

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6959979号

(P6959979)

(45) 発行日 令和3年11月5日 (2021. 11. 5)

(24) 登録日 令和3年10月12日 (2021. 10. 12)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 F 4/6192 (2006. 01)	C O 8 F 4/6192
C O 7 F 5/00 (2006. 01)	C O 7 F 5/00 D
C O 8 F 36/04 (2006. 01)	C O 8 F 36/04
C O 8 F 10/02 (2006. 01)	C O 8 F 10/02

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2019-504066 (P2019-504066)	(73) 特許権者	514326694
(86) (22) 出願日	平成29年7月24日 (2017. 7. 24)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(65) 公表番号	特表2019-531364 (P2019-531364A)		スマン ミシュラン
(43) 公表日	令和1年10月31日 (2019. 10. 31)		フランス共和国 6 3 0 0 0 クレルモン
(86) 国際出願番号	PCT/FR2017/052040		フェラン プラス デ カルム ドゥシ
(87) 国際公開番号	W02018/020123		ヨー 2 3
(87) 国際公開日	平成30年2月1日 (2018. 2. 1)	(74) 代理人	100094569
審査請求日	令和2年7月27日 (2020. 7. 27)		弁理士 田中 伸一郎
(31) 優先権主張番号	16/57102	(74) 代理人	100088694
(32) 優先日	平成28年7月25日 (2016. 7. 25)		弁理士 弟子丸 健
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)	(74) 代理人	100103610
			弁理士 ▲吉▼田 和彦
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類メタロセンを含む予備形成触媒系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも下記成分をベースとする触媒系：

- ・ 予備形成モノマーとしてのイソブレン、
- ・ 下記式 (I) のメタロセン、
- ・ 助触媒としての有機金属化合物、

{P(Cp¹)(Cp²)Y} (I)

- Yは、希土類金属である金属原子を含む基を示し、

- Cp¹およびCp²は、同一かまたは異なり、フルオレニル基、シクロペンタジエニル基およびインデニル基からなる群から選択され、前記基は置換されているかまたは置換されていない基であり、

- Pは、前記2つの基Cp¹およびCp²を架橋する基であり、ケイ素原子または炭素原子を含む基であり、

前記助触媒が、有機マグネシウム化合物である、上記触媒系。

【請求項 2】

前記助触媒が、ジオルガノマグネシウム化合物である、請求項 1 に記載の触媒系。

【請求項 3】

Cp¹およびCp²が、同一であり、置換されているフルオレニル基および式C₁₃H₈の置換されていないフルオレニル基からなる群より選択される、請求項 1 または 2 に記載の触媒系。

。

10

20

【請求項 4】

記号Yが、基Met-G(Metは希土類金属である金属原子を示し、GはボロハイドライドBH₄単位を含む基を示すかまたは塩素、フッ素、臭素およびヨウ素からなる群から選択されるハロゲン原子Xを示す)を表す、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の触媒系。

【請求項 5】

前記希土類金属が、その原子番号が57~71に変化するランタニドである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の触媒系。

【請求項 6】

前記希土類金属が、ネオジム、Ndである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の触媒系。

10

【請求項 7】

架橋Pが、式ZR¹R²(Zは、ケイ素原子または炭素原子を表し、R¹およびR²は、同一かまたは異なり、各々が1~20個の炭素原子を含むアルキル基を表す)に対応する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の触媒系。

【請求項 8】

前記メタロセンの金属に対する前記予備形成モノマーのモル比が、5~1000の範囲の値を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の触媒系。

【請求項 9】

前記メタロセンの金属に対する助触媒のモル比が0.5~20の範囲の値を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の触媒系。

20

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載される触媒系の存在下のモノマーMの重合を含むポリマーの調製方法であって、前記モノマーMが、共役ジエン、エチレン、-モノオレフィンおよびそれらの混合物からなるモノマーの群から選択される、方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、共役ジエン、エチレン、-モノオレフィンおよびそれらの混合物のようなモノマーの重合に特に使用することができる、希土類金属メタロセンをベースとする予備成形触媒系に関する。本発明は、また、上記触媒系の調製方法、およびポリマーの合成におけるその使用に関する。

30

【0002】

希土類金属メタロセンをベースとする触媒系は知られている：それらは、例えば、共役ジエン、エチレン、-モノオレフィンのようなモノマーの重合に使用するための本出願人による特許出願EP 1 092 731号、WO 2004035639号およびWO 2007054224号に記載されている。それらは炭化水素溶媒中のランタニドメタロセンと助触媒との反応生成物である。このようにして形成されたこれらの触媒系は、それらの触媒活性が貯蔵中に減少するという欠点を有する。合成されるポリマーの仕様を保証するためには、重合プロセスにおいて、その貯蔵から生じる触媒系の触媒活性の変動を補償することが必要である。この補償は、モノマーと触媒系のそれぞれの量のような重合プロセスのパラメータの再調整を伴う。その結果、デバイスがポリマーを仕様に製造する位置にある前に、重合プロセスのパラメータの調整段階および重合デバイスの安定化段階が必要とされる。これらの調整段階と安定化段階は、製造デバイスの生産性を低下させ、製造デバイスの動作を複雑にするという影響を有する。

40

しかし、これらの触媒系のいくつかは、それらが新規な微細構造のエチレンと1,3-ブタジエンのコポリマーへ近づくことを可能にするという限りにおいて有利であり、本出願人による特許出願WO 2014114607号に記載されているように、コポリマー鎖における環状単位の形成の結果として、それらのコポリマーはタイヤ用途のためのゴム製剤において使用されるのに有利である。それ故、これらの触媒系の触媒活性の経時安定性、特に貯蔵安定性を改善するための解決策を見出すことが有利である。

50

本出願法人は、努力を続けて、上述の問題を解決することを可能にする、貯蔵中の触媒活性の安定性が改善された希土類金属メタロセンをベースとする触媒系を発見した。本発明に従う触媒系は、「予備形成」型触媒系であるという顕著な特徴を有する。

【0003】

従って、本発明の第1の主題は、少なくとも下記成分をベースとする触媒系である：

- 予備形成モノマーとしてのイソプレン、

- 下記式(I)のメタロセン、

- 助触媒としての有機金属化合物、

$\{P(Cp^1)(Cp^2)Y\}$ (I)

- Yは、希土類金属である金属原子を含む基を示し、

- Cp^1 および Cp^2 は、同一かまたは異なり、フルオレニル基、シクロペンタジエニル基およびインデニル基からなる群から選択され、上記基は置換されているかまたは置換されていない基であり、

- Pは、上記2つの基 Cp^1 および Cp^2 を架橋する基であり、ケイ素原子または炭素原子を含む基である。

本発明は、また、本発明に従う触媒系の調製方法に関する。

本発明は、また、本発明に従う触媒系の存在下でのモノマーの重合を含むポリマーの調製方法に関する。

【0004】

I. 発明の詳細な説明

本説明において、「aとbの間」という表現によって示される値の範囲は、「a」よりも大きくかつ「b」よりも小さい値の範囲を表す(すなわち、限界値aとbは除外される)が、「a~b」という表現で示される値の範囲は、「a」から「b」までの範囲の値を意味する(すなわち、厳密な限界値aおよびbを含める)。

触媒系の成分を定義するために使用される「ベースとする」という表現は、これらの成分の混合物またはこれらの成分の一部または全部の相互反応の生成物を意味すると理解される。

【0005】

本特許出願において、メタロセンは、有機金属錯体を意味すると理解され、その金属は、この場合には希土類金属原子が架橋Pによって共に結合された2つの基 Cp^1 および Cp^2 からなる配位子分子に結合している。これらの基 Cp^1 および Cp^2 は、同一かまたは異なり、フルオレニル基、シクロペンタジエニル基およびインデニル基からなる群から選択され、これらの基は置換されていても置換されていなくてもよい。希土類金属は、スカンジウム、イットリウムおよび原子番号が57から71まで変化するランタニドの元素を示すことを思い出されたい。

本発明に従う触媒系は、イソプレンから予備形成される触媒系であるという本質的な特徴を有する。言い換えれば、本発明の要求のために有用な予備形成モノマーは、イソプレンである。

予備形成モノマーは、5~1000、好ましくは10~500の範囲の(予備形成モノマー/メタロセンの金属)モル比に従って使用することが好ましい。

【0006】

本発明によれば、本発明に従う触媒系においてベース成分として使用されるメタロセンは、式(I)に対応する：

$\{P(Cp^1)(Cp^2)Y\}$ (I)

式中：

- Yは、希土類金属である金属原子を含む基を示し、

- Cp^1 および Cp^2 は、同一かまたは異なり、フルオレニル基、シクロペンタジエニル基およびインデニル基からなる群から選択され、これらの基は置換されているかまたは置換されていない基である。

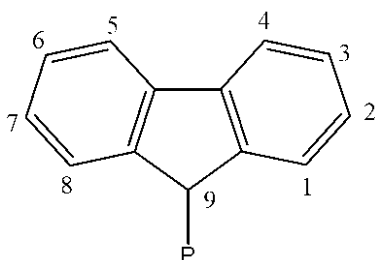
- Pは、上記2つの基 Cp^1 および Cp^2 を架橋する基であり、ケイ素原子または炭素原子を含

む基である。

置換されたシクロペンタジエニル、フルオレニルおよびインデニルの基としては、1~6個の炭素原子を有するアルキル基または6~12個の炭素原子を有するアリール基あるいはトリアルキルシリル基、例えば SiMe_3 基で置換されたものを挙げることができる。上記基の選択は、置換されたシクロペンタジエン、フルオレンおよびインデンである対応分子への接近可能性によって誘導され、これらは市販されているかまたは容易に合成することができるからである。

【0007】

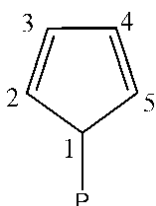
置換されたフルオレニル基としては、2,7-ジ(*tert*-ブチル)フルオレニルおよび3,6-ジ(*tert*-ブチル)フルオレニルを特に挙げることができる。位置2、3、6および7は、それぞれ、下記の図式で表すように環の炭素原子の位置を示し、位置9は架橋Pが結合している炭素原子に対応する。



【0008】

置換されたシクロペンタジエニル基としては、特に2位置に置換されたもの、より詳しくはテトラメチルシクロペンタジエニル基を挙げることができる。位置2(または5)は、下記の図式で表すように、架橋Pが結合している炭素原子に隣接する炭素原子の位置を示す。

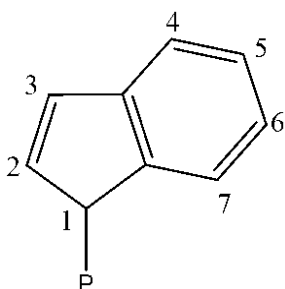
【化2】



【0009】

置換されたインデニル基としては、特に2位置に置換されたもの、より詳しくは2-メチルインデニルまたは2-フェニルインデニルを挙げることができる。位置2は、下記の図式に表すように、架橋Pが結合している炭素原子に隣接する炭素原子の位置を示す。

【化3】



【0010】

本発明の好ましい実施態様によれば、 Cp^1 および Cp^2 は、同一であり、置換されているフルオレニル基および式 C_{13}H_8 の置換されていないフルオレニル基からなる群から選択される。

この好ましい実施態様に従う触媒系は、エチレンモノマー単位およびブタジエン単位に

10

20

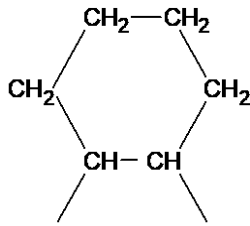
30

40

50

加えて、下記の式の環状1,2-シクロヘキサン単位を含むブタジエンとエチレンのコポリマーをもたらすという顕著な特徴を有する：

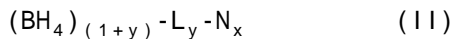
【化 4】



有利には、 Cp^1 および Cp^2 は、同一であり、各々、記号Fluで表される式 $C_{13}H_8$ の置換されていないフルオレニル基を表す。

【 0 0 1 1 】

本発明の好ましい実施態様によれば、記号Yは、基Met-G(Metは、希土類金属である金属原子を示し、Gは、ボロヒドリド BH_4 単位を含む基を示すかまたは塩素、フッ素、臭素およびヨウ素からなる群から選択されるハロゲン原子Xを示す)を表す。有利には、Gは塩素または式(II)の基を示す：



式中：

- Lは、リチウム、ナトリウムおよびカリウムからなる群から選択されるアルカリ金属を表し、
- Nは、エーテルの分子を表し、
- xは、整数であってもなくても、0以上であり、
- yは、整数であり、0以上である。

エーテルとして、アルカリ金属を錯化する能力を有するエーテル、特にジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランが適切である。

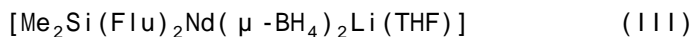
【 0 0 1 2 】

本発明の実施態様のいずれか1つによれば、本発明の要求に有用なメタロセンの金属、この場合には希土類金属は、好ましくは原子番号が57～71の範囲のランタニド、より好ましくはネオジム、Ndである。

Cp^1 基と Cp^2 基を結合する架橋Pは、好ましくは式 ZR^1R^2 (Zは、ケイ素原子または炭素原子を表し、 R^1 および R^2 は、同一かまたは異なり、各々1～20個の炭素原子を含むアルキル基、好ましくはメチルを表す)に対応する。式 ZR^1R^2 において、Zは、有利にはケイ素原子、Siを示す。

【 0 0 1 3 】

特に好ましい実施態様によれば、メタロセンは、式(III)の(ジメチルシリル)ビスフルオレニルネオジムボロハイドライドである：



式中、Fluは、 $C_{13}H_8$ 基を表す。

本発明に従う触媒系の別のベース成分は、重合に関して、特に重合開始反応において、メタロセンを活性化することのできる助触媒である。助触媒は、よく知られているように有機金属化合物である。メタロセンを活性化することのできる有機金属化合物、例えば、有機マグネシウム、有機アルミニウム、有機リチウムの化合物が適切であり得る。

【 0 0 1 4 】

助触媒は、好ましくは有機マグネシウム化合物、すなわち少なくとも1つのC-Mg結合を有する化合物である。有機マグネシウム化合物としては、ジオルガノマグネシウム化合物、特にジアルキルマグネシウム化合物および有機マグネシウムハライド、特にアルキルマグネシウムハライドを挙げることができる。ジオルガノマグネシウム化合物は、2つのC-Mg結合、この場合にはC-Mg-Cを示す；有機マグネシウムハライドは、1つのC-Mg結合を示す。より好ましくは、助触媒はジオルガノマグネシウム化合物である。

本発明の特に好ましい実施態様によれば、助触媒は、金属原子に結合したアルキル基を含む有機金属化合物である。アルキル化剤としても知られている、アルキルマグネシウム化合物、非常に詳しくはジアルキルマグネシウム化合物、またはアルキルマグネシウムハライド、例えばブチルオクチルマグネシウムまたはブチルマグネシウムクロライドが助触媒として特に適切である。助触媒は、有利にはブチルオクチルマグネシウムである。

助触媒は、好ましくは0.5~20、より好ましくは1~10の範囲の(助触媒/メタロセンの金属)モル比に従って使用される。

【0015】

本発明の実施態様のいずれか1つによれば、触媒系は、好ましくは炭化水素溶媒を含む。触媒系は、炭化水素溶媒の存在下では溶液の形態であり得る。炭化水素溶媒は、メチルシクロヘキサンのような脂肪族でもトルエンのような芳香族でもよい。炭化水素溶媒は、好ましくは脂肪族、より好ましくはメチルシクロヘキサンである。一般に、触媒系は重合に使用する前に炭化水素溶媒中の溶液として貯蔵される。その場合、触媒系および炭化水素溶媒を含む触媒溶液について言うことが可能である。

触媒系が溶解している場合、その濃度は溶液中のメタロセン金属含有量によって定義される。メタロセン金属濃度は、好ましくは0.0001~0.08mol/l、より好ましくは0.001~0.05mol/lの範囲の値を有する。

【0016】

本発明の別の主題は、上記の触媒系の調製である。

本発明に従う触媒系の調製方法は、下記の段階a)およびb)を含む：

- a) 炭化水素溶媒中で助触媒およびメタロセンを反応させる工程、
- b) 予備成形モノマーを段階a)からの反応生成物と反応させる段階。

触媒系の調製に使用されるメタロセンは、結晶性粉末または非結晶質粉末の形態、あるいは単結晶の形態であり得る。メタロセンは、モノマー形態またはダイマー形態で準備することができ、これらの形態は、例えば出願WO 2007054224 A2号に記載されているように、メタロセンの調製方法に依存する。メタロセンは、通常、文献EP 1 092 731号、WO 2007054223号およびWO 2007054224号に記載されている方法と類似の方法によって、特に配位子のアルカリ金属塩の塩を希土類金属塩、例えば希土類金属ハライドまたは希土類金属ボロハイドライドとエーテルのような適切な溶媒、例えばジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン、または当業者に知られている他の溶媒中で反応させることによって調製することができる。反応後、メタロセンは、当業者に知られている技術、たとえば濾過または第2の溶媒からの沈殿によって反応副生成物から分離される。最後に、メタロセンを乾燥し、固体形態で単離する。

段階a)は、助触媒によるメタロセンの一般にアルキル化としても知られる活性化段階に対応する；段階b)は、触媒系の予備成形段階に対応する。

【0017】

触媒系の調製に使用される炭化水素溶媒は、一般に、メチルシクロヘキサンのような脂肪族炭化水素溶媒またはトルエンのような芳香族炭化水素溶媒である。通常は、上で定義した触媒溶液の溶媒と同一の溶媒である。特に、触媒系の調製に使用される炭化水素溶媒は、触媒溶液の溶媒であることも好ましい。

段階a)において、一般に、炭化水素溶媒に助触媒、続いてメタロセンが添加される。段階a)は、一般に20 ~ 80 の範囲の温度で起こる。段階a)の反応時間は、好ましくは5分と60分の間、より好ましくは10~20分で変化する。

段階b)は、一般に40 ~ 150 、好ましくは40 ~ 90 の範囲の温度で行われる。段階b)の反応時間は、典型的には0.5時間~24時間、好ましくは1時間~12時間で変化する。段階b)において、段階a)からの反応生成物に予備成形モノマーを添加する。

段階b)の間に反応しなかった予備成形モノマーを除去するために段階b)の後に脱気段階c)を行うことができる。

有機金属化合物の存在下で行われる合成と同様に、段階a)と段階b)の双方および適切な場合には段階c)では、合成は不活性雰囲気下の無水条件下に行われる。典型的には、無水

10

20

30

40

50

溶媒およびモノマーから開始して窒素またはアルゴン下に反応が行われる。段階a)、b)およびc)は、一般に攪拌しながら行われる。

このようにして得られた触媒系溶液は、例えば重合に使用される前に、不活性雰囲気下、例えば窒素またはアルゴン下、特に-20 から周囲温度(23)までの範囲の温度で貯蔵することができる。

【0018】

本発明の別の主題は、本発明に従う触媒系の存在下にモノマーMを重合させることを含むポリマーの調製方法である。上記モノマーMは、段階b)において触媒系の調製に使用される予備形成モノマーとは区別されるべきである：上記モノマーMは、段階b)において使用されるモノマーと同一であってもなくてもよい。上記モノマーMは、共役ジエン、エチレン、 α -モノオレフィンおよびそれらの混合物からなるモノマーの群から選択されることが好ましい。非常に詳しくは適切である共役ジエンは、4~8個の炭素原子を有することが好ましい1,3-ジエン、特に1,3-ブタジエンおよびイソプレンである。より好ましくは、上記モノマーMは、4~8個の炭素原子を有することが好ましい1,3-ブタジエン、特に1,3-ブタジエンまたはイソプレン、あるいは1,3-ブタジエンとエチレンの混合物である。

本発明に従う方法によって調製される微細構造およびポリマー鎖の長さによれば、ポリマーはエラストマーであり得る。

【0019】

重合は、溶液で、連続してまたはバッチ式で行うことが好ましい。重合溶媒は、芳香族または脂肪族の炭化水素溶媒であり得る。重合溶媒の例としては、トルエンおよびメチルシクロヘキサンを挙げることができる。重合溶媒および触媒系を含有する反応器に上記モノマーMを導入することができ、あるいは逆に、重合溶媒および上記モノマーMを含有する反応器に触媒系を導入することができる。あるいは、特に連続重合の場合には、重合溶媒を含有する反応器に上記モノマーMおよび触媒系を同時に導入することができる。

重合は、典型的には、無水条件下、酸素の不在下、必要に応じて不活性ガスの存在下に行われる。重合温度は、一般に40 ~ 150 、好ましくは40 ~ 120 の範囲で変化する。重合温度は、重合されるモノマーMに従って調節される。

重合媒体を冷却することによって重合を停止させることができる。ポリマーは、当業者に知られている従来の技術に従って、例えば、沈殿、溶媒を減圧下で蒸発させること、または水蒸気でストリッピングすることによって回収することができる。

本発明の上述の特徴、および他の特徴は、具体的説明によって限定することなく示される、本発明のいくつかの例示的实施態様の下記の説明を読むことからより良く理解されるであろう。

【0020】

II. 発明の例示的实施態様

II.1-サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によるポリマーの特性評価：

a)測定の実理：

サイズ排除クロマトグラフィーまたはSECは、多孔質ゲルを充填したカラムによってそのサイズに従って溶液中の高分子を分離することを可能にする。上記高分子はその流体力学的容積に従って分離され、最も嵩だかの分子が最初に溶出する。

絶対的方法ではないが、SECは、ポリマーのモル質量の分布を把握することを可能にする。種々の数平均モル質量(M_n)および質量平均モル質量(M_w)は市販の標準から判定することができ、多分散指数($PI = M_w/M_n$)は「ムーア」校正によって算出することができる。

【0021】

b)ポリマーの調製：

分析前のポリマーサンプルの特別な処理はない。ポリマーサンプルを約1g/lの濃度でテトラヒドロフラン+0.1容量%の蒸留水に単純に溶解する。次にこの溶液を注入前に0.45 μm の多孔性を有するフィルターで濾過する。

【0022】

c)SEC分析：

使用する装置は、Waters Allianceクロマトグラフである。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は0.7ml/分であり、システムの温度は35℃であり、分析時間は90分である。Styragel HMW7、Styragel HMW6Eおよび2本のStyragel HT6E商品名による4本直列Watersカラムセットを使用する。

注入するポリマーサンプル溶液の容量は、100 μ lである。検出器はWaters 2410示差屈折計であり、クロマトグラフィデータの処理用ソフトウェアはWaters Empowerシステムである。

算出平均モル質量は、PSS ReadyCal Kit市販ポリスチレン標準から作成された校正曲線と関連する。

【0023】

10

11.2-本発明に従う触媒系の調製：実施例1～9

本発明に従う触媒系C1～C9は、次の手順に従って調製される。

炭化水素溶媒メチルシクロヘキサン(MCH)またはトルエン(Tol)を含有する反応器に、助触媒ブチルオクチルマグネシウム(BOMAG)、次いでメタロセン[$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})$]を表Iに示す量で加える。活性化時間は10分であり、反応温度は20℃である(段階a)。次いで、予備形成モノマー、イソプレンを表Iに示す割合で反応器に導入する。予備形成反応は、表Iに示されている温度で表Iに示されている時間行われる。段階b)の終わりに、特許出願WO 2007054224号に記載されている手順に従ってメタロセンを調製することができる。

【0024】

20

11.3-本発明に従わない触媒系の調製：実施例10～12

本発明に従わない触媒系CE1-1は、特許出願WO 2007054224号に開示され、下記に記載される方法に従って調製される：

トルエン(Tol)を含有する反応器に、助触媒、ブチルオクチルマグネシウム(BOMAG)、次いでメタロセン[$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})$]を表IIに示す量で添加する。活性化時間は10分であり、反応温度は20℃である。その調製条件を表IIに示す。

本発明に従わない触媒系CE1-2は、メチルシクロヘキサンである溶媒を除いて触媒系CE1-1と同様にして調製される。

【0025】

本発明に従わない触媒系CE1-3は下記の手順に従って調製される：

30

炭化水素溶媒メチルシクロヘキサン(MCH)を含有する反応器に、助触媒、ブチルオクチルマグネシウム(BOMAG)、次いでメタロセン[$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})$]を表IIに示す量で加える。活性化時間は1時間、反応温度は60℃である。

触媒系CE1-1、CE1-2およびCE1-3は、予備成形段階(段階b)がないために本発明に従うものではない。これらは、最新技術、特に特許出願WO 2007054224号から知られている触媒系である。触媒系CE1-1およびCE1-2は、「その場で」形成される：言い換えれば、活性化反応は重合溶媒として使用する溶媒中で直接起こり、次いで重合すべきモノマーを、その場で形成された触媒系を含有する重合溶媒に添加する。CE1-3については、触媒系CE1-3の成分を活性化反応が起こる溶媒の存在下で混合して、0.01mol/lのメタロセンを含む触媒溶液を形成する：それが重合溶媒に添加されるこの触媒溶液である。この触媒溶液は予備形成モノマーを含有しない。

40

【0026】

11.4-触媒系の貯蔵条件：

特に明記しない限り、本発明に従う触媒系C1～C9は、それらの調製直後に、-20℃の窒素雰囲気下で密封されるボトル内に貯蔵される。

本発明に従う触媒系の貯蔵についての触媒活性の安定性の研究のために、触媒系C1、C4およびC5を含有する窒素下で密封されるボトルも23℃で貯蔵される。

本発明に従わない触媒系CE1-1およびCE1-2は貯蔵されておらず、それらの触媒活性を決定するためにポリマー合成に直ちに使用される。

本発明に従わない触媒系CE1-3は、それがポリマー合成において直ちに使用されない場

50

合には、その調製直後に23 の窒素雰囲気下で密封されるボトル内で貯蔵される。

【0027】

II.5-触媒系の触媒活性の安定性：

触媒系C1、C4、C5およびCE1-3は、それらの合成後貯蔵せずにまたは周囲温度(23)で様々な期間貯蔵した後に重合に使用される。触媒系C1、C4、C5およびCE1-3の触媒活性は、それらが貯蔵されているか否かに従って、下記の重合条件下で決定される。

300mlの重合溶媒、メチルシクロヘキサン、触媒系(47 μmol のネオジム金属)およびモノマーを含有する500mlのガラス製反応器中で、80 および初期圧力4バールで重合を行い、モノマー1,3-ブタジエンとエチレンは20mol %の1,3-ブタジエンを含有する気体混合物の形態で導入される。全ての試験はネオジムに対して5モル当量の全BOMAG含有量で行われ、いくつかの試験では触媒系と同時に反応器にBOMAGを追加することがもたらされた。重合反応を冷却し、反応器を脱気し、10mlのエタノールを添加することにより停止させる。酸化防止剤がポリマー溶液に添加される。コポリマーはオープン中で真空乾燥することにより回収される。秤量された質量は、1モルのネオジム金属当たりおよび1時間当りに合成されたコポリマーのキログラムで表される(kg/mol.h)、触媒系の平均触媒活性を決定することを可能にする。

10

【0028】

溶液中の触媒系の貯蔵時間および貯蔵温度に従う触媒活性の結果を表IIIに示す。

イソブレンによって予備成形される触媒系C1、C4およびC5の触媒活性は、貯蔵前後の少なくとも20日間で同じであることが観察される。

20

他方、本発明に従わない触媒系CE1-3は、本発明に従う触媒系ほど23 での貯蔵について安定な触媒活性を示さないことが観察される。これは、23 でわずか10日間の貯蔵後の触媒活性の低下が20%を超えるからである。

触媒活性の長期間にわたって触媒活性を維持することは、この期間中に、合成されるポリマーの仕様を保証しながら、重合プロセスのパラメータの再調整の段階および重合デバイスを再び安定にする段階を行う必要なしに、この同じ期間にわたって本発明に従う1つのおよび同様の製造バッチを使用することを可能にする。

異なるそれぞれの実施例の比較は、触媒系の各々の貯蔵が数平均質量(Mn)またはこのようにして合成されたコポリマーの多分散指数(PI)の値に影響を及ぼさないことを示している(表III)。

30

【0029】

II.6-本発明に従う触媒系と最新技術の触媒系との触媒活性の比較：

本発明に従う触媒系および本発明に従わない触媒系は、各々、下記の手順に従うエチレンと1,3-ブタジエンの混合物の重合において使用される。

300mlの重合溶媒、メチルシクロヘキサンまたはトルエン、触媒系(47 μmol のネオジム金属)およびモノマーを含有する500mlのガラス製反応器中で、80 および初期圧力4バールで重合を行い、モノマー1,3-ブタジエンとエチレンは20mol %の1,3-ブタジエンを含有する気体混合物の形態で導入される。全ての試験はネオジムに対して5モル当量の全BOMAG含有量で行われ、いくつかの試験では触媒系と同時に反応器にBOMAGを追加することがもたらされた。重合反応を冷却し、反応器を脱気し、10mlのエタノールを添加することにより停止させる。酸化防止剤がポリマー溶液に添加される。コポリマーはオープン中で真空乾燥することにより回収される。秤量された質量は、1モルのネオジム金属当たりおよび1時間当りに合成されたコポリマーのキログラムで表される(kg/mol.h)、触媒系の平均触媒活性を決定することを可能にする。

40

触媒系の各々について算出された平均触媒活性を表IIIおよびIVに示す。

【0030】

実施例15~20およびP1~P6は、本発明に従う触媒系(C1~C9)を使うので、本発明に従うものである。

実施例13と14およびP7~P9は、最新技術の触媒系(CE1-1、CE1-2およびCE1-3)を使うので、本発明に従うものでない。

50

所定の重合炭化水素溶媒、メチルシクロヘキサンでは、触媒系C1～C8の触媒活性が最新技術の触媒系(CE1-1またはCE1-2)に少なくとも等しく、実際はより大きいことに留意すべきである。これは、実施例P1～P5および実施例15、17および19において決定された本発明に従う触媒系の触媒活性が、実施例P8において決定された本発明に従わない触媒系CE1-2よりも最大50%を超えるからである。

最後に、本発明に従う触媒系は、芳香族溶媒(トルエン、実施例9)と脂肪族溶媒(メチルシクロヘキサン、実施例1)の双方において、それらの触媒活性が影響を受けることなく合成することができる。これは、C9(実施例P6)の触媒活性が脂肪族炭化水素溶媒、メチルシクロヘキサン(実施例15)において合成されたC1と同等であるからである。

【0031】

<表I>

実施例	メタロセン (mol/l)	助触媒 (mol/l)	炭化水素 溶媒	予備形成時間 (h)	予備形成温度 (°C)	モノマー/全Ni モル比	触媒系
Ex. 1	0.02	0.044	MCH	5	80	90	C1
Ex. 2	0.02	0.044	MCH	5	40	90	C2
Ex. 3	0.01	0.022	MCH	5	40	90	C3
Ex. 4	0.005	0.011	MCH	5	40	90	C4
Ex. 5	0.05	0.11	MCH	1	80	60	C5
Ex. 6	0.005	0.005	MCH	1	80	60	C6
Ex. 7	0.02	0.044	MCH	1	80	90	C7
Ex. 8	0.001	0.0022	MCH	1	80	30	C8
Ex. 9	0.02	0.044	TOL	5	80	90	C9

【0032】

<表II>

実施例	メタロセン (mol/l)	助触媒 (mol/l)	炭化水素 溶媒	活性時間 (min)	活性温度 (°C)	重合溶媒	触媒系
Ex. 10	0.0001	0.0008	トルエン	10	20	トルエン	CE1-1
Ex. 11	0.0001	0.0008	MCH	10	20	MCH	CE1-2
Ex. 12	0.01	0.022	MCH	60	60	MCH	CE1-3

【0033】

<表III>

実施例	触媒系	貯蔵時間 (日)	貯蔵温度 (°C)	重合溶媒	活性 (kg/molh)	Mn (g/mol)	PI
Ex. 13	CE1-3	0	—	MCH	141	54 602	1.4
Ex. 14	CE1-3	10	23	MCH	109	55 376	1.5
Ex. 15	C1	0	—	MCH	209	47 041	1.3
Ex. 16	C1	43	23	MCH	177	55 025	1.3
Ex. 17	C4	0	—	MCH	181	40 083	1.3
Ex. 18	C4	23	23	MCH	181	40 970	1.3
Ex. 19	C5	0	—	MCH	145	51 825	1.3
Ex. 20	C5	22	23	MCH	155	57 914	1.3

【0034】

<表IV>

实施例	触媒系	重合溶媒	活性 (kg/molh)
P1	C2	MCH	215
P2	C3	MCH	216
P3	C6	MCH	194
P4	C7	MCH	172
P5	C8	MCH	186
P6	C9	MCH	190
P7	GE1-1	MCH	159
P8	GE1-2	MCH	135
P9	GE1-3	MCH	109

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(72)発明者 ラファキエール ヴィンセント

フランス 63040 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファクチュール
フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ35

(72)発明者 テュイリエ ジュリアン

フランス 63040 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファクチュール
フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ35

審査官 佐藤 貴浩

(56)参考文献 特表2009-515015(JP,A)

特公昭47-014729(JP,B1)

特表2009-514911(JP,A)

特表2001-512750(JP,A)

特表2013-519769(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/00 - 4/82

C08F 6/00 - 246/00