适当的。

[0190] 液相聚合法中使用的聚合溶剂通常为非活性烃溶剂,优选为常压下的沸点为50℃~200℃的饱和烃。作为聚合溶剂,具体而言,可举出丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、煤油等脂肪族烃、环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环族烃,特别优选可举出己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环己烷。也可以将作为聚合对象的 α -烯烃自身作为聚合溶剂使用。需要说明的是,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、氯化乙烯、氯苯、二氯甲烷等卤代烃也可以作为聚合溶剂使用,但从减轻对环境的负担的观点及对人体健康的影响最少化的观点考虑,使用这些物质是不理想的。

[0191] 乙烯· α -烯烃共聚物(A)的100℃时的运动粘度取决于该共聚物的分子量。即,若为高分子量,则成为高粘度,若为低分子量,则成为低粘度,因此,通过上述的分子量调整,从而调整100℃时的运动粘度。另外,可以利用减压蒸馏这样的以往已知的方法将所得到的共聚物的低分子量成分除去,由此调整所得到的共聚物的分子量分布(Mw/Mn)。此外,对于所得到的共聚物,也可以利用以往已知的方法进行加氢(以下也称为“氢化”)。若通过氢化而得到的共聚物的不饱和键量得以降低,则氧化稳定性及耐热性提高。

[0192] [乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B)]

[0193] 形成本发明的水分散体的乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B)是上述乙烯· α -烯烃共聚物(A)的酸改性物。也将该酸改性物(B)称为“成分(B)”或“酸改性乙烯· α -烯烃共聚物(B)”。

[0194] 本发明涉及的酸改性物(B)是利用选自不饱和羧酸及其衍生物中的化合物将上述

乙烯· α -烯烃共聚物(A)改性而得到的改性体,优选为利用该化合物进行接枝改性而得到的乙烯· α -烯烃共聚物。

[0195] 作为不饱和羧酸及其衍生物,例如,可举出碳原子数为3~10、优选为3~8的不饱和羧酸、前述不饱和羧酸的衍生物。作为不饱和羧酸的衍生物,例如,可举出不饱和羧酸的酸酐、酯、酰胺及酰亚胺。

[0196] 作为成分(B)的起始原料的成分(A)如上述的那样不饱和键量少,因此推测,成分(B)采取接枝成分无规地接枝键合于成分(A)的主链骨架而成的结构。

[0197] 作为前述不饱和羧酸,例如,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸等一元酸;马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、5-降冰片烯-2,3-二甲酸等二元酸。

[0198] 作为前述不饱和羧酸的酸酐,例如,可举出马来酸、衣康酸、柠康酸、5-降冰片烯-2,3-二甲酸等二元酸的酸酐。

[0199] 作为前述不饱和羧酸的酯,例如,可举出丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、马来酸单乙酯、马来酸二乙酯、富马酸单甲酯、富马酸二甲酯、衣康酸单甲酯、衣康酸二乙酯等酯及半酯。

[0200] 作为前述不饱和羧酸的酰胺,例如,可举出丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸单酰胺、马来酸二酰胺、马来酸-N-单乙基酰胺、马来酸-N,N-二乙基酰胺、马来酸-N-单丁基酰胺、马来酸-N,N-二丁基酰胺、富马酸单酰胺、富马酸二酰胺、富马酸-N-单丁基酰胺、富马酸-N,N-二丁基酰胺。

[0201] 作为前述不饱和羧酸的酰亚胺,例如,可举出马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺。

[0202] 它们之中,从具有作为一个单体的极性高、而且在使用过氧化物的改性反应中不易形成均聚物等副产物这样的特征的方面考虑,优选为选自马来酸及马来酸酐中的至少1种。

[0203] 接枝成分可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0204] 接枝化反应可利用例如日本特开昭61-126120号中记载的方法,通常在二叔丁基过氧化物等自由基引发剂的存在下,在乙烯· α -烯烃共聚物(A)中添加接枝成分而进行。此时,反应温度通常为150~200℃,优选为160~180℃,反应时间通常为1~50小时,优选为1~10小时。接枝成分优选以所得到的成分(B)的酸值成为下述范围的量使用。

[0205] 本发明涉及的乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B)是满足上述(A1)~(A6)的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的酸改性物,并且满足以下的(B1)~(B5)。

[0206] (B1)酸值在1~300mgKOH/g的范围内。

[0207] 酸值可用作接枝成分的接枝量的指标。成分(B)的酸值优选在1~300mgKOH/g的范围内,更优选在5~200mgKOH/g的范围内,进一步优选在10~150mgKOH/g的范围内。若酸值低于上述范围内,则有时共聚物的极性变低而水分散体的稳定性降低。若酸值超过上述范围,则有时产生接枝成分彼此的氢键,共聚物的粘度变高,其结果是,向水中的分散性降低。

[0208] 成分(B)的酸值可以通过针对成分(A)的接枝成分的接枝量进行调整。例如,为了提高成分(B)的酸值,优选增多接枝量。

[0209] 成分(B)的酸值表示为了将1g聚合物中包含的酸中和所需要的氢氧化钾的毫克数,可以利用依照JIS K0070的方法来测定。具体而言,如实施例记载的那样。

[0210] (B2) 150℃时的表观粘度在1~1,000cPs的范围内。

[0211] 成分(B)的150℃时的表观粘度(布鲁克费尔德粘度)是利用JIS K7117-1中记载的方法测定的值。成分(B)的150℃时的表观粘度优选在1~1,000cPs的范围内,更优选在5~800cPs的范围内,特别优选在5~90cPs的范围内。若前述表观粘度在上述范围内,则在低挥发性与操作性、向水中的分散性的均衡性方面优异。

[0212] (B3) 利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的重均分子量在1,000~50,000的范围内。

[0213] 成分(B)的重均分子量(M_w)是利用凝胶渗透色谱法(GPC)、依照后述的方法测定并按标准聚苯乙烯换算而得到的值。成分(B)的重均分子量(M_w)优选在1,000~50,000的范围内,更优选在1,000~30,000的范围内,进一步优选在1,500~30,000的范围内,特别优选在2,000~7,000的范围内,最优选在5,000~6,000的范围内。若 M_w 过度低于上述范围,则易挥发成分多,因此,有时容易引火而保存性恶化,或者水分散体中蒸发损失增大。若 M_w 过度超过上述范围,则有时共聚物的粘度上升,难以均匀地分散至水中。

[0214] (B4) 在利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的分子量中,分子量分布(M_w/M_n)为2.5以下。

[0215] 成分(B)的分子量分布可作为利用凝胶渗透色谱法(GPC)、依照后述的方法测定并按标准聚苯乙烯换算而得到的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)而算出。成分(B)的 M_w/M_n 优选为2.5以下,更优选为2.3以下,进一步优选为2.0以下。所谓分子量分布过度超过上述范围,是指共聚物包含大量的低分子量成分、高分子量成分。共聚物包含大量的低分子量成分的情况下,易挥发成分多,因此,有时容易引火而保存性恶化,或者水分散体中蒸发损失增大。共聚物包含大量的高分子量成分的情况下,有时共聚物的粘度上升,难以均匀地分散至水中。

[0216] (B5) 利用高效液相色谱法(HPLC)测定的未反应分子的重量分率为59%以下。

[0217] 若未反应分子的重量分率在上述范围以下,则成分(B)中包含的、与水的亲和性优异的经不饱和羧酸及其衍生物改性而得的酸改性物的分子的比例变多,成分(B)容易均匀地分散至水中,因此是优选的。

[0218] 本发明涉及的成分(B)优选还满足下述(B6)。

[0219] (B6) 酸改性物(B)中包含的未反应分子中,分子量比利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的酸改性物(B)的重均分子量高的未反应分子的重量分率为20%以下。

[0220] 若分子量比酸改性物(B)的重均分子量高的未反应分子的重量分率在上述范围以下,则未反应分子中,尤其是向水中的分散性差的、高分子量的未反应分子的比例变小,成分(B)容易均匀地分散至水中,因此是优选的。

[0221] 本发明涉及的成分(B)优选还满足下述(B7)。

[0222] (B7) 观测不到熔点。

[0223] 成分(B)优选在差示扫描型量热测定(DSC)中观测不到熔点。此处,所谓观测不到熔点(T_m),是指实质上测量不到通过差示扫描型量热测定(DSC)进行测定的熔融热(ΔH)(单位:J/g)。所谓实质上测量不到熔融热(ΔH),是指:在差示扫描型量热测定(DSC)中观测不到峰,或者观测到的熔融热为1J/g以下。

[0224] 对于成分(B)的熔点(T_m)及熔融热(ΔH)而言,可进行差示扫描型量热测定(DSC),在冷却至 -100°C 后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度升温至 150°C 时,参考JIS K7121对DSC曲线进行分析而求出。若观测不到熔点,作为结果,意味着成分(B)的结晶性低,成分(B)的粘度不会上升、或者不会变为固体状,向水中的分散性优异。

[0225] 成分(B)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0226] <水分散体组合物>

[0227] 本发明的水分散体组合物以 $0.01\sim 50$ 质量%、优选为 $0.05\sim 30$ 质量%的范围包含上述乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B)。

[0228] 对于本发明的水分散体组合物而言,优选粘度在 $15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上的范围内,更优选在 $20\sim 200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内,进一步优选在 $30\sim 200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内,特别优选在 $60\sim 200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内,最优选在 $100\sim 200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内。若水分散体组合物的粘度在上述范围内,则将水分散体组合物向基材涂布·涂覆时的向基材表面的延展优异,并且不易发生液体悬垂,基材的涂覆性优异,因此是优选的。

[0229] 对于本发明的水分散体组合物而言,形成分散体组合物的上述乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B)的分散粒子的平均粒径优选在 100nm 以下的范围内,更优选在 $10\sim 95\text{nm}$ 的范围内,进一步优选在 $10\sim 60\text{nm}$ 的范围内,特别优选在 $20\sim 40\text{nm}$ 的范围内,最优选在 $20\sim 30\text{nm}$ 的范围内。若分散粒子的平均粒径大于上述范围,则粒子变得容易分离,从稳定性的观点考虑是不优选的。另外,若分散粒子的平均粒径小于上述范围,则粒子间的相互作用变强,水分散体组合物的粘度容易变高,因此,难以向基材表面延展,不优选。换言之,若分散粒子的平均粒径在上述范围内,则水分散体组合物的稳定性优异,向基材的涂覆性也优异,因此是优选的。

[0230] (平均粒径的测定方法)

[0231] 本发明中的平均粒径是指将总体积设为 100% 时的累积体积为 50% 时的粒子的直径,可以使用动态光散射式粒径分布测定装置、Nanotracs粒度分布测定装置来测定。本发明中,分散液中的粒子的平均粒径使用Nanotracs WAVE2-EX150(MicrotracsBEL公司制)来测定。

[0232] 另外,所谓本发明中的水分散体组合物稳定性优异,表示将水分散体组合物在室温环境下保存时的分散状态良好。

[0233] 本发明中,对于水分散体组合物的稳定性而言,向长 120mm 、直径 40mm 的透明的圆筒形玻璃容器中装入水分散体组合物,通过目视来评价于 23°C 静置15小时后的分离的有无。

[0234] 对于本发明的水分散体组合物而言,水的含量优选为 $50\sim 99.99$ 质量%,优选为 $60\sim 99.95$ 质量%。

[0235] 本发明的水分散体组合物可以除了上述乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B)之外还包含表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、动植物油或其脂肪酸酯、合成润滑油、蜡、无机粉体、其他的各种添加剂。添加剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0236] 作为表面活性剂,可以使用阴离子系、阳离子系、非离子系的各种表面活性剂。例如可以例示壬基苯酚的环氧烷加成物、或碳原子数为 $12\sim 18$ 的直链高级醇的环氧烷加成物、高级胺的环氧烷加成物、蓖麻油等脂肪酸的聚氧乙烯加成物、脂肪酸酰胺的环氧烷加成

物、烷基硫酸盐、Tamol型、四烷基铵盐、烷基甜菜碱等。使用表面活性剂的情况下,其添加量优选在水分散体组合物中为0.1~20质量%,进一步优选为0.5~10质量%。

[0237] 作为防腐剂,可以例示亚硝酸钠、苯甲酸钠、三乙醇胺盐等。使用防腐剂的情况下,作为其添加量,优选在水分散体组合物中为0.01~10质量%,进一步优选为0.1~5质量%。

[0238] 作为抗氧化剂,可举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等酚系、胺系的化合物。抗氧化剂的添加量优选在水分散体组合物中为0~3质量%。

[0239] 作为动植物油,可以例示矿物油、菜籽油、大豆油、椰子油、棕榈油、牛脂、猪脂等。作为合成润滑油,可以例示聚 α -烯烃、聚丁二烯、聚异丁烯、各种酯油等。

[0240] 作为蜡,在向水中的分散性、向模具的附着不会恶化的范围内,可以例示聚乙烯蜡、聚丙烯蜡等合成蜡、这些合成蜡的氧化物及酸改性物、巴西棕榈蜡、褐煤蜡、蜂蜡等天然蜡等。

[0241] 作为无机粉体,可以例示滑石、云母、粘土、有机粘土、一氮化硼、砂浆、绢云母、碳酸钙、硼酸盐、氧化铝、氧化钛、碳酸氢钠、氧化锆、石墨、炭黑、金刚石粉等。

[0242] 作为其他成分,也可以并用有机硅、二甲基有机硅、烷基改性有机硅、烷基芳烷基改性有机硅等有机硅化合物、用于减少摩擦的二烷基二硫代磷酸锌(ZnDTP)、二烷基二硫代磷酸钼(MoDTP)、二硫代氨基甲酸锌(ZnDTC)、二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)、磷系、硫系等的极压添加剂、消泡剂、防腐剂等。

[0243] <水分散体组合物的制造方法>

[0244] 作为本发明的水分散体组合物的制造方法,例如,可举出下述方法:通过手动或使用搅拌机、使用均质混合器、胶磨机、管路混合器、均化器等乳化机等的通常的方法,将水和上述乙烯 $\cdot\alpha$ -烯烃共聚物酸改性物(B)及适宜的上述添加剂乳化。乳化时的水温优选为40~99 $^{\circ}\text{C}$,更优选为50~99 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0245] 若在制作酸改性物(B)的水分散体组合物时使用吗啉,则可获得下述效果:吗啉与酸改性物(B)的极性基团反应,将水分散体组合物稳定化。吗啉可以在制作水分散体组合物时添加,也可以预先混合在酸改性物(B)中并使其反应。吗啉优选相对于酸改性物(B)100质量份而言添加1~50质量份,进一步优选添加1~30质量份,特别优选添加2~20质量份。

[0246] 另外,本发明中,作为上述乙烯 $\cdot\alpha$ -烯烃共聚物酸改性物(B),使用具有任意的酸值、150 $^{\circ}\text{C}$ 时的表观粘度、重均分子量、分子量分布、未反应分子的重均分子量、未反应分子中分子量比乙烯 $\cdot\alpha$ -烯烃共聚物酸改性物(B)的重均分子量高的未反应分子的重均分子量的乙烯 $\cdot\alpha$ -烯烃共聚物酸改性物(B),由此能够以不变更乳化时的设备、条件的方式调整水分散体组合物的稳定性、粘度、平均粒径。

[0247] 尤其是对于使用具有经调整的未反应分子的重均分子量、及未反应分子中分子量比乙烯 $\cdot\alpha$ -烯烃共聚物酸改性物(B)的重均分子量高的未反应分子的重均分子量的乙烯 $\cdot\alpha$ -烯烃共聚物酸改性物(B)的方法而言,由于能够在不改变乙烯 $\cdot\alpha$ -烯烃共聚物酸改性物(B)中的极性基团的总量、分子量及分子量分布的情况下调整水分散体组合物的稳定性、粘度、平均粒径,因此,例如,涂布或涂覆水分散体组合物并使其干燥时的性质的变化容易减小,作为制造具有适合于各种用途的稳定性、粘度、平均粒径的水分散体组合物的方法是优选的。

[0248] <用途>

[0249] 本发明的水分散体组合物的用途没有特别限定,可以用于各种树脂或橡胶状聚合物的改性剂、改性助剂、软化剂、凝胶改性剂、胶乳改性剂、其他水溶性树脂改性剂、乳液聚合助剂等乳化助剂、润滑油添加剂、粘合粘接剂、分散剂、分散助剂、印刷油墨、印刷糊剂、喷漆、油墨、面向食品包装材料的涂布剂、面向地板材料的涂布剂、面向鞋的涂布剂、面向汽车的涂布剂、其他水性涂料、制纸·纺丝·织物的修饰剂、切削油、拉拔油等金属加工油、模铸用脱模剂等各种脱模剂、以热封剂、化妆品为例的各种改性剂、改性助剂、油墨、涂料、涂覆材料、粘接剂等。本发明的水分散体组合物能够确保用作热封剂时的向基材的良好附着性,并且向水中的分散性优异,因此,其中,可以特别合适地用于热封剂。

[0250] 实施例

[0251] 以下,基于实施例来更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0252] [评价方法]

[0253] 在下述实施例及比较例等中,乙烯· α -烯烃共聚物(A)、酸改性乙烯· α -烯烃共聚物(B)、及水分散体组合物的物性等利用以下的方法来测定。

[0254] 《乙烯· α -烯烃共聚物(A)的物性》

[0255] 〈乙烯单元的含有率(mol%) (A1)〉

[0256] 使用日本分光公司制傅里叶变换红外分光光度计FT/IR-610或FT/IR-6100,算出基于长链亚甲基的水平振动的 721cm^{-1} 附近的吸收与基于亚丙基的骨架振动的 1155cm^{-1} 附近的吸收的吸光度比($D_{1155\text{cm}^{-1}}/D_{721\text{cm}^{-1}}$),由预先制成的标准曲线(使用ASTM D3900中的标准试样制成)求出乙烯单元的含有率(质量%)。接下来,使用所得到的乙烯单元的含有率(质量%),按照下述式求出乙烯单元的含有率(mol%)。

[0257] [数学式2]

$$[0258] \quad \text{乙烯单元的含有率(mol\%)} = \frac{\text{[乙烯单元的含有率(质量\%)+28]}}{\text{[乙烯单元的含有率(质量\%)+28]+[丙烯单元的含有率(质量\%)+42]}}$$

[0259] 〈粘度特性(A2)〉

[0260] 100℃时的运动粘度利用JIS K2283中记载的方法进行测定、算出。150℃时的表观粘度(布鲁克费尔德粘度)利用JIS K7117-1中记载的方法进行测定、算出。

[0261] 〈分子量(A3)及分子量分布(A4)〉

[0262] 对于分子量及分子量分布而言,使用Tosoh株式会社HLC-8320GPC,如下所述地测定。作为分离柱,使用TSKgel SuperMultiporeHZ-M(4根),使柱温为40℃,使用四氢呋喃(和光纯药公司制)作为流动相,使展开速度为0.35ml/分钟,使试样浓度为5.5g/L,使试样注入量为20微升,使用差示折射计作为检测器。作为标准聚苯乙烯,使用Tosoh株式会社制PStQuick MP-M。按照通用校正的步骤,以按聚苯乙烯分子量换算的方式算出重均分子量(M_w)及数均分子量(M_n),由它们的值算出分子量分布(M_w/M_n)。

[0263] 〈B值(A5)〉

[0264] 将邻二氯苯/苯- d_6 (4/1[vol/vol%])作为测定溶剂,在测定温度为120℃、波谱宽度为250ppm、脉冲重复时间为5.5秒、并且脉冲宽度为 $4.7 \cdot \text{sec}$ (45°脉冲)的测定条件下(100MHz,日本电子ECX400P)、或者测定温度为120℃、波谱宽度为250ppm、脉冲重复时间为5.5秒、并且脉冲宽度为 $5.0 \cdot \text{sec}$ (45°脉冲)的测定条件下(125MHz,Bruker BioSpin AVANCEIIIcryo-500),测定 ^{13}C -NMR波谱,基于下述式[1]算出B值。峰的归属参考前述的已知

文献来进行。

[0265] [数学式3]

$$[0266] \quad B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \cdots [1]$$

[0267] 式[1]中, P_E 表示乙烯单元的含有摩尔分率, P_O 表示 α -烯烃单元的含有摩尔分率, P_{OE} 表示全部二元链中的乙烯· α -烯烃链的摩尔分率。

[0268] 〈不饱和键量(A6)〉

[0269] 将邻二氯苯- d_4 作为测定溶剂,在测定温度为120℃、波谱宽度为20ppm、脉冲重复时间为7.0秒、并且脉冲宽度为6.15 μ sec(45°脉冲)的测定条件下,测定 1 H-NMR波谱(400MHz,日本电子ECX400P)。作为化学位移基准,使用溶剂峰(邻二氯苯7.1ppm),由在0~3ppm处观测到的主峰、与在4~6ppm处观测到的来自不饱和键的峰的积分值的比率,算出按每1000个碳原子计的不饱和键量(个/1000C)。

[0270] 〈熔点〉

[0271] 使用Seiko Instruments Inc.X-DSC-7000,在能简易密闭的铝样品盘中装入约8mg的共聚物的试样,配置于DSC单元中,在氮气氛下将DSC单元以10℃/分钟从室温升温至150℃,接着,于150℃保持5分钟后,以10℃/分钟进行降温,将DSC单元冷却至-100℃(降温过程)。接着,于-100℃保持5分钟后,以10℃/分钟进行升温,将升温过程中所得的焓曲线显示出极大值的温度作为熔点(T_m),将伴随着熔融的吸热量的总和作为熔融热(ΔH)。在观测不到峰、或者熔融热(ΔH)的值为1J/g以下的情况下,视为观测不到熔点(T_m)。熔点(T_m)及熔融热(ΔH)的求法基于JIS K7121来进行。

[0272] 《乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物(B)的物性》

[0273] 〈酸值(B1)〉

[0274] 使精密称量的共聚物的试样溶解于混合二甲苯:n-丁醇=1:1质量比的混合溶剂中,得到试样溶液。接着,利用预先进行了标定的N/10氢氧化钾的醇溶液(向特级氢氧化钾7g中添加离子交换水5g,用1级乙醇使其成为1L(升),利用N/10盐酸和1%酚酞溶液标定了滴定度=F从而得到)对该试样溶液进行滴定,由其中和量,按照下式算出。

[0275] 酸值(mgKOH/g)

$$[0276] \quad = (N/10KOH滴定量(ml) \times F \times 5.61) / (\text{试样}(g) \times 0.01)$$

[0277] 〈表观粘度(B2)〉

[0278] 150℃时的表观粘度(布鲁克费尔德粘度)利用JIS K7117-1中记载的方法进行测定、算出。

[0279] 〈分子量(B3)及分子量分布(B4)〉

[0280] 对于分子量及分子量分布而言,使用Tosoh株式会社HLC-8320GPC,如下所述地测定。作为分离柱,使用TSKgel SuperMultiporeHZ-M(4根),使柱温为40℃,使用四氢呋喃(和光纯药公司制)作为流动相,使展开速度为0.35ml/分钟,使试样浓度为5.5g/L,使试样注入量为20微升,使用差示折射计作为检测器。作为标准聚苯乙烯,使用Tosoh株式会社PStQuick MP-M。按照通用校正的步骤,以按聚苯乙烯分子量换算的方式算出重均分子量(M_w)及数均分子量(M_n),由它们的值算出分子量分布(M_w/M_n)。

[0281] 〈未反应分子的重量分率(B5)〉

[0282] 对于未反应分子的重量分率而言,使用Waters株式会社制HPLC装置(Alliance e2695 Separations Module/2414RI Detector),如下所述地测定。

[0283] 流动相:己烷

[0284] 流速:1ml/分钟

[0285] 样品浓度:1w/v%

[0286] 样品注入量:20 μ L

[0287] 柱:Agilent Technologies, Inc.制正相柱

[0288] 柱尺寸:内径4.6mm,长度250mm

[0289] 柱填充剂:二氧化硅粒子(粒径5 μ m)

[0290] 检测器:差示折射计

[0291] 在本发明的实施例中,将在乙烯 \cdot α -烯烃共聚物酸改性物(B)的制造中所使用的乙烯 \cdot 丙烯共聚物作为标准品,根据在上述条件下对标准品进行测定时的(在2~3.5分钟的区域出现的)峰面积(S_0)、和各试样的测定结果中的同位置的峰面积(S_{MD})的值,利用下式进行确定。

[0292] 未反应分子的重量分率 = $100 \times S_{MD} / S_0$

[0293] 〈乙烯 \cdot α -烯烃共聚物酸改性物(B)中包含的未反应分子中,分子量比乙烯 \cdot α -烯烃共聚物酸改性物(B)的重均分子量高的未反应分子的重量分率(B6)〉

[0294] 对于乙烯 \cdot α -烯烃共聚物酸改性物(B)中包含的未反应分子的分子量而言,利用二氧化硅柱来分取未反应分子,利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量,由此求出。未反应分子的分取通过下述方式进行:向直径50mm的色谱管中填充破碎状硅胶(和光纯药工业公司制,Wakogel C-300)直至高度为5cm,使其含浸己烷后,从上部依次加入将乙烯 \cdot α -烯烃共聚物酸改性物(B) 1g溶解于己烷5mL而得到的溶液、己烷20mL,采集从色谱管下部洗脱出来的溶液约10mL,进行干燥。对于所分取的未反应分子而言,使用Tosoh株式会社HLC-8320GPC,如下所述地测定分子量,计算出分子量比乙烯 \cdot α -烯烃共聚物酸改性物(B)的重均分子量高的未反应分子的重量分率。作为分离柱,使用TSKgel SuperMultiporeHZ-M(4根),使柱温为40 $^{\circ}$ C,使用四氢呋喃(和光纯药公司制)作为流动相,使展开速度为0.35ml/分钟,使试样浓度为5.5g/L,使试样注入量为20微升,使用差示折射计作为检测器。作为标准聚苯乙烯,使用Tosoh株式会社制PStQuick MP-M。

[0295] [乙烯 \cdot α -烯烃共聚物(A)的制造例]

[0296] 乙烯 \cdot α -烯烃共聚物(A)按照以下的聚合例来制造。需要说明的是,对于所得到的乙烯 \cdot α -烯烃共聚物(A),根据需要,利用下述方法实施加氢操作。

[0297] 〈加氢操作〉

[0298] 向内容积1L的不锈钢制高压釜中加入0.5质量%Pd/氧化铝催化剂的己烷溶液100mL及乙烯 \cdot α -烯烃共聚物的30质量%己烷溶液500mL,将高压釜密闭后,进行氮置换。接着,一边搅拌一边升温至140 $^{\circ}$ C,对体系内进行氢置换后,利用氢升压至1.5MPa,实施15分钟氢化反应。

[0299] 〈茂金属化合物的合成〉

[0300] [合成例1]

[0301] [甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氧化锆的合成

[0302] (i) 6-甲基-6-苯基富烯的合成

[0303] 在氮气氛下,向200mL三颈瓶中加入环戊二烯锂7.3g (101.6mmol)及脱水四氢呋喃100mL,进行搅拌。将溶液在冰浴中冷却,滴加苯乙酮15.0g (111.8mmol)。然后,于室温搅拌20小时,将所得到的溶液用稀盐酸水溶液淬灭。加入己烷100mL,对可溶物进行萃取,将该有机层用水、饱和食盐水清洗后,用无水硫酸镁干燥。然后,将溶剂蒸馏除去,利用柱色谱法(己烷)对所得到的粘性液体进行分离,得到目标物(红色粘性液体)。

[0304] (ii) 甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)(苯基)甲烷的合成

[0305] 在氮气氛下,向100mL三颈瓶中添加2,7-二叔丁基芴2.01g (7.20mmol)及脱水叔丁基甲基醚50mL。一边在冰浴中冷却一边缓缓地添加正丁基锂/己烷溶液(1.65M)4.60mL (7.59mmol),于室温搅拌16小时。添加6-甲基-6-苯基富烯1.66g (9.85mmol)后,在加热回流下搅拌1小时。一边在冰浴中冷却一边缓缓地添加水50mL,将所得到的两层的溶液转移至200mL分液漏斗中。加入乙醚50mL并振荡数次后,除去水层,将有机层用水50mL清洗3次,用饱和食盐水50mL清洗1次。用无水硫酸镁干燥30分钟后,在减压下将溶剂蒸馏除去。加入少量的己烷,向所得到的溶液施加超声波,结果析出固体,因此,采集该固体,用少量的己烷清洗。在减压下进行干燥,以白色固体的形态得到甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)(苯基)甲烷2.83g。

[0306] (iii) [甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆的合成

[0307] 在氮气氛下,向100mL舒伦克管中依次添加甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)(苯基)甲烷1.50g (3.36mmol)、脱水甲苯50mL及THF(四氢呋喃)570 μ L (7.03mmol)。一边在冰浴中冷却一边缓缓地添加正丁基锂/己烷溶液(1.65M)4.20mL (6.93mmol),于45 $^{\circ}$ C搅拌5小时。在减压下将溶剂蒸馏除去,添加脱水乙醚40mL,制成红色溶液。一边在甲醇/干冰浴中冷却一边添加四氯化锆728mg (3.12mmol),一边缓缓地升温至室温一边搅拌16小时,结果得到橙红色浆料。在减压下将溶剂蒸馏除去,将所得到的固体拿进手套箱内,用己烷清洗后,用二氯甲烷萃取。在减压下将溶剂蒸馏除去而进行浓缩后,加入少量的己烷,于-20 $^{\circ}$ C放置,结果析出橙红色固体。将该固体用少量的己烷清洗后,在减压下进行干燥,由此,以橙红色固体的形态得到[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆1.20g。

[0308] (合成例2)

[0309] [亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆的合成

[0310] [亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆利用日本专利第4367687号公报中记载的方法来合成。

[0311] <聚合例1>

[0312] 向充分进行了氮置换的内容积2L的不锈钢制高压釜中装入庚烷760ml及丙烯120g,将体系内的温度升温至150 $^{\circ}$ C后,供给氢0.85MPa、乙烯0.19MPa,由此使总压力为3MPaG。接下来,用氮压入三异丁基铝0.4mmol、[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆0.0002mmol及四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓0.002mmol,使搅拌转速为400rpm,由此开始聚合。然后,仅连续供给乙烯,由此将总压力保持在3MPaG,于150 $^{\circ}$ C进行5分钟聚合。通过向体系内添加少量的乙醇而使聚合停止后,吹扫未反应的乙

烯、丙烯、氢。将所得到的聚合物溶液用0.2mol/L的盐酸1000ml清洗3次,接着用蒸馏水1000ml清洗3次,用硫酸镁进行干燥后,在减压下将溶剂蒸馏除去。将所得到的聚合物在80℃的减压下干燥10小时,得到乙烯·丙烯共聚物60.9g。进一步对该乙烯·丙烯共聚物实施加氢操作。

[0313] 通过以上的操作得到表1中记载的乙烯·丙烯共聚物(A-1)。将所得到的乙烯·丙烯共聚物(A-1)的分析结果示于表1。

[0314] <聚合例2>

[0315] 向充分进行了氮置换的内容积2L的不锈钢制高压釜中装入庚烷710mL及丙烯145g,将体系内的温度升温至150℃后,供给氢0.40MPa、乙烯0.27MPa,由此使总压力为3MPaG。接下来,用氮压入三异丁基铝0.4mmol、[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆0.0001mmol及四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓0.001mmol,使搅拌转速为400rpm,由此开始聚合。然后,仅连续供给乙烯,由此将总压力保持在3MPaG,于150℃进行5分钟聚合。通过向体系内添加少量的乙醇而使聚合停止后,吹扫未反应的乙烯、丙烯、氢。将所得到的聚合物溶液用0.2mol/L的盐酸1000ml清洗3次,接着用蒸馏水1000ml清洗3次,用硫酸镁进行干燥后,在减压下将溶剂蒸馏除去。将所得到的聚合物在80℃的减压下干燥一夜,得到乙烯·丙烯共聚物52.2g。进一步对该乙烯·丙烯共聚物实施加氢操作。

[0316] 通过以上的操作得到表1中记载的乙烯·丙烯共聚物(A-3)。将所得到的乙烯·丙烯共聚物(A-3)的分析结果示于表1。

[0317] 此外,在实施例中使用了通过与日本特公平2-1163号公报、日本特公平2-7998号公报中的记载同样地操作并使用包含钒化合物和有机铝化合物的钒系催化剂的方法得到的乙烯·丙烯共聚物(A-2)、(A-4)、(A-5)。将所使用的乙烯·丙烯共聚物(A-2)、(A-4)、(A-5)的分析结果示于表1。

[0318] <制造例1>

[0319] 将95.5重量%的乙烯·丙烯共聚物(A-1)、4.5重量%的乙烯·丙烯共聚物(A-3)混合,由此得到乙烯·丙烯共聚物(A-6)。将所得到的乙烯·丙烯共聚物(A-6)的分析结果示于表1。

[0320] <制造例2>

[0321] 将94.3重量%的乙烯·丙烯共聚物(A-2)、5.7重量%的乙烯·丙烯共聚物(A-4)混合,由此得到乙烯·丙烯共聚物(A-7)。将所得到的乙烯·丙烯共聚物(A-7)的分析结果示于表1。

[0322] <制造例3>

[0323] 将91.4重量%的乙烯·丙烯共聚物(A-2)、4.3重量%的乙烯·丙烯共聚物(A-4)、4.3重量%的乙烯·丙烯共聚物(A-5)混合,由此得到乙烯·丙烯共聚物(A-8)。将所得到的乙烯·丙烯共聚物(A-8)的分析结果示于表1。

[0324] [表1]

	乙烯·丙烯共聚物	乙烯含量	100°C 运动 粘度	Mw	Mw/Mn	B值	不饱和 键量	熔点
	编号	摩尔%	mm ² /s				个/1000C	°C
聚合例1	A-1	48	151	5,170	1.7	1.2	<0.1	n. d.
聚合例4	A-2	48.5	148	5,050	1.7	1.2	<0.1	n. d.
[0325] 聚合例2	A-3	53.2	588	8,490	1.8	1.2	<0.1	n. d.
聚合例5	A-4	53.1	603	8,530	1.8	1.2	<0.1	n. d.
聚合例3	A-5	48	100	4,520	1.6	1.2	<0.1	n. d.
制造例1	A-6	48.2	171	5,320	1.7	1.2	<0.1	n. d.
制造例2	A-7	48.8	168	5,250	1.7	1.2	<0.1	n. d.
制造例3	A-8	48.2	161	5,210	1.7	1.2	<0.1	n. d.

[0326] [乙烯· α -烯炔共聚物酸改性物(B)的制造]

[0327] 使用前述表1中所示的乙烯·丙烯共聚物(A-6)~(A-8),利用接枝成分进行了接枝改性。

[0328] <烯炔聚合物组合物制造的基本操作>

[0329] 向安装有氮吹入管、水冷式冷凝器、温度计、和马来酸酐供给装置、以及自由基发生剂供给装置的带搅拌机的反应装置中,投入上述乙烯·丙烯共聚物(A-6)~(A-8)中的任一者,升温,然后于120°C将氮导入反应装置中,吹扫体系内的氧后,将体系内保温于160°C。然后,在规定的时、规定速度、规定的搅拌速度下向反应装置中供给马来酸酐和光特级(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制,约70°C:液态)及二叔丁基过氧化物perbutyl D(日本油脂株式会社制),供给结束后,进一步将反应装置内于160°C保持1小时,继续搅拌。接下来,进一步将反应装置内升温至175°C,将体系内脱压后,在减压、氮气流条件下除去不需要的成分(未反应的马来酸酐及二叔丁基过氧化物的分解物等)。

[0330] <改性例1~10>

[0331] 按照前述烯炔聚合物组合物制造的基本操作,在表2中公开的各种制造条件下进行乙烯·丙烯酸改性物(B-1)~(B-10)的制造。将其结果示于表2。

[0332] <制造例4>

[0333] 将95质量%的前述乙烯·丙烯共聚物酸改性物(B-7)与5质量%的前述乙烯·丙烯共聚物(A-6)均匀地混合,得到乙烯·丙烯共聚物酸改性物(B-11)。将所得到的前述乙烯·丙烯共聚物酸改性物(B-1)的分析结果示于表3。

[0334] <制造例5>

[0335] 将95质量%的前述乙烯·丙烯共聚物酸改性物(B-7)与5质量%的前述乙烯·丙烯共聚物(A-3)均匀地混合,得到乙烯·丙烯共聚物酸改性物(B-12)。将所得到的前述乙烯·丙烯共聚物酸改性物(B-12)的分析结果示于表3。

[0336] <制造例6>

[0337] 将80质量%的前述乙烯·丙烯共聚物酸改性物(B-10)与20质量%的前述乙烯·丙烯共聚物(A-6)均匀地混合,得到乙烯·丙烯共聚物酸改性物(B-13)。将所得到的前述乙烯·丙烯共聚物酸改性物(B-13)的分析结果示于表3。

[0338] [表2]

[0339]

改性例	乙炔·丙烯共聚物 酸改性物		制造条件						乙炔·丙烯共聚物改性物的分析结果					
	编号	配合量	乙炔·丙烯共聚物 配合量	马来酸酐 配合量	二叔丁基过氧化物 配合量	添加时间 h	搅拌速度 rpm	酸值 mgKOH/g	表现粘度 (150°C) cPs	Mw	Mw/Mn	未反应分子的重量 分率	未反应分子 中的高分子 量成分 比例	
改性例1	B-1	280g	16g	3g	3g	1	450	53	83	5,410	1.8	59	19.8	
改性例2	B-2	280g	16g	3g	3g	5	450	59	70	5,760	1.9	46	15.8	
改性例3	B-3	280g	16g	3g	3g	1.5	300	57	75	5,410	1.8	58	18.9	
改性例4	B-4	280g	16g	3g	3g	5	300	57	70	5,820	1.9	49	16.5	
改性例5	B-5	2805kg	163kg	33kg	33kg	2.5	60	58	74	5,630	1.8	54	18.5	
改性例6	B-6	2805kg	163kg	33kg	33kg	3.5	60	59	75	5,650	1.8	51	17.8	
改性例7	B-7	2805kg	163kg	33kg	33kg	5	60	59	67	5,610	1.9	45	15.7	
改性例8	B-8	1870g	108g	22g	22g	2.5	300	58	81	5,910	1.9	51	18.2	
改性例9	B-9	550g	42g	8g	8g	3	800	53	74	5,060	1.7	67	19.8	
改性例10	B-10	1831g	140g	28g	28g	3	300	76	105	6,040	2.0	44	-	

[0340]

[表3]

[0341]	乙烯·丙烯共聚物酸改性物	乙烯·丙烯共聚物酸改性物(B)的品质					
		酸值	表观粘度 (150°C)	Mw	Mw/Mn	未反应分子的重量分率	未反应分子中的高分子量成分的比例
	编号	mgKOH/g	cPs	-	-	%	%
制造例4	B-11	57	69	5,580	1.9	48	17.1
制造例5	B-12	57	73	5,730	1.9	48	20.3
制造例6	B-13	60	84	5,810	1.9	55	21.1

[0342] <水分散体组合物>

[0343] [实施例1]

[0344] 取41.6g乙烯·丙烯共聚物酸改性物(B-1)、10.4g聚氧乙烯烷基醚EMULGEN 1108(花王株式会社制)至500mL的带搅拌器的圆底烧瓶中,一边以50rpm的搅拌速度进行搅拌,一边升温至96°C。接下来,加入将吗啉鹿1级(关东化学株式会社制)7.5g、纯水10.0g混合而成的溶液,使搅拌速度为250rpm,进行30分钟反应。接着,投入97°C的热水134g,使搅拌速度为500rpm,搅拌60分钟后,在250rpm的搅拌速度下放置冷却30分钟,由此得到水分散体组合物。对于所得到的水分散体组合物,按照以下的方法,对稳定性、粘度、平均粒径进行评价。将所得到的水分散体组合物的分析结果示于表4。

[0345] [实施例2~10]

[0346] 从实施例1将使用的乙烯·丙烯共聚物酸改性物变更为表4所示的内容,除此以外,利用与实施例1同样的方法得到水分散体组合物。将所得到的水分散体组合物的分析结果示于表4。

[0347] [比较例1、2]

[0348] 从实施例1将使用的乙烯·丙烯共聚物酸改性物变更为表4所示的内容,除此以外,利用与实施例1同样的方法得到水分散体组合物。对所得到的水分散体组合物的稳定性进行了评价,结果发生分离,因此无法测定粘度及平均粒径。

[0349] (水分散体组合物的稳定性)

[0350] 对于水分散体组合物的稳定性而言,向长120mm、直径40mm的透明的圆筒形玻璃容器中装入水分散体组合物,通过目视来观察于23°C静置15小时后的分离的有无,并进行评价。将玻璃容器中的水分散体组合物的混浊状态均匀的情况评价为无分离,将沿高度方向观察到混浊状态存在差异的情况评价为有分离。

[0351] (水分散体组合物的粘度)

[0352] 对于水分散体组合物的粘度而言,使用B型粘度计TVB-10M(东机产业株式会社制),测定23°C时的粘度。在测定中,直接使用对水分散体组合物的稳定性进行了评价的试样。

[0353] (水分散体组合物的平均粒径)

[0354] 水分散体组合物的平均粒径使用Nanotracs WAVE2-EX150(MicrotracsBEL公司制)来测定。在测定中,从对水分散体组合物的稳定性进行了评价的试样中量取1g至聚丙烯制

的杯中,用纯水10g进行稀释并测定。根据所得到的测定结果,将总体积设为100%时的累积体积为50%时的粒子的直径为平均粒径。

[0355] [表4]

	乙烯·丙烯 共聚物酸改性物	水分散体组合物的分析结果		
		稳定性	粘度	平均粒径
	编号	—	mPa·s	nm
实施例1	B-1	无分离	18	98
实施例2	B-2	无分离	85	25
实施例3	B-3	无分离	21	62
实施例4	B-4	无分离	67	29
实施例5	B-5	无分离	35	41
实施例6	B-6	无分离	48	35
实施例7	B-7	无分离	113	25
实施例8	B-8	无分离	45	42
比较例1	B-9	有分离	—	—
实施例9	B-11	无分离	83	27
实施例10	B-12	有分离	—	—
比较例2	B-13	有分离	—	—

[0356] [0357] 对水分散体组合物的实施例1~10、与比较例1、2进行比较时可知,使用了未反应分子的重量分率低的乙烯·丙烯共聚物酸改性物的水分散体组合物的稳定性优异。另外可知,使用了未反应分子中的高分子量成分的比例少的乙烯·丙烯共聚物酸改性物的水分散体组合物的稳定性优异。另外,实施例1~10之中,使用了未反应分子的重量分率低、并且未反应分子中的高分子量成分的比例少的乙烯·丙烯共聚物酸改性物的水分散体组合物的平均粒径小,粘度高,因此水分散体组合物的稳定性更优异,并且,在涂布于基材时,密合性优异,不易发生液体悬垂等,可期待良好的基材涂覆性,故而是更理想的。

[0358] 产业上的可利用性

[0359] 本发明的水分散体组合物、该水分散体组合物的制造方法及乙烯· α -烯烃共聚物酸改性物提供稳定性优异、并且向基材的涂覆性优异的水分散体,因此,可以用于各种树脂

或橡胶状聚合物的改性剂、改性助剂、软化剂、凝胶改性剂、胶乳改性剂、其他水溶性树脂改性剂、乳液聚合助剂等乳化助剂、润滑油添加剂、粘合粘接剂、分散剂、分散助剂、印刷油墨、印刷糊剂、喷漆、油墨、面向食品包装材料的涂布剂、面向地板材料的涂布剂、面向鞋的涂布剂、面向汽车的涂布剂、其他水性涂料、制纸·纺丝·织物的修饰剂、切削油、拉拔油等金属加工油、模铸用脱模剂等各种脱模剂、以热封剂、化妆品为例的各种改性剂、改性助剂、油墨、涂料、涂覆材料、粘接剂等。其中,尤其是从稳定性优异、而且向基材的涂覆性优异的方面考虑,可以特别合适地用于热封剂。