

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 24 年 7 月 5 日 (2012.7.5)

【公表番号】特表 2012-508305 (P2012-508305A)

【公表日】平成 24 年 4 月 5 日 (2012.4.5)

【年通号数】公開・登録公報 2012-014

【出願番号】特願 2011-535782 (P2011-535782)

【国際特許分類】

C 08 C 19/25 (2006.01)

【 F I 】

C 08 C 19/25

【手続補正書】

【提出日】平成 24 年 5 月 15 日 (2012.5.15)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

本発明は、(a) 共役ジエンおよび芳香族 - オレフィンを、重合した状態で含む変性インターポリマー、または (b) 共役ジエンを、重合した状態で含む変性ポリマーから選択されるポリマーを製造する方法を提供し、該方法は、

少なくとも 1 つの重合反応器の中で、少なくとも 1 種の溶媒が存在する状態で、少なくとも 1 種の共役ジエンモノマーを含むモノマーを重合し、ポリマーを形成する工程、

所望により、少なくとも 1 種のカップリング剤を使用して、ポリマー鎖の一部をカップリングする工程、

少なくとも 1 つの反応器の中で、少なくとも 1 種の溶媒が存在する状態で、少なくとも 1 種の変性剤でポリマーを変性し、変性ポリマー溶液を形成する工程、

所望により、変性ポリマー溶液を少なくとも 1 種のプロトン供与化合物と接触させる工程、

変性ポリマー溶液を水と接触させる工程、

少なくとも 1 種の溶媒を取り出す工程、

取り出した溶媒を、シラノールと反応するおよび / またはシラノールを吸着する少なくとも 1 種の物質と接触させ、精製した溶媒を形成する工程、

精製した溶媒を、少なくとも 1 つの重合反応器にまたは貯蔵容器に再循環させる工程を少なくとも含む。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

上述のとおり、本発明は、(a) 共役ジエンおよび芳香族 - オレフィンを、重合した状態で含む変性インターポリマー、または (b) 共役ジエンを、重合した状態で含む変性ポリマーから選択されるポリマーを製造する方法を提供し、該方法は少なくとも次の工程を含む。

少なくとも 1 つの重合反応器の中で、少なくとも 1 種の溶媒が存在する状態で、少なくとも 1 種の共役ジエンモノマーを含むモノマーを重合し、ポリマーを形成する工程、

所望により、少なくとも１種のカップリング剤を使用して、ポリマー鎖の一部（a fraction of the polymer chains）をカップリングする工程、

少なくとも１つの反応器の中で、少なくとも１種の溶媒が存在する状態で、少なくとも１種の変性剤でポリマーを変性し、変性ポリマー溶液を形成する工程、

所望により、変性ポリマー溶液を少なくとも１種のプロトン供与化合物と接触させる工程、

変性ポリマー溶液を水と接触させる工程、

少なくとも１種の溶媒を取り出す工程、

取り出した溶媒を、シラノールと反応するおよび／またはシラノールを吸着する少なくとも１種の物質と接触させ、精製した溶媒を形成する工程、

精製した溶媒を、少なくとも１つの重合反応器にまたは貯蔵容器に再循環させる工程。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００６６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００６６】

１つの実施態様において、少なくとも１種の溶媒は、直列につながれた少なくとも２つのカラム（前記物質を含む。）の中を通される。さらなる実施態様において、シラノールと反応するおよび／またはシラノールを吸着するカラムの容量が監視される。１つの実施態様において、カラムの容量は、カラムを通り抜けた後の溶媒の中のシラノールの濃度のガスクロマトグラフィーによって監視される。シラノールの検出できるまたは増加する値は、カラムが重合溶媒からシラノールを除去するのに効果がないことを示す（たとえば、特定量のシラノール（例えば１ppm以上）が溶媒中に検出されたとき、カラムは効果がない）。１つの実施態様において、いったんカラムが使い尽くされた（容量がいっぱいになった）ならば、前記少なくとも１種の溶媒の流れはこのカラムを迂回し、別のカラムの中に流入する。さらなる実施態様において、使い尽くされたカラムは再生されるかまたは新しい物質と交換され、そして、前記少なくとも１種の溶媒の流れは再びこのカラムの中に流入するように流路が変更される。

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１２７

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１２７】

さらに、溶媒精製のために、活性アルミナは有機溶媒から水を除去するために使用することができる。そのような水はアルミナの空の空洞の中に吸着される。活性アルミナは、例えば活性化温度および活性化時間のような、活性化条件に依存して、異なる量の水を含むことができる。含水量は０．５～２０％の範囲内で変動し得る。アルミナ中の水濃度に依存して、アルミナ活性は異なり、それはブロックマン（Brockmann）活性とも呼ばれる
[例えば、シグマ・オールドリッチ社（Sigma-Aldrich）ホームページ：http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich/Tech_Bulletins/AL_143/Activated_Alumina.html参照]

。

【手続補正５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１３３

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１３３】

したがって、２つの機構が、無極性溶媒の中に存在するシラノール化合物の効率的な除

去につながる。

A) シラノール Si-OH 基とアルミナ表面にある Al-OH 基との縮合による共有結合形成、および

B) 活性アルミナの空の空洞の中へのシラノール分子の吸着。

機構 A) および B) の両方が、異なる型のシラノールを効率的に除去するために必要とされる。機構 A) の寄与は、たとえばシラノールに結合したアルキル基の分子量が大きくなることによって、シラノールの非極性が増加するにつれて増加することは、当然に予想されることである。長鎖のシラノールも短鎖のシラノールもアルミナ表面にある Al-OH 基と反応するが、アルミナの空洞の中に極性がより小さい極性基を吸着する傾向は減少する。さらに、シラノール吸着の度合は、アルミナ空洞の大きさに依存する。空洞が大きすぎる場合は、機構 A) はなおも起こるが、極性基相互作用に基づいて、空洞の中にシラノール分子を保持する傾向は低くなる。したがって、溶媒からの効率的なシラノール除去のためには、空洞の大きさもまた不可欠である。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0135】

シラノール除去の機構 A (安定な結合形成) の重要な役割は、シロキサンを用いた比較実験において実証される。典型的なヘキサメチルジシロキサンはアルミナと接触されるが、無極性溶媒中のシロキサン濃度の減少は測定されることができない。機構 A によるまたは機構 A に類似の機構によるアルミナ表面上の共有結合形成の下で反応するのに反応性基は利用することができない。さらに、シロキサンの中にある極性の Si-O-Si 結合は、アルミナの空洞の中に分子を吸着する (機構 B) のに十分極性ではないことが分かった。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0143

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0143】

1つの実施態様において、アルミナ含有カラムは、少なくとも部分的にアルミナを活性化し再生するために、不活性条件下で、100 ~ 500 の温度に加熱されることができる。活性化の手順は、例えば水、アルコールおよびシラノールのような、吸着された化合物のほとんどをアルミナから除去する。溶媒の中に存在するシラノールの種類によっては、シラノールに接触したアルミナは、もとの容量が得られない場合がある。減少した容量は、利用可能なアルミナ表面の Al-OH 基の減少で説明することができる。溶媒から除去される必要のあるシラノール化合物の構造が、効率的なシラノール除去プロセスのために必要とされるアルミナの種類を決定する。主に機構 A によって機能するシラノール除去機構の場合には、アルミナは、一定の高いシラノール除去性能を維持するために、より頻繁に新しいアルミナと取り替える必要がある。例えば、交代で 사용할ことができる並列の2つ以上のアルミナカラムがあるときは、技術的プロセスは、アルミナ交換のために中断されたり止められたりしない。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0247

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0247】

塩基性、酸性または中性のアルミナを使用してシラノール 3 を除去した結果は、シラノールの吸着に大きな違いがないことを示す。異なるアルミナ等級は、水の中で異なる pH 値を与えた。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 共役ジエンおよび芳香族 - オレフィンを、重合した状態で含む変性インターポリマー、または (b) 共役ジエンを、重合した状態で含む変性ポリマーから選択されるポリマーを調製する方法であって、該方法は、
少なくとも 1 つの重合反応器の中で、少なくとも 1 種の溶媒が存在する状態で、少なくとも 1 種の共役ジエンモノマーを含むモノマーを重合し、ポリマーを形成する工程、
所望により、少なくとも 1 種のカップリング剤を使用して、ポリマー鎖の一部をカップリングする工程、
少なくとも 1 つの反応器の中で、少なくとも 1 種の溶媒が存在する状態で、少なくとも 1 種の変性剤でポリマーを変性し、変性ポリマー溶液を形成する工程、
所望により、変性ポリマー溶液を少なくとも 1 種のプロトン供与化合物と接触させる工程、
変性ポリマー溶液を水と接触させる工程、
少なくとも 1 種の溶媒を取り出す工程、
取り出した溶媒を、シラノールと反応するおよび / またはシラノールを吸着する少なくとも 1 種の物質と接触させ、精製した溶媒を形成する工程、
精製した溶媒を、少なくとも 1 つの重合反応器にまたは貯蔵容器に再循環させる工程を少なくとも含む方法。

【請求項 2】

少なくとも 1 種の溶媒がシクロヘキサンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

少なくとも 1 種の溶媒がさらにアルカンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

ポリマーが、共役ジエンおよび芳香族 - オレフィンを、重合した状態で含む変性されたインターポリマーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

重合が連続回分式重合または連続式重合によって起こる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記物質がアルミナ、シリカおよび / またはアルミノケイ酸塩を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

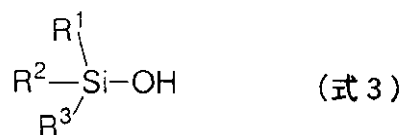
【請求項 7】

前記の少なくとも 1 種の物質がカラムの中に含まれている、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

シラノールが式 3

【化 1】



(式中、

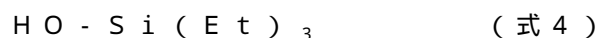
Si はケイ素であり、O は酸素であり、H は水素であり、

R¹、R²およびR³は、同じか異なり、各々独立に、1～80個の非水素原子を有するヒドロカルビル基であり、そして、ヒドロカルビル基は、各々独立に、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、また、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C₁ - C₄)アルキル、(C₁ - C₄)アルコキシ、(C₆ - C₁₆)アリール、(C₇ - C₁₆)アラルキルまたはそれらの組合わせで置換されていてもよい。)

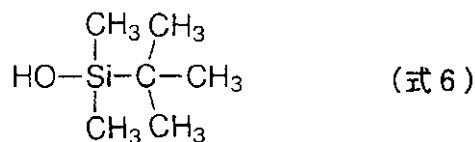
の化合物から選択される、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

シラノールが、

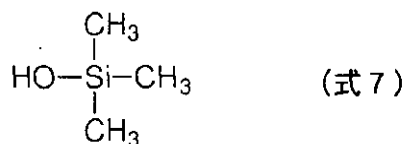


【化 2】



または

【化 3】



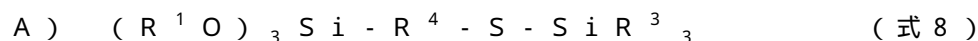
の化合物の 1 種以上から選択される、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

変性ポリマーが変性ブタジエン - スチレンコポリマーまたは変性ポリブタジエンから選択される、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

変性剤が次の A)～E) の 1 種以上から選択される、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の方法。

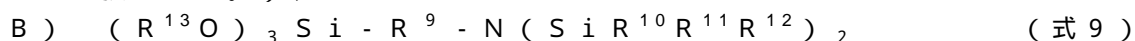


(式中、

Si はケイ素であり、S は硫黄であり、O は酸素であり、N は窒素であり、

R^4 は、 $(C_7 - C_{100})$ アラルキル、 $(C_6 - C_{100})$ アリール、 $(C_1 - C_{100})$ アルキルまたは $(C_2 - C_{100})$ ジアルキルエーテル (アルキル - O - アルキル) から選択される基であり、そして各基は $(C_1 - C_4)$ アルキル、 $(C_1 - C_4)$ アルコキシ、 $(C_6 - C_{16})$ アリール、 $(C_7 - C_{16})$ アラルキル、アミン、チオアルキルまたはそれらの組合わせの少なくとも 1 つで置換されていてよく、そしてアルキルは各々直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

R^1 および R^3 は、同じか異なり、そして各々独立に、水素 (H)、 $(C_1 - C_{16})$ アルキル、 $(C_6 - C_{16})$ アリール、 $(C_7 - C_{16})$ アラルキルまたは $(C_3 - C_{30})$ トリ (ヒドロカルビル) シリルから選択され、そしてヒドロカルビル基は各々独立に $(C_1 - C_{16})$ アルキル、 $(C_6 - C_{16})$ アリールまたは $(C_7 - C_{16})$ アラルキルから選択される。)、

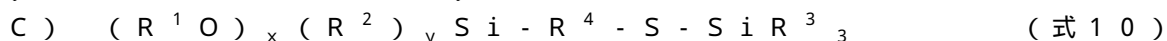


(式中、

Si はケイ素であり、S は硫黄であり、O は酸素であり、N は窒素であり、

R^9 は、 $(C_7 - C_{100})$ アラルキル、 $(C_6 - C_{100})$ アリール、 $(C_1 - C_{100})$ アルキルまたは $(C_2 - C_{100})$ ジアルキルエーテル (アルキル - O - アルキル) から選択される基であり、そして各基は $(C_1 - C_4)$ アルキル、 $(C_1 - C_4)$ アルコキシ、 $(C_6 - C_{16})$ アリール、 $(C_7 - C_{16})$ アラルキル、アミン、チオアルキルまたはそれらの組合わせの少なくとも 1 つで置換されていてよく、そしてアルキルは各々直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同じか異なり、そして各々独立に、水素 (H)、 $(C_1 - C_{16})$ アルキル、 $(C_6 - C_{16})$ アリール、 $(C_7 - C_{16})$ アラルキルまたは $(C_3 - C_{30})$ トリ (ヒドロカルビル) シリルから選択され、そしてヒドロカルビル基は各々独立に $(C_1 - C_{16})$ アルキル、 $(C_6 - C_{16})$ アリールまたは $(C_7 - C_{16})$ アラルキルから選択される。)、



(式中、

Si はケイ素であり、S は硫黄であり、O は酸素であり、N は窒素であり、

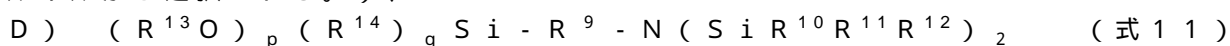
x は 1 および 2 から選択される整数であり、

y は 1 および 2 から選択される整数であり、

$x + y = 3$ であり、

R^4 は $(C_7 - C_{100})$ アラルキル、 $(C_6 - C_{100})$ アリール、 $(C_1 - C_{100})$ アルキルまたは $(C_2 - C_{100})$ ジアルキルエーテル (アルキル - O - アルキル) から選択される基であり、そして各基は $(C_1 - C_4)$ アルキル、 $(C_1 - C_4)$ アルコキシ、 $(C_6 - C_{16})$ アリール、 $(C_7 - C_{16})$ アラルキル、アミン、チオアルキルまたはそれらの組合わせの少なくとも 1 つで置換されていてよく、そしてアルキルは各々直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

R^1 、 R^2 および R^3 は、同じか異なり、そして各々独立に、水素 (H)、 $(C_1 - C_{16})$ アルキル、 $(C_6 - C_{16})$ アリール、 $(C_7 - C_{16})$ アラルキルまたは $(C_3 - C_{30})$ トリ (ヒドロカルビル) シリルから選択され、そしてヒドロカルビル基は各々独立に $(C_1 - C_{16})$ アルキル、 $(C_6 - C_{16})$ アリールまたは $(C_7 - C_{16})$ アラルキルから選択される。)、



(式中、

Si はケイ素であり、S は硫黄であり、O は酸素であり、N は窒素であり、

p は 1 および 2 から選択される整数であり、

q は 1 および 2 から選択される整数であり、

$p + q = 3$ であり、

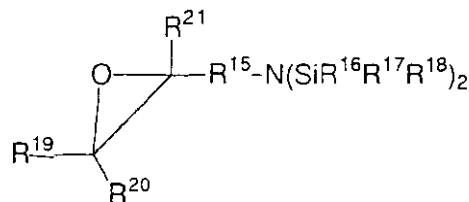
R^9 は、 $(C_7 - C_{100})$ アラルキル、 $(C_6 - C_{100})$ アリール、 $(C_1 - C_{100})$ アルキルまたは $(C_2 - C_{100})$ ジアルキルエーテル (アルキル - O - アルキル) から選択される基であり、そして各基は $(C_1 - C_4)$ アルキル、 $(C_1 - C_4)$ アルコキシ、 $(C_6 - C_{16})$ アリール、 $(C_7 - C_{16})$ アラルキル、アミン、チオアルキルまたはそれらの組合わせの少なくとも 1 つで置換されていてよく、そしてアルキルは各々直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

0 0) アルキルまたは (C₂ - C₁₀₀) ジアルキルエーテル (アルキル - O - アルキル) から選択される基であり、そして各基は、(C₁ - C₄) アルキル、(C₁ - C₄) アルコキシ、(C₆ - C₁₆) アリール、(C₇ - C₁₆) アラルキル、アミン、チオアルキルまたはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてよく、そしてアルキルは各々直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C₁ - C₁₆) アルキル、(C₆ - C₁₆) アリール、(C₇ - C₁₆) アラルキルまたは(C₃ - C₃₀) トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、そしてヒドロカルビル基は各々独立に(C₁ - C₁₆) アルキル、(C₆ - C₁₆) アリールまたは(C₇ - C₁₆) アラルキルから選択される。)、

【化4】

E)



(式12)

(式中、

Siはケイ素であり、Sは硫黄であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、

R¹⁵は、(C₇ - C₁₀₀) アラルキル、(C₆ - C₁₀₀) アリール、(C₁ - C₁₀₀) アルキルまたは(C₂ - C₁₀₀) ジアルキルエーテル (アルキル - O - アルキル) から選択される基であり、そして各基は、(C₁ - C₄) アルキル、(C₁ - C₄) アルコキシ、(C₆ - C₁₆) アリール、(C₇ - C₁₆) アラルキル、アミン、チオアルキルまたはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてよく、そしてアルキルは各々直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰およびR²¹は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C₁ - C₁₆) アルキル、(C₆ - C₁₆) アリール、(C₇ - C₁₆) アラルキルまたは(C₃ - C₃₀) トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、そしてヒドロカルビル基は各々独立に(C₁ - C₁₆) アルキル、(C₆ - C₁₆) アリール、(C₇ - C₁₆) アラルキルまたはそれらの組合わせから選択される。)

【請求項12】

少なくとも1種の溶媒が直列につながれた少なくとも2つのカラムの中を通される、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

一旦、カラムが使い尽くされた(容量が一杯になった)ならば、少なくとも1種の溶媒の流れはこのカラムを迂回し、別のカラムの中に流れる、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

使い尽くされたカラムは再生されるかまたは新しい物質と交換され、そして少なくとも1種の溶媒の流れは流路を変更され、再びこのカラムの中に流れる、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

少なくとも1種の溶媒が毎時50～70 m³の流量で循環使用される、請求項1～14のいずれか1項に記載の方法。