

【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 18 年 4 月 13 日 (2006.4.13)

【公開番号】特開 2001-139633 (P2001-139633A)

【公開日】平成 13 年 5 月 22 日 (2001.5.22)

【出願番号】特願 平 11-322370

【国際特許分類】

**C 0 8 F 36/00 (2006.01)**

**C 0 8 F 4/14 (2006.01)**

**C 0 8 F 8/30 (2006.01)**

**C 0 8 F 8/42 (2006.01)**

**C 0 8 K 3/04 (2006.01)**

**C 0 8 L 9/00 (2006.01)**

【F I】

C 0 8 F 36/00

C 0 8 F 4/14

C 0 8 F 8/30

C 0 8 F 8/42

C 0 8 K 3/04

C 0 8 L 9/00

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 2 月 27 日 (2006.2.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共役ジエン系化合物を、下記 (a) ~ (c) 成分を主成分とする触媒を用いて重合したのち、引き続き、下記 (d) 成分と下記 (e) ~ (j) 成分の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物とを組み合わせることを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法。

(a) 成分；周期律表の原子番号 57 ~ 71 にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応物

(b) 成分；アルモキサソおよび / または  $AlR^1R^2R^3$  (式中、 $R^1$  および  $R^2$  は同一または異なり、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基または水素原子、 $R^3$  は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、ただし、 $R^3$  は上記  $R^1$  または  $R^2$  と同一または異なっている) に対応する有機アルミニウム化合物

(c) 成分；ハロゲン含有化合物

(d) 成分；エポキシ基および / またはイソシアナート基を分子内に少なくとも 1 個有するアルコキシシラン化合物

(e) 成分； $R^4_nM-X_{4-n}$ 、 $M-X_4$ 、 $M-X_3$ 、 $R^4_nM-(R^5-COOR^6)_{4-n}$  または  $R^4_nM-(R^5-COR^6)_{4-n}$  (式中、 $R^4$  および  $R^5$  は同一または異なり、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、 $R^6$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでいてもよく、 $M$  はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、 $X$  はハロゲン原子、 $n$  は 0 ~ 3 の整数である) に対応する、ハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物または有機金属化合物

(f) 成分；分子中に、 $Y=C=Z$  結合 (式中、 $Y$  は炭素原子、酸素原子、窒素原子ま

たは硫黄原子、Zは酸素原子、窒素原子または硫黄原子である)を含有するヘテロクムレン化合物

(g)成分;分子中に

【化1】

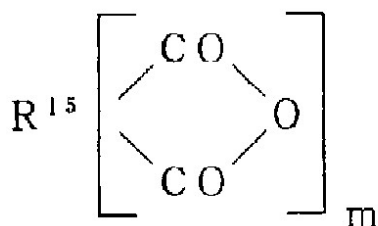


結合(式中、Yは酸素原子、窒素原子または硫黄原子である)を含有するヘテロ3員環化合物[ただし、上記(d)成分を除く。]

(h)成分;ハロゲン化イソシアノ化合物

(i)成分; $R^7(COOH)_m$ 、 $R^8(COX)_m$ 、 $R^9COO-R^{10}$ 、 $R^{11}-OCOOR^{12}$ 、 $R^{13}(COOCO-R^{14})_m$ 、または

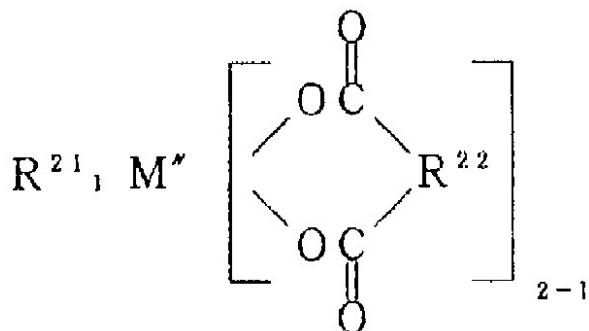
【化2】



(式中、 $R^7 \sim R^{15}$ は同一または異なり、炭素数1~50の炭化水素基、Xはハロゲン原子、mは上記炭化水素基に結合する基に対応する1~5の整数である)に対応する、カルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物、または酸無水物

(j)成分; $R^{16}_l M (OCOR^{17})_{4-l}$ 、 $R^{18}_l M (OCO-R^{19}-COOR^{20})_{4-l}$ 、または

【化3】



(式中、 $R^{16} \sim R^{22}$ は同一または異なり、炭素数1~20の炭化水素基、Mはスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、lは0~3の整数である)に対応するカルボン酸の金属塩

【請求項2】 (b)成分として、アルモキサンと $AlR^1R^2R^3$  (式中、 $R^1 \sim R^3$ は請求項1に同じ)に対応する有機アルミニウム化合物とを併用する請求項1記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項3】 (c)成分のハロゲン含有化合物が、金属ハロゲン化物とルイス塩基との反応物である請求項1記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項4】 金属ハロゲン化物が1族の金属ハロゲン化物、2族の金属ハロゲン化物および7族の金属ハロゲン化物の群から選ばれた少なくとも1種であり、ルイス塩基がリン酸エステル、ジケトン化合物、カルボン酸およびアルコールの群から選ばれた少なくとも1種である請求項3記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項5】 共役ジエン系化合物を上記(a)~(c)成分を主成分とする触媒

を用い重合して得られる重合体が、シス - 1 , 4 - 結合含量が 90 % 以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (  $M_w$  ) と数平均分子量 (  $M_n$  ) との比 (  $M_w / M_n$  ) が 3 . 5 以下である請求項 1 記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 6】 上記 ( d ) 成分と上記 ( e ) ~ ( j ) 成分の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物とを組み合わせる反応させて得られる重合体が、シス - 1 , 4 - 結合含量が 90 % 以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (  $M_w$  ) と数平均分子量 (  $M_n$  ) との比 (  $M_w / M_n$  ) が 4 以下である請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項記載の共役ジエン系重合体の製造方法によって得られる共役ジエン系重合体とカーボンブラックとを含むゴム組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

【従来の技術】

共役ジエン類の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的および機械的特性において、高性能化された共役ジエン系重合体を得る目的で、高いシス - 1 , 4 - 結合含量を与える数多くの重合触媒が研究・開発されている。例えば、ニッケル、コバルト、チタンなどの遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知である。そして、その中のいくつかは、既にブタジエン、イソブレンなどの重合触媒として工業的に広く用いられている [ I n d . E n g . C h e m . , 48 , 784 ( 1956 ) 、特公昭 37 - 8198 号公報参照 ] 。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

一方、さらに高いシス - 1 , 4 - 結合含量および優れた重合活性を達成すべく、希土類金属化合物と第 I ~ III 族の有機金属化合物からなる複合触媒系が研究開発され、高立体特異性重合の研究が盛んに行なわれるようになった。特公昭 47 - 14729 号公報には、セリウムオクタノエートなどの希土類金属化合物とジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドやトリアルキルアルミニウムとエチルアルミニウムジクロライドなどのアルミニウムハイドライドからなる触媒系が示されている。特に、同公報には、触媒をブタジエンの存在下で熟成することにより、触媒活性が増加することが示されている。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

これらの問題に対して、特開平 10 - 306113 号公報、特開平 11 - 35633 号公報では、メチルアルモキサンを使用した触媒系で重合した共役ジエン系重合体をヘテロ三員環化合物やハロゲン化金属化合物、金属カルボン酸塩などで変性し、コールドフローを抑えることが報告されている。しかしながら、上記の方法でコールドフローを抑えるためには、触媒レベルが高く、アルモキサンの使用量が実用化レベルまで低減 できていない

9\_

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

ここで、上記(b)成分としては、アルモキサンと $AlR^1R^2R^3$ （式中、 $R^1 \sim R^3$ は上記に同じ）に対応する有機アルミニウム化合物を併用するものが好ましい。

また、上記(c)成分のハロゲン含有化合物は、金属ハロゲン化物とルイス塩基との反応物であることが好ましい。

上記金属ハロゲン化物としては、1族の金属ハロゲン化物、2族の金属ハロゲン化物および7族の金属ハロゲン化物の群から選ばれた少なくとも1種が、また、ルイス塩基としては、リン酸エステル、ジケトン化合物、カルボン酸およびアルコールの群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

さらに、上記共役ジエン系化合物を上記(a)～(c)成分を主成分とする触媒を用い重合して得られる重合体は、シス-1,4-結合含量が90%以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下であることが好ましい。

さらに、上記(d)成分と上記(e)～(j)成分の群から選ばれた少なくとも1種の化合物とを組み合わせることで得られる重合体は、シス-1,4-結合含量が90%以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が4以下であることが好ましい。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

本発明では、共役ジエン系化合物を、上記(a)～(c)成分を主成分とする触媒を用いて重合する。本発明の触媒で重合できる共役ジエン系化合物としては、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、ミルセン、シクロ-1,3-ペンタジエンなどが挙げられ、特に好ましくは、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンである。これらの共役ジエン系化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもでき、2種以上混合して用いる場合は、共重合体得られる。

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100 )

予熱1分、測定時間4分、温度100 で測定した。

数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw)

東ソー(株)製、HLC-8120GPCを用い、検知器として、示差屈折計を用いて、次の条件で測定した。

カラム；東ソー(株)製、カラムGMHXL

移動相；テトラヒドロフラン

マイクロ構造 (シス-1,4-結合含量、1,2-ビニル結合含量)

赤外法（モレロ法）によって求めた。

コールドフロー（C / F）

3 . 5 l b / i n<sup>2</sup>の圧力で、50 の温度で重合体を 1 / 4 インチオリフィスに通して押し出すことにより測定した。定常状態にするために、10 分間放置後、押し出し速度を測定し、値を毎分のミリグラム数（m g / m i n）で表示した。