

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4982006号
(P4982006)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 4/618 (2006.01) CO8F 4/618
CO8F 4/06 (2006.01) CO8F 4/06
CO8F 36/04 (2006.01) CO8F 36/04

請求項の数 5 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-348831 (P2000-348831)	(73) 特許権者	599093568
(22) 出願日	平成12年10月11日(2000.10.11)		ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン
(65) 公開番号	特開2002-30107 (P2002-30107A)		フランス エフ-63000 クレルモン
(43) 公開日	平成14年1月31日(2002.1.31)		フェラン リュー プレッシュ 23
審査請求日	平成19年10月11日(2007.10.11)	(73) 特許権者	508032479
(31) 優先権主張番号	9912744		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニ-
(32) 優先日	平成11年10月11日(1999.10.11)		ク ソシエテ アノニム
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		スイス ツェーハー1763 グランジュ
			パコ ルート ルイ プレイウ 10
		(74) 代理人	100059959
			弁理士 中村 稔
		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエンの重合に利用可能な固体支持触媒、その製造方法及びこの触媒を使用する共役ジエンの重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

共役ジエンの重合に使用可能な固体支持触媒であって、

A) 式： $M(Ar)(AlX_4)_3$ (式中、Mは、メンデレーエフの元素周期律表の57~71の原子番号を有する金属の中から選ばれた希土類金属であり、Arは、芳香族炭化水素溶媒であり、Alは、アルミニウムであり、Xは、ハロゲン原子である)で表されるコンプレックスと、

B) 少なくとも一種の無機金属酸化物化合物を含む固体支持体、との反応生成物を含む事を特徴とする触媒。

【請求項2】

前記固体支持体がシリカを含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

前記支持体が、前記無機金属酸化物化合物と、式： MX_n (式中、nは、3~5の範囲の整数であり、Xは、フッ素、塩素、臭素及び沃素からなる群より選択されるハロゲン原子を表し、Mは、Zが5、13、22、26、40、50、51、72であるか)、または57~71の範囲である原子番号Zの金属である)のルイス酸との反応生成物を含む、請求項1又は2に記載の触媒。

【請求項4】

請求項1~3の何れか一項で定義された固体支持触媒を製造する方法であって、前記方法が、

- 1) 第一段階で、前記固体支持体を調製し、
- 2) 第二段階で、前記溶媒 A r 中で、式： $M X_3$ で表される希土類金属 M のハライドと、式： $Al X_3$ で表される同じアルミニウムハライドとの反応による式： $M(Ar)(Al X_4)_3$ の前記コンプレックスを調製し、
- 3) 第三段階で、前記コンプレックスと前記固体支持体とを反応させて前記触媒を得る、事を特徴とする方法。

【請求項 5】

固体支持触媒を使用する、不活性炭化水素溶媒中での共役ジエンの重合方法であって、該固体支持触媒として、請求項 4 で定義された方法によって調製された触媒の使用及び、この触媒へ、トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムハイドライドから選択される活性体化合物の添加を含む事を特徴とする方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、共役ジエンの重合に使用可能な固体支持触媒、前記触媒の製造方法及び前記触媒を使用して共役ジエンを重合する方法に関する。本発明は、例えば、固体のシリカベースの支持体を含む触媒に適用する。

【従来の技術】

当業者は、共役ジエンを重合する為の触媒を製造する為希土類を使用することを良く熟知している。得られた触媒の十分な活性の為の基本的条件は、希土類が重合溶媒中に十分に良く分散される点にある。

20

EPA - 856530 は、固体支持触媒の調製の為に、有機希土類誘導体の使用を開示している。これらの有機誘導体は、炭化水素重合溶媒に可溶であることが知られており、従って、溶媒中において相当する希土類の良好な分散を用意することは公知である。

【発明が解決しようとする課題】

前記特許に記載された触媒は、固体シリカベース無機支持体を、溶媒中で、一方において、アルキルアルミニウムクロライドと、次いで、ネオジムカルボキシレートのような有機希土類誘導体を含む溶液と反応させ、他方において、アルキルアルミニウム又はアルキルアルミニウムハイドライドからなる助触媒と反応させることによって調製される。

この触媒の一つの大きな欠点は、前記触媒の調製の目的の為に、この有機希土類誘導体を予め合成して置く必要のあることである。

30

【0002】

EPA - 637589 は、共役ジエンを重合するのに使用可能な、均質な、即ち、支持されていない希土類ハライドをベースとした触媒を開示している。これらの触媒は、式： $M(Ar)(Al X_3 R)_3$ であり、1.5当量のトリアルキルアルミニウムと式： $M(Ar)(Al X_4)_3$ のコンプレックスとを正確に反応させて調製される（これらの式において、M は、ネオジムの様な希土類であり、Ar は、トルエンの様な芳香族炭化水素溶媒であり、Al はアルミニウムであり、X はハロゲンである）。

式： $M(Ar)(Al X_4)_3$ のコンプレックスを調製する方法の詳細については、H. Liang, Q. Shen, J. Guan and Y. Lin の論文 (Journal of organometallic chemistry, 474 (1994), pp. 113-116) を参照しても良い。

40

この均質な触媒の一つの大きな欠点は、その活性が、アルミニウム：希土類に極端に依存する点である。

この様に、トリアルキルアルミニウムの大過剰の存在においては、上記の式： $M(Ar)(Al X_3 R)_3$ の均質触媒は得られないが、式： $M(Ar)(Al X_4)_3$ の前記コンプレックスは、解離して、式： $M X_3$ の希土類トリハライドを形成することが観察される (New J. Chem. (1995)19, pp. 713-722参照)。

EPA - 637589 の実施例によれば、Jing-Yu, Tian He-Qin, Shen Qi and Hong-Ze の論文 (Chinese Science Bulletin, Vol. 37, no. 7, pp. 566-570 (1992)) は、イソプレンを重合する為の均質触媒を開示している。この支持されていない触媒は、式： $Nd(C_6$

50

H₆) (AlCl₄)₃のコンプレックスと、トリアルキルアルミニウムとを反応させて得られる(ここで、Ndはネオジムであり、C₆H₆はベンゼンである)。

【0003】

この触媒は、イソプレンの重合反応中において十分な触媒活性を有する触媒を得る為に、30又は40と言った高い値を達成しても良いアルミニウム：ネオジム比を使用することの可能性によって、EPA-637589に開示の触媒とは異なる。

然しながら、この均質触媒の一つの大きな欠点は、得られたポリイソプレンの減少した粘度値及びシス-1,4結合の水準の点にある。

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、これらの欠点を解決する点にある。

この目的の為に、共役ジエンの重合に使用可能な本発明の固体支持触媒は、
A) 式： $M(Ar)(AlX_4)_3$ (式中、Mは、メンデレーエフの元素周期律表の57～71の原子番号を有する金属の中から選ばれた希土類金属であり、Arは、芳香族炭化水素溶媒であり、Alは、アルミニウムであり、Xは、フッ素、塩素、臭素又は沃素であっても良いハロゲン原子である)で表されるコンプレックスと、

B) 少なくとも一種の無機金属酸化物化合物を含む固体支持体、との反応生成物を含む。

【0004】

又、この固体支持体は、これらの多孔性無機化合物の混合物を含んでも良い。

使用される無機金属酸化物化合物は、実質的に200～360 m²/gの比表面積を有するシリカが好ましい。

この固体支持体は、脱水素化と、続いて、ある場合には、無機金属酸化物化合物の真空下での加熱処理による脱ヒドロキシル化だけで得ても良い。この任意の加熱処理の温度は、実質的に100～1000であり、好ましくは300～800である。

固体支持体は、この方法で処理された金属酸化物化合物と、式： MX_n (ここで、nは、3～5の範囲の整数であり、Xは、フッ素、塩素、臭素又は沃素であっても良いハロゲン原子を表し、Mは、次の二つの条件：

Z { 5 ; 13 ; 22 ; 26 ; 40 ; 50 ; 51 ; 72 }、及び

57～71の範囲のZ、

の何れかを満足させる原子番号Zの金属である)のルイス酸とを順次に反応させて得るのが好ましい。

尚更に好ましくは、Mは、硼素、チタン、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、錫、ハフニウム及びアンチモンから選ばれる。

前記ルイス酸との反応は、二つの方法の内、使用可能な何れかの方法によって行っても良い。

第一の方法によれば、この反応は、酸が液体状態にあれば、純粋なルイス酸で、或いは、酸が液体状態になければ、不活性炭化水素溶媒に溶解したルイス酸で行われる。この不活性溶媒は、脂肪族又は芳香族であっても良く、好ましくはトルエンを含む。

【0005】

使用されるルイス酸の状態がいずれの場合であっても、反応は、20～100の温度で、使用されるルイス酸及び無機金属酸化物化合物によって、2～3分～数時間の間で変化しても良い期間で行われる。

上記反応によって変性された固体支持体は、次いで、洗浄され、この方法で変性され洗浄されたこの支持体は、任意に、真空中で乾燥される。

ルイス酸が固体状態にある場合に特に適する第二の方法によれば、前記反応は、前記ルイス酸の過剰で、次いで、この化合物を大気圧下で昇華させて行われる。

第二段階では、式： $M(Ar)(AlX_4)_3$ のコンプレックスが、予備形成方法で調製される。

このコンプレックスは、前記溶媒Ar中で、式： MX_3 で表される前記希土類金属Mのハライドと、式： AlX_3 で表されるアルミニウムハライドとの反応によって得られる(こ

10

20

30

40

50

ここで、Xは、前と同じのハロゲン原子を表す)。

前記溶媒Arとしては、ベンゼン及びトルエンが好ましく適するものである。好ましくは、前記希土類金属Mはネオジムであり、相当するハライドは三塩化ネオジムである。

アルミニウムハライド AlX_3 と希土類金属ハライド MX_3 との間の反応は、 $AlX_3 : MX_3$ のモル比が3以上である様な方法で行われる。この比は、4~7の間が有利である。

この反応は、更に好ましくは、50 ~ 100、好ましくは80 近辺の温度で、2~3分~数時間、好ましくは3時間近くで行われる。

この反応は、 $AlX_3 : MX_3$ のモル比が3より大きい場合には、前記 $M(Ar)(AlX_4)_3$ コンプレックスと任意に遊離のアルミニウムハライドを含む溶液を与える。

【0006】

第三段階では、式： $M(Ar)(AlX_4)_3$ のコンプレックスを含む溶液を、ルイス酸で変性された或いは変性されていない固体支持体と反応させて、本発明による触媒を得る。特に、この後の反応は、好ましくは90 以下の温度で、2~3分~数時間の間で変化しても良い期間で行われる。この期間は、使用されるコンプレックス及び支持体の関数であり、好ましくは、4時間未満である。

得られた生成物は、次いで、不活性炭化水素溶媒で洗浄して前記触媒を得る。

第二の例示的实施態様によれば、この触媒は以下の方法で調製される。

この第二の実施例を実施する方法によれば、脱水素化された、そして任意に脱ヒドロキシル化された少なくとも一種の無機金属酸化物化合物からなる固体支持体が、芳香族炭化水素溶媒Ar中で、式： AlX_3 のアルミニウムハライドからなるルイス酸の相当な過剰と反応させられる。

使用される反応体の定義に関しては第一の例示的实施態様の第二段階を参照しても良い(このルイス酸の金属Mの原子番号Zは、この第二の実施例に対しては13が選ばれる)。

固体支持体と前記アルミニウムハライドが、前記溶媒の懸濁液中で互いに反応したら、式： $M(Ar)(AlX_4)_3$ の前記コンプレックスのその場での形成を達成する為に、希土類ハライド MX_3 がそれらに添加される(ここで、Mは、メンデレーエフの元素周期律表の57~71の原子番号を有する金属から選ばれる希土類金属であり、Xは、前記アルミニウムハライド AlX_3 のそれと同じハロゲン原子である)。

このコンプレックスの形成反応は、広範囲に変化させても良い温度で、好ましくは90で行われる。前記固体支持体とアルミニウムハライド AlX_3 との間の反応の期間は、2~3分~数時間の間で変化しても良く、好ましくは、1時間30分である。

【0007】

前記コンプレックスと前記支持体の反応から生じる生成物は、次いで、不活性炭化水素溶媒で洗浄され、次いで、この固体生成物は真空下で乾燥される。

この固体生成物中に存在する過剰のアルミニウムハライドは、任意に、真空下で昇華される。

この第二の実施例を実施する第二の方法は、既に開示されている第一の方法とは、前記固体支持体が、前記芳香族炭化水素溶媒Ar中で、前記コンプレックス $M(Ar)(AlX_4)_3$ のその場での形成を達成する為に、相当過剰な前記アルミニウムハライド AlX_3 と前記希土類ハライド MX_3 と同時に反応させられる点で相違する。

第一の方法の様に、コンプレックスと固体支持体との間の反応から生じる生成物は、次いで、不活性炭化水素溶媒で洗浄され、次いで、この生成物は真空下で乾燥される。又、この反応は、アルミニウムハライド AlX_3 の昇華なし或いは昇華を伴って行われる。

第三の例示的实施態様によれば、触媒は以下の方法で調製される。

第一又は第二の実施態様(コンプレックスは、予め形成されるか、或いはその場での方法で調製される)によって得られる触媒は、式： AlX_nR_{3-n} (ここで、Alはアルミニウム原子であり、Xは、フッ素、塩素、臭素又は沃素であっても良いハロゲン原子であり、Rは、水素原子又は1~15個の炭素原子を有するアルキル基であり、nは、0~3の範囲であっても良い整数である)で表される化合物と反応させられる。

10

20

30

40

50

好ましい化合物 AlX_nR_{3-n} の例としては、一方においては、トリエチルアルミニウム及びトリスプロチルアルミニウム（この場合は、 n は 0 である）であり、他方、ジエチルアルミニウムクロライド（この場合は、 n は 1 である）が挙げられる。

【0008】

化合物 AlX_nR_{3-n} を伴うこの反応は、2～3分～数時間の範囲であっても良い期間で行われる。

この方法で変性された触媒は、次いで、不活性化炭化水素溶媒で洗浄され、次いで、変性され、洗浄された触媒は真空下で乾燥される。

上記コンプレックスを得る為の反応体として使用される化合物 AlX_nR_{3-n} の量と、使用される希土類金属の量との間のモル比は、1.5以上でなければならず、相当に変化しても良い。

10

共役ジエンの重合の為の本発明方法は、不活性化炭化水素溶媒中で、少なくとも一種の共役ジエンモノマーを、上記に定義された本発明の前記固体支持触媒とトリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムハイドライドからなる活性体化合物とを反応させることから成る。

本発明の重合方法で使用されても良い共役ジエンモノマーは、例えば、1,3-ブタジエン及び/又はイソプレンである。

この重合方法は、40～120の温度、更に好ましくは70近辺の温度で行うのが好ましい。

上記で述べられた、そして更なる本発明の特徴は、以下の本発明の幾つかの例示的实施態様の記述で一層詳細に開示されるが、これらは、例示的であって、限定的実施例ではない。

20

本発明の全ての実施例はアルゴンの下で行われ、使用される溶媒は、アルゴン流の下で3のモレキュラーシーブで予め乾燥された。固有粘度は、更に、25で、トルエン中で、0.1g/dlの濃度で決定された。

これらの実施例において、様々な触媒の調製のために使用される希土類は、実施例1～10ではネオジウムであり、実施例12ではプラセオジウムである。

【0009】

これらの実施例で使用される固体支持体は、実施例1～10及び実施例12では、無機金属酸化物化合物は、280～355m²/gのBET比表面積を有するシリカから成り、このものは「SILICA I332」の名称でGRACEDAVISON社から市販されており、以下の方法で処理される：

30

このシリカ「I332」の5gを、真空下で、30分で20～100の温度に、30分間で100～130に、1時間で130～450に、450で4時間の等温、そして周囲温度に戻す逐次増加の加熱処理に掛ける。この処理の後、このシリカの表面上のヒドロキシル基含有量は1.4ミリモル/gである；そして、

実施例11では、175～225m²/gのBET比表面積を有するシリカから成る無機金属酸化物化合物（「AEROSIL 200」の名称でDEGUSSA社から市販されている）は、次の方法で処理される：

このシリカ「AEROSIL 200」の5gを、真空下で、30分で20～100の温度に、30分間で100～130に、1時間で130～450に、450で4時間の等温、そして周囲温度に戻す逐次増加の加熱処理に掛ける。この処理の後、このシリカの表面上のヒドロキシル基含有量は0.7ミリモル/gである。

40

以下の実施例では、得られたポリマー中のシス結合の含有量は、実施例5（ここでは、前記含有量は、¹³C NMR法で決定された）を除いて近赤外放射線を使用して決定された。

【0010】

【実施例】

実施例1：

1) 触媒調製（その場で形成されるコンプレックス）：

50

無水 $AlCl_3$ (三塩化アルミニウム) から成るルイス酸 4.6 g と 2.37 g の前記加熱処理したシリカ「I332」を、トルエン中で、80 の温度で1時間30分、一緒に攪拌した。この方法で、触媒の為の固体支持体を得た。

次いで、1.71 g の $NdCl_3$ を添加し、この混合物を3時間、80 に加熱した。この方法で、 $Nd(\text{}^6\text{-}C_6H_5Me)(AlCl_4)_3$ コンプレックスがその場で形成された(ここで、Me は、メチル基であり、 $\text{}^6\text{-}C_6H_5Me$ はトルエンを表し、これは溶媒 Ar として使用される)。

得られた触媒は、次いで、トルエンで洗浄され、真空下で乾燥された。次いで、過剰の $AlCl_3$ が真空下で昇華された。

2) ブタジエン重合方法 :

この実施例で述べた様にして調製された触媒 85 mg とジイソブチルアルミニウム ハイドライド から成る活性体化合物 3 ミリモル/リットルが添加された 180 ml のヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、30 ml のブタジエンを添加し、反応器温度を 70 に調整した。60 分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

3.12 dl / g の固有粘度と、99% を僅かに超えるシス結合含有量を有するポリブタジエン 1.1 g が得られた。

【0011】

実施例 2 :

1) 触媒調製(その場で形成されるコンプレックスと式: AlX_nR_{3-n} の化合物の最終添加) :

無水 $AlCl_3$ (三塩化アルミニウム) から成るルイス酸 1.93 g と 1.71 g の前記加熱処理したシリカ「I332」を、トルエン中で、90 の温度で1時間、一緒に攪拌した。この方法で、触媒の為の固体支持体を得た。

次いで、0.8 g の $NdCl_3$ を添加し、この混合物を3時間15分、90 に加熱した。この方法で、 $Nd(\text{}^6\text{-}C_6H_5Me)(AlCl_4)_3$ コンプレックスがその場で形成された。得られた固体は、次いで、トルエンで洗浄され、真空下で乾燥された。次いで、過剰の $AlCl_3$ が、130 で真空下で昇華された。

次いで、この固体 1 g を、トルエン中で、トリエチルアルミニウム(上記式: AlX_nR_{3-n} ($n=0$) で表される) のモル溶液 10 ml で処理した。得られた触媒をヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。

2) ブタジエン重合方法 :

この実施例で述べた様にして調製された触媒 85 mg とジイソブチルアルミニウム ハイドライド から成る活性体化合物 3 ミリモル/リットルが添加された 180 ml のヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、30 ml のブタジエンを添加し、反応器温度を 70 に調整した。30 分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

2.28 dl / g の固有粘度と、99% を僅かに超えるシス結合含有量を有するポリブタジエン 6.5 g が得られた。

【0012】

実施例 3 :

1) 触媒調整(予備形成コンプレックスと式: AlX_nR_{3-n} の化合物の最終添加) :

$TiCl_4$ (四塩化チタン) から成るルイス酸約 30 ml を、前記加熱処理された 1 g のシリカ「I332」に添加した。この混合物を、80 の温度で1時間攪拌し、次いで、得られた固体をヘプタンで洗浄した。この方法で、触媒用の固体支持体を得た。

次いで、この固体支持体とは別に、1.09 g の無水 $AlCl_3$ と 0.41 g の $NdCl_3$ を、トルエン中で、90 で3時間一緒に攪拌した。この方法で、 $Nd(\text{}^6\text{-}C_6H_5Me)(AlCl_4)_3$ コンプレックスから成る溶液が得られた。

上記の固体支持体を、次いで、このコンプレックスと、1時間、90 で反応させた。得られた固体をトルエンで洗浄し、次いで、真空下で乾燥した。

10

20

30

40

50

この方法で得られた固体 0.57 g を、次いで、冷却して、トリエチルアルミニウムのモル溶液 8 ml と反応させた。この方法で得られた触媒を、次いで、ヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。

2) ブタジエン重合方法 :

この実施例で述べた様にして調製された触媒 83 mg とジイソブチルアルミニウム ハイドライド から成る活性体化合物 3 ミリモル / リットルが添加された 180 ml のヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、30 ml のブタジエンを添加し、反応器温度を 70 に調整した。15 分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

2.20 dl / g の固有粘度と、99% を僅かに超えるシス結合含有量を有するポリブタジエン 11.1 g が得られた。

【0013】

実施例 4 :

1) 触媒調整 (予備形成コンプレックスと式: AlX_nR_{3-n} の化合物の最終添加) :

上記加熱処理されたシリカ「I332」と $ZrCl_4$ (四塩化ジルコニウム) から成るルイス酸 1.21 g の混合物をオープンに入れた。 $ZrCl_4$ を大気圧下で 300 の温度で 30 分間昇華させた。この方法で、触媒用の固体支持体を得た。

次いで、この固体支持体とは別に、0.73 g の無水 $AlCl_3$ と 0.36 g の $Nd(C^6-H_5Me)(AlCl_4)_3$ を、トルエン中で、90 で 3 時間一緒に攪拌した。この方法で、 $Nd(C^6-H_5Me)(AlCl_4)_3$ コンプレックスから成る溶液が得られた。

上記の固体支持体 0.9 g を、次いで、このコンプレックスと、16 時間 30 分、80 で反応させた。得られた固体をトルエンで洗浄し、次いで、真空下で乾燥した。

この方法で得られた固体を、次いで、トリエチルアルミニウムのモル溶液 10 ml と反応させた。この方法で得られた触媒を、次いで、ヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。

2) ブタジエン重合方法 :

この実施例で述べた様にして調製された触媒 71 mg とジイソブチルアルミニウム ハイドライド から成る活性体化合物 3 ミリモル / リットルが添加された 180 ml のヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、30 ml のブタジエンを添加し、反応器温度を 70 に調整した。60 分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

2.25 dl / g の固有粘度と、99% を僅かに超えるシス結合含有量を有するポリブタジエン 0.8 g が得られた。

【0014】

実施例 5 :

1) 触媒調整 (予備形成コンプレックスと式: AlX_nR_{3-n} の化合物の最終添加での) :

BCl_3 (三塩化硼素) から成るルイス酸のモル溶液 11 ml を、ヘプタンの中に入れられた上記加熱処理されたシリカ「I332」1.7 g に添加した。この混合物を 70 の温度で 2 時間 20 分攪拌し、次いで、得られた固体をヘプタンで洗浄した。この方法で、触媒用の固体支持体を得た。

次いで、この固体支持体とは別に、1.76 g の無水 $AlCl_3$ と 0.68 g の $Nd(C^6-H_5Me)(AlCl_4)_3$ を、トルエン中で、90 で 3 時間一緒に攪拌した。この方法で、 $Nd(C^6-H_5Me)(AlCl_4)_3$ コンプレックスから成る溶液が得られた。

上記の固体支持体を、次いで、このコンプレックスと、3 時間、90 で反応させた。得られた固体をトルエンで洗浄し、次いで、真空下で乾燥した。

この方法で得られた固体を、次いで、トリエチルアルミニウムのモル溶液 10 ml と反応させた。この方法で得られた触媒を、次いで、ヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。

2) ブタジエン重合方法 :

この実施例で述べた様にして調製された触媒 35 mg とジイソブチルアルミニウム ハイドライド から成る活性体化合物 3 ミリモル / リットルが添加された 180 ml のヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、30 ml のブタジエンを添加し、反応器

10

20

30

40

50

温度を70 に調整した。15分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

2.15 dl/gの固有粘度と、99%を僅かに超えるシス結合含有量を有するポリブタジエン10.4 gが得られた。

3) イソプレン重合方法：

シクロヘキサン116 ml、この実施例で述べた様にして調製された触媒35 mg、ジイソブチルアルミニウムハイドライドから成る活性体化合物3ミリモル/リットル及びイソプレン14.7 mlを反応器に導入した。反応器温度を60 に調整した。20時間の反応時間の後、メタノールを添加して重合を終了させた。得られたポリイソプレンは、安定化されて、真空下で乾燥された。

6.5 dl/gの固有粘度と、95.8%のシス結合含有量を有するポリイソプレン8.9 gが得られた。

この方法の一つの別法として、反応器温度を含めて、その他の反応条件を変えずに、触媒35 mgに換えて30 mgの前記触媒を反応器に導入した。1時間の反応時間の後(上記の20時間に代えて)、メタノールを添加して重合を終了させ、次いで、得られたポリイソプレンを安定化し、真空下で乾燥した。

4 dl/gの固有粘度と、96.1%のシス結合含有量を有するポリイソプレン2.8 gが得られた。

【0015】

実施例6：

1) 触媒調整(予備形成コンプレックスと式： AlX_nR_{3-n} の化合物の最終添加)：

$SnCl_4$ (四塩化錫)から成るルイス酸1.2 mlを、ヘプタンの中に入れられた上記加熱処理されたシリカ「I332」1.5 gに添加した。この混合物を100 の温度で5時間攪拌し、次いで、得られた固体をトルエンで洗浄した。この方法で、触媒用の固体支持体を得た。

次いで、この固体支持体とは別に、1.9 gの無水 $AlCl_3$ と0.68 gの $NdCl_3$ を、トルエン中で、90 で3時間一緒に攪拌した。この方法で、 $Nd(C_6H_5Me)_3(AlCl_4)_3$ コンプレックスから成る溶液が得られた。

上記の固体支持体を、次いで、このコンプレックスと、3時間、90 で反応させた。得られた固体をトルエンで洗浄し、次いで、真空下で乾燥した。

この方法で得られた固体を、次いで、トリエチルアルミニウムのモル溶液10 mlと反応させた。この方法で得られた触媒を、次いで、ヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。

2) ブタジエン重合方法：

この実施例で述べた様にして調製された触媒77 mgとジイソブチルアルミニウムハイドライドから成る活性体化合物3ミリモル/リットルが添加された180 mlのヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、30 mlのブタジエンを添加し、反応器温度を70 に調整した。15分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

5.22 dl/gの固有粘度と、99%を僅かに超えるシス結合含有量を有するポリブタジエン9.5 gが得られた。

【0016】

実施例7：

1) 触媒調整(その場で形成されるコンプレックスと式： AlX_nR_{3-n} の化合物の最終添加)：

無水 $AlCl_3$ から成るルイス酸3.24 gと1.81 gの上記加熱処理されたシリカ「I332」を、トルエン中で一緒に、80 の温度で2時間30分攪拌した。この方法で、触媒用の固体支持体を得た。

次いで、1.44 gの $NdCl_3$ を添加し、この混合物を80 で3時間加熱した。この方法で、 $Nd(C_6H_5Me)_3(AlCl_4)_3$ コンプレックスをその場で形成した。得られた固体をトルエンとヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。次いで、過剰のAl

10

20

30

40

50

Cl_3 を真空下で130 で昇華した。

この固体を、次いで、ヘプタン中で、50 で、ヘプタン中の1.15 Mのジエチルアルミニウムクロライド(上記式： $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$ (ここで、 $n=1$))のモル質量の溶液20 mlと反応させた。この方法で得られた触媒を、次いで、ヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。得られた触媒を、冷却し、50 mlのヘプタンで三回洗浄し、真空下で乾燥した。

2) ブタジエン重合方法：

この実施例で述べた様にして調製された触媒80 mgとジイソブチルアルミニウムハイドライドから成る活性体化合物3ミリモル/リットルが添加された180 mlのヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、30 mlのブタジエンを添加し、反応器温度を70 に調整した。60分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

4.50 dl/gの固有粘度と、99%を僅かに超えるシス結合含有量を有するポリブタジエン0.46 gが得られた。

【0017】

実施例 8：

1) 触媒調整(予備形成コンプレックスと式： $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$ の化合物の最終添加)：

TiCl_4 から成るルイス酸30 mlを、上記加熱処理されたシリカ「I332」1.1 gに添加した。この混合物を80 の温度で1時間攪拌し、次いで、得られた固体をヘプタンで洗浄した。この方法で、触媒用の固体支持体を得た。

次いで、0.21 gの NdCl_3 と0.23 gの AlCl_3 をこの支持体0.61 gに添加し、この混合物を、次いで、90 で2日間攪拌した。この方法で、 $\text{Nd}(\text{}^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_3(\text{AlCl}_4)_3$ コンプレックスがその場で形成された。得られた固体を次いでトルエンで洗浄し、真空下で乾燥した。

次いで、この固体を、室温で3時間、1.25 Mのトリエチルアルミニウム溶液5 mlと反応させた。次いで、得られた触媒をヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。

2) ブタジエン重合方法：

この実施例で述べた様にして調製された触媒66 mgとジイソブチルアルミニウムハイドライドから成る活性体化合物3ミリモル/リットルが添加された180 mlのヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、30 mlのブタジエンを添加し、反応器温度を70 に調整した。30分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

2.25 dl/gの固有粘度と、99%を僅かに超えるシス結合含有量を有するポリブタジエン6.1 gが得られた。

【0018】

実施例 9：

1) 触媒調整(予備形成コンプレックスと式： $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$ の化合物の最終添加)：

SbCl_5 (五塩化アンチモン)から成るルイス酸0.6 mlを、上記加熱処理されたシリカ「I332」1.78 gに添加した。この混合物を周囲温度で2時間攪拌した。この方法で、触媒用の固体支持体を得た。

次いで、この固体支持体とは別に、1.55 gの NdCl_3 と0.62 gの AlCl_3 を、一緒に、トルエン中で、90 の温度で3時間攪拌した。この方法で、 $\text{Nd}(\text{}^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_3(\text{AlCl}_4)_3$ コンプレックスから成る溶液が得られた。

次いで、上記固体支持体を、このコンプレックスと80 で4時間反応させた。次いで、得られた固体をトルエンで洗浄し、次いで、トリエチルアルミニウムのモル溶液14 mlと反応させた。この方法で得られた触媒を、次いで、ヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。

2) ブタジエン重合方法：

10

20

30

40

50

この実施例で述べた様にして調製された触媒 32.5 mg とジイソブチルアルミニウムハイドライドから成る活性体化合物 3 ミリモル/リットルが添加された 180 ml のヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、30 ml のブタジエンを添加し、反応器温度を 70 に調整した。30 分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

4.39 dl / g の固有粘度と、99% を僅かに超えるシス結合含有量を有するポリブタジエン 4 g が得られた。

【0019】

実施例 10 :

1) 触媒調整 (予備形成コンプレックスと式: AlX_nR_{3-n} の化合物の最終添加) :

上記加熱処理されたシリカ「I332」1.47 g と 0.67 g の $HfCl_4$ (四塩化ハフニウム) の混合物をオープンに入れ、 $HfCl_4$ を大気圧下で 300 の温度で昇華させた。この方法で、触媒用の固体支持体を得た。

次いで、この固体支持体とは別に、0.7 g の $NdCl_3$ と 1.51 g の $AlCl_3$ を、一緒に、トルエン中で、90 の温度で 3 時間攪拌した。この方法で、 $Nd(\text{}^6-C_6H_5Me)$ ($AlCl_4$)₃ コンプレックスから成る溶液が得られた。

次いで、上記固体支持体を、このコンプレックスと 90 で 2 時間反応させた。得られた固体をトルエンで洗浄し、次いで、トリエチルアルミニウムの 1.1 モル溶液 19 ml と反応させた。この方法で得られた触媒を、次いで、ヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。

2) ブタジエン重合方法 :

この実施例で述べた様にして調製された触媒 108.5 mg とジイソブチルアルミニウムハイドライドから成る活性体化合物 3 ミリモル/リットルが添加された 180 ml のヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、30 ml のブタジエンを添加し、反応器温度を 70 に調整した。20 分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

4 dl / g の固有粘度と、99% を僅かに超えるシス結合含有量を有するポリブタジエン 4.25 g が得られた。

【0020】

実施例 11 :

1) 触媒調整 (予備形成コンプレックスと式: AlX_nR_{3-n} の化合物の最終添加での) :

ヘプタン中の BCl_3 から成るルイス酸のモル溶液 6 ml を、ヘプタンの中に入れられた上記加熱処理されたシリカ「AEROSIL 200」2.69 g に添加した。

この混合物を 70 の温度で 1 時間攪拌し、次いで、得られた固体をヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。この方法で、触媒用の固体支持体を得た。

次いで、この固体支持体とは別に、0.6 g の $NdCl_3$ と 1.6 g の $AlCl_3$ とを、トルエン中で、90 で 3 時間一緒に攪拌した。この方法で、 $Nd(\text{}^6-C_6H_5Me)$ ($AlCl_4$)₃ コンプレックスから成る溶液が得られた。

上記の固体支持体を、次いで、このコンプレックスと 4 時間、80 で反応させた。得られた固体を、次いで、トルエンで洗浄し、次いで、トリエチルアルミニウムのモル溶液 10 ml と反応させた。この方法で得られた触媒を、次いで、ヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。

2) ブタジエン重合方法 :

この実施例で述べた様にして調製された触媒 68.5 mg とジイソブチルアルミニウムハイドライドから成る活性体化合物 3 ミリモル/リットルが添加された 180 ml のヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、30 ml のブタジエンを添加し、反応器温度を 70 に調整した。30 分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

4 dl / g の固有粘度と、99% を僅かに超えるシス結合含有量を有するポリブタジエ

10

20

30

40

50

ン 0 . 4 0 g が得られた。

【 0 0 2 1 】

実施例 1 2 :

1) 触媒調整 (予備形成コンプレックスと式 : AlX_nR_{3-n} の化合物の最終添加での) :

ヘプタン中の BCl_3 から成るルイス酸のモル溶液 7 . 9 ml を、ヘプタンの中に入れられた上記加熱処理されたシリカ「GRACE 332」 1 . 2 3 g に添加した。この混合物を 7 0 の温度で 1 時間攪拌し、次いで、得られた固体をヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。この方法で、触媒用の固体支持体を得た。

次いで、この固体支持体とは別に、 0 . 4 2 g の $PrCl_3$ (三塩化プラセオジウム) と 1 . 5 8 g の $AlCl_3$ とを、トルエン中で、 9 0 で 1 時間 3 0 分一緒に攪拌した。この方法で、 $Pr(^6 - C_6H_5Me) (AlCl_4)_3$ コンプレックスから成る溶液が得られた。

10

上記の固体支持体を、次いで、このコンプレックスと、 1 時間 3 0 分、 9 0 で反応させた。得られた固体をトルエンで洗浄し、次いで、トリエチルアルミニウムの 1 . 1 5 モル溶液 8 . 2 ml と反応させた。この方法で得られた触媒を、次いで、ヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥した。

2) ブタジエン重合方法 :

この実施例で述べた様にして調製された触媒 6 8 . 5 mg とジイソブチルアルミニウム ハイドライド から成る活性体化合物 3 ミリモル / リットルが添加された 1 8 0 ml のヘプタンから成る懸濁液を反応器に導入した。次いで、 3 0 ml のブタジエンを添加し、反応器温度を 7 0 に調整した。 3 0 分の反応時間の後、反応器を冷却し、次いで、得られたポリマーをメタノール中に沈殿させて重合を終了させた。

20

3 dl / g の固有粘度と、 9 8 % のシス結合含有量を有するポリブタジエン 2 . 5 4 g が得られた。

これらの実施例は、本発明の固体支持触媒が高シス立体特異性ジエンポリマーの製造を可能とすることを示すものである。

本発明の触媒は、有機溶媒中での十分な水準の分散体を得る為に希土類を溶解させる為の有機希土類誘導体、例えば、カルボキシレートの前以っての合成を必要としない利点を示すものである。

30

更に、本発明のこの固体支持触媒は、調製の為に使用される式 : AlX_nR_{3-n} の化合物の量に関係無しに、向上した安定な活性を示す利点を示す。例えば、十分な触媒活性は、相当過剰のトリアルキルアルミニウムが、化合物 AlX_nR_{3-n} として使用される時に達成される。

フロントページの続き

- (74)代理人 100065189
弁理士 宍戸 嘉一
- (74)代理人 100096194
弁理士 竹内 英人
- (74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (72)発明者 ファニー バルボタン
フランス エフエール - 6 3 0 0 0 クレルモン フェラン プールヴァール アリスティード
ブリアン 5 6
- (72)発明者 クリストフ ボワゾン
フランス エフエール - 6 9 1 0 0 ヴィルールバンヌ リュー レオン ブラン 1 5 5
- (72)発明者 ロジェ スピッツ
フランス エフエール - 6 9 0 0 6 リヨン リュー ジャン ブローカン 3 0

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開平07 - 1 1 2 9 8 9 (J P , A)
特開平07 - 1 6 5 8 1 1 (J P , A)
特表平10 - 5 0 3 7 9 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08F 4/00-4/82、6/00-246/00