

【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】令和 3 年 2 月 4 日 (2021.2.4)

【公表番号】特表 2020-536999 (P2020-536999A)

【公表日】令和 2 年 12 月 17 日 (2020.12.17)

【年通号数】公開・登録公報 2020-051

【出願番号】特願 2020-520024 (P2020-520024)

【国際特許分類】

C 0 8 F 36/04 (2006.01)

C 0 8 F 2/00 (2006.01)

C 0 8 F 4/54 (2006.01)

C 0 8 F 4/606 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 36/04

C 0 8 F 2/00 Z

C 0 8 F 4/54

C 0 8 F 4/606

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 4 月 7 日 (2020.4.7)

【手続補正 1】

【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】

2 器以上の反応器で行われる連続製造方法であって、

第 1 反応器に共役ジエン系単量体を投入して共役ジエン系重合体を製造し、この際、反応混合物中の単量体に対する重合体の重量比が 5 . 6 以上となるように重合反応させ、第 2 反応器に前記反応混合物を移送するステップと、

前記第 2 反応器で、反応混合物中の単量体に対する重合体の重量比が 4 . 9 以下となるように重合反応させるステップと、を含み、

前記第 1 反応器および第 2 反応器での重合は、炭化水素溶媒中で、触媒組成物の存在下で行われ、

前記第 2 反応器での滞留時間が、第 1 反応器での滞留時間の 7 5 % 以下である、共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 2】

前記第 1 反応器での重合は、反応混合物中の単量体に対する重合体の割合が 9 . 0 以上となるように行われる、請求項 1 に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記第 2 反応器での重合は、反応混合物中の単量体に対する重合体の割合が 2 . 4 以下となるように行われる、請求項 1 または 2 に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記第 2 反応器での滞留時間が、第 1 反応器での滞留時間の 5 0 % 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項 に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 5】

前記共役ジエン系単量体が、1 , 3 - ブタジエン、イソプレン、1 , 3 - ペンタジエン、1 , 3 - ヘキサジエン、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエン、2 - エチル - 1 , 3

- ブタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、3 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、4 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、および 2, 4 - ヘキサジエンからなる群から選択される何れか 1 つまたは 2 つ以上の混合物を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 反応器および第 2 反応器での重合反応は、- 20 以上 200 以下の温度で行う、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 7】

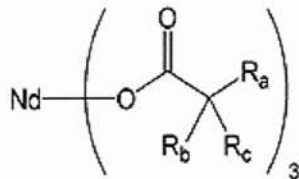
前記触媒組成物が、ランタン系希土類元素含有化合物を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 8】

前記ランタン系希土類元素含有化合物が、下記化学式 1 で表されるネオジム化合物を含む、請求項 7 に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【化 5】

[化学式 1]



(前記化学式 1 中、

R a ~ R c は、互いに独立して、水素、または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、但し、R a ~ R c の全てが同時に水素であることはない。)

【請求項 9】

前記ネオジム化合物は、Nd (2, 2 - ジエチルデカノエート)₃、Nd (2, 2 - ジプロピルデカノエート)₃、Nd (2, 2 - ジブチルデカノエート)₃、Nd (2, 2 - ジヘキシルデカノエート)₃、Nd (2, 2 - ジオクチルデカノエート)₃、Nd (2 - エチル - 2 - プロピルデカノエート)₃、Nd (2 - エチル - 2 - ブチルデカノエート)₃、Nd (2 - エチル - 2 - ヘキシルデカノエート)₃、Nd (2 - プロピル - 2 - ブチルデカノエート)₃、Nd (2 - プロピル - 2 - ヘキシルデカノエート)₃、Nd (2 - プロピル - 2 - イソプロピルデカノエート)₃、Nd (2 - ブチル - 2 - ヘキシルデカノエート)₃、Nd (2 - ヘキシル - 2 - オクチルデカノエート)₃、Nd (2, 2 - ジエチルオクタノエート)₃、Nd (2, 2 - ジプロピルオクタノエート)₃、Nd (2, 2 - ジブチルオクタノエート)₃、Nd (2, 2 - ジヘキシルオクタノエート)₃、Nd (2 - エチル - 2 - プロピルオクタノエート)₃、Nd (2 - エチル - 2 - ヘキシルオクタノエート)₃、Nd (2, 2 - ジエチルノナノエート)₃、Nd (2, 2 - ジプロピルノナノエート)₃、Nd (2, 2 - ジブチルノナノエート)₃、Nd (2, 2 - ジヘキシルノナノエート)₃、Nd (2 - エチル - 2 - プロピルノナノエート)₃、および Nd (2 - エチル - 2 - ヘキシルノナノエート)₃ からなる群から選択される 1 つ以上である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 10】

前記触媒組成物は、アルキル化剤、ハロゲン化物、および共役ジエン系単量体の少なくとも 1 つを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

また、前記ランタン系希土類元素含有化合物としては、上記の希土類元素含有カルボン酸塩（例えば、ネオジム酢酸塩、ネオジムアクリル酸塩、ネオジメタクリル酸塩、ネオジムグルコン酸塩、ネオジムクエン酸塩、ネオジムフマル酸塩、ネオジム乳酸塩、ネオジマレイン酸塩、ネオジムシュウ酸塩、ネオジム2-エチルヘキサノエート、ネオジムネオデカノエートなど）；有機リン酸塩（例えば、ネオジムジブチルリン酸塩、ネオジムジペンチルリン酸塩、ネオジムジヘキシルリン酸塩、ネオジムジヘプチルリン酸塩、ネオジムジオクチルリン酸塩、ネオジムビス（1-メチルヘプチル）リン酸塩、ネオジムビス（2-エチルヘキシル）リン酸塩、またはネオジムジデシルリン酸塩など）；有機ホスホン酸塩（例えば、ネオジムブチルホスホン酸塩、ネオジムペンチルホスホン酸塩、ネオジムヘキシルホスホン酸塩、ネオジムヘプチルホスホン酸塩、ネオジムオクチルホスホン酸塩、ネオジム（1-メチルヘプチル）ホスホン酸塩、ネオジム（2-エチルヘキシル）ホスホン酸塩、ネオジムデシルホスホン酸塩、ネオジムドデシルホスホン酸塩、またはネオジムオクタデシルホスホン酸塩など）；有機ホスフィン酸塩（例えば、ネオジムブチルホスフィン酸塩、ネオジムペンチルホスフィン酸塩、ネオジムヘキシルホスフィン酸塩、ネオジムヘプチルホスフィン酸塩、ネオジムオクチルホスフィン酸塩、ネオジム（1-メチルヘプチル）ホスフィン酸塩、またはネオジム（2-エチルヘキシル）ホスフィン酸塩など）；カルバミン酸塩（例えば、ネオジムジメチルカルバミン酸塩、ネオジムジエチルカルバミン酸塩、ネオジムジイソプロピルカルバミン酸塩、ネオジムジブチルカルバミン酸塩、またはネオジムジベンジルカルバミン酸塩など）；ジチオカルバミン酸塩（例えば、ネオジムジメチルジチオカルバミン酸塩、ネオジムジエチルジチオカルバミン酸塩、ネオジムジイソプロピルジチオカルバミン酸塩、またはネオジムジブチルジチオカルバミン酸塩など）；キサントゲン酸塩（例えば、ネオジムメチルキサントゲン酸塩、ネオジムエチルキサントゲン酸塩、ネオジムイソプロピルキサントゲン酸塩、ネオジムブチルキサントゲン酸塩、またはネオジムベンジルキサントゲン酸塩など）； β -ジケトネート（例えば、ネオジムアセチルアセトネート、ネオジムトリフルオロアセチルアセトネート、ネオジムヘキサフルオロアセチルアセトネート、またはネオジムベンゾイルアセトネートなど）；アルコキシドまたはアリルオキシド（例えば、ネオジムメトキシド、ネオジムエトキシド、ネオジムイソプロポキシド、ネオジムフェノキシド、またはネオジムノニルフェノキシドなど）；ハロゲン化物または擬似ハロゲン化物（ネオジムフッ化物、ネオジム塩化物、ネオジム臭化物、ネオジムヨウ化物、ネオジムシアン化物、ネオジムシアン酸塩、ネオジムチオシアン酸塩、またはネオジムアジドなど）；オキシハライド（例えば、ネオジムオキシフルオリド、ネオジムオキシクロリド、またはネオジムオキシブロミドなど）；または1以上の希土類元素-炭素結合を含む有機ランタン系希土類元素含有化合物（例えば、 Cp_3Ln 、 Cp_2LnR 、 Cp_2LnCl 、 $CpLnCl_2$ 、 $CpLn$ （シクロオクタテトラエン）、 $(C_5Me_5)_2LnR$ 、 LnR_3 、 Ln （アリル） $_3$ 、または Ln （アリル） $_2Cl$ など、前記式中、 Ln は希土類金属元素であり、 R はヒドロカルビル基である）などが挙げられ、これらのうち何れか1つまたは2つ以上の混合物を含んでもよい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

本発明の一実施形態に係る前記触媒組成物は、有機溶媒中で、上述のランタン系希土類元素含有化合物およびアルキル化剤、ハロゲン化物および共役ジエン系単量体の少なくとも1つ、具体的には、ランタン系希土類元素含有化合物、アルキル化剤、ハロゲン化物、および選択的に共役ジエン系単量体を順に混合することで製造されることができる。この際、前記有機溶媒は、上記の触媒組成物の構成成分と反応性を有しない炭化水素溶媒であ

ってもよい。具体的に、前記炭化水素溶媒は、*n* - ペンタン、*n* - ヘキサン、*n* - ヘプタン、*n* - オクタン、*n* - ノナン、*n* - デカン、イソペンタン、イソヘキサン、イソオクタン、2, 2 - ジメチルブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、またはメチルシクロヘキサンなどのような、直鎖状、分岐状、または環状の炭素数 5 ~ 20 の脂肪族炭化水素；石油エーテル (petroleum ether) または石油スピリッツ (petroleum spirits)、またはケロシン (kerosene) などのような炭素数 5 ~ 20 の脂肪族炭化水素の混合溶媒；またはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどのような芳香族炭化水素系溶媒などであってもよく、これらのうち何れか 1 つまたは 2 つ以上の混合物が用いられてもよい。より具体的に、前記炭化水素溶媒は、上記の直鎖状、分岐状、または環状の炭素数 5 ~ 20 の脂肪族炭化水素または脂肪族炭化水素の混合溶媒であってもよく、さらに具体的には、*n* - ヘキサン、シクロヘキサン、またはこれらの混合物であってもよい。