

【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1月19日(2006.1.19)

【公開番号】特開2000-34320(P2000-34320A)

【公開日】平成12年2月2日(2000.2.2)

【出願番号】特願平11-117511

【国際特許分類】

**C 0 8 F 136/04 (2006.01)**

**C 0 8 F 2/38 (2006.01)**

**C 0 8 F 4/54 (2006.01)**

**C 0 8 F 4/60 (2006.01)**

【F I】

C 0 8 F 136/04

C 0 8 F 2/38

C 0 8 F 4/54

C 0 8 F 4/60

【手続補正書】

【提出日】平成17年11月24日(2005.11.24)

【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)~(d)成分を主成分とする触媒を用いて重合す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；アルモキサン

(c)成分； $A1R^1R^2R^3$ （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もよい）に対応する有機アルミニウム化合物

(d)成分；金属ハロゲン化物とルイス塩基との反応物

【請求項2】

(d)成分を構成する、金属ハロゲン化物が1族、2族および/または7族の金属ハロゲン化物であり、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/またはアルコールである請求項1記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項3】

共役ジエン系化合物を上記(a)~(d)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(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下である請求項1または2記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項4】

請求項1または2記載の重合反応後、引き続き、下記(e)~(j)成分の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を反応させることを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法。

(e) 成分； $R^4_n M X_{4-n}$ 、 $M X_4$ 、 $M X_3$ 、 $R^4_n M (R^5 - COOR^6)_{4-n}$  または  $R^4_n M (R^5 - COR^6)_{4-n}$  (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】

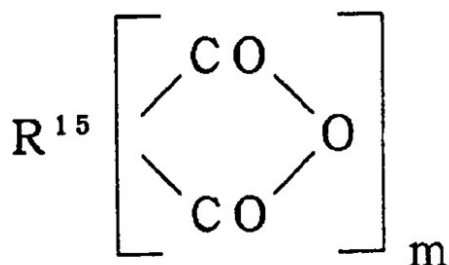


結合 (式中、 $Y$  は酸素原子、窒素原子または硫黄原子である) を含有するヘテロ 3 員環化合物

(h) 成分；ハロゲン化イソシアノ化合物

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

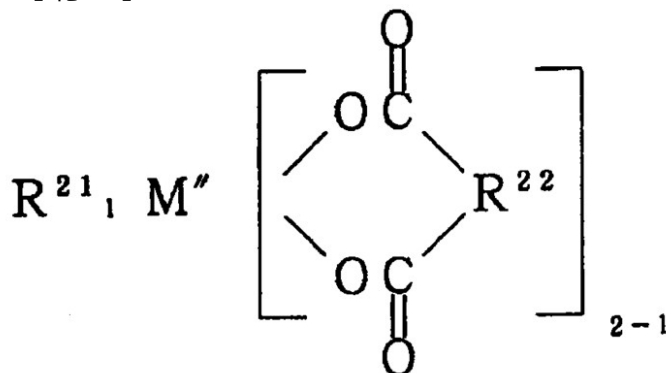
【化 2】



(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； $R^{16}_1 M (OCOR^{17})_{4-1}$ 、 $R^{18}_1 M (OCO - R^{19} - COOR^{20})_{4-1}$ 、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、 $1$  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 5】

(e) ~ (j) 成分の群から選ばれた 2 種以上の化合物を反応させる請求項 4 記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 6】

上記 (e) ~ (j) 成分の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を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 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw / Mn) が 4 以下である請求項 4 または 5 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】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な希土類元素化合物触媒を用いて、共役ジエン系化合物を重合する共役ジエン系重合体の製造方法に関する。さらには、この触媒を用いて共役ジエン系化合物を重合し、次いで、重合された直後の重合体に、特定のハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物、有機金属化合物、ヘテロクムレン化合物、ヘテロ 3 員環化合物、ハロゲン化イソシアノ化合物、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、酸無水物およびカルボン酸の金属塩の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を反応させることによって得られる、耐摩耗性、機械的特性に優れ、また、コールドフローの改良された共役ジエン系重合体の製造方法に関する。

【手続補正 3】

【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、イソプ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〔Ind. Eng. Chem., 48, 784 (1956)、特公昭 37 - 8198 号公報参照〕。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

また、上記の金属ハロゲン化物との反応物を生成させるために反応させるルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコールなどが好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エ

チルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2 - エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸〔シエル化学(株)製の商品名であって、カルボキシ基が3級炭素原子に結合しているカルボン酸である〕、トリエチルアミン、N, N - ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2 - エチルヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1 - デカノール、ラウリルアルコールなどが挙げられ、好ましくは、リン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2 - エチルヘキサン酸、パーサチック酸、2 - エチルヘキシルアルコール、1 - デカノール、ラウリルアルコールである。

【**手続補正5**】

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】0045

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【0045】

(式中、Y は、酸素原子、窒素原子または硫黄原子である。)

ここで、(g)成分のうち、例えば、Y が、酸素原子の場合、エポキシ化合物であり、窒素原子の場合、エチレンイミン誘導体であり、硫黄原子の場合、チラン化合物である。

ここで、エポキシ化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化天然ゴム、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリフェノキシシラン、(3 - グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3 - グリシジルオキシプロピル)メチルジエトキシシラン、(3 - グリシジルオキシプロピル)メチルジフェノキシシラン、(3 - グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシランの縮合物、(3 - グリシジルオキシプロピル)メチルジエトキシシランの縮合物、(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N, N - ジグリシジルアニリン、N, N - ジグリシジルトルイジン、N, N - グリシジルオキシアニリン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。

また、エチレンイミン誘導体としては、例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン、N - フェニルエチレンイミン、N - ( - シアノエチル)エチレンイミンなどが挙げられる。

さらに、チラン化合物としては、例えば、チラン、メチルチラン、フェニルチランなどが挙げられる。

【**手続補正6**】

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】0049

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【0049】

(式中、R<sup>7</sup> ~ R<sup>15</sup> 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。)

ここで、(i)成分のうち、式(VI V)で表されるカルボン酸としては、例えば、酢

酸、ステアリン酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、メリット酸、ポリメタアクリル酸エステル化合物またはポリアクリル酸化合物の全あるいは部分加水分解物などが挙げられる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0093】

比較例 2

実施例 1 で、無水塩化マグネシウムとリン酸トリ - 2 - エチルヘキシルとの反応物を四塩化ケイ素に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0094】

比較例 3

実施例 1 で、無水塩化マグネシウムとリン酸トリ - 2 - エチルヘキシルとの反応物をジエチルアルミニウムクロライドに代えた以外は、実施例 1 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0095】

比較例 4

実施例 5 で、無水塩化マグネシウムとリン酸トリ - 2 - エチルヘキシルとの反応物を四塩化ケイ素に代えた以外は、実施例 5 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0096】

比較例 5

実施例 5 で、無水塩化マグネシウムとリン酸トリ - 2 - エチルヘキシルとの反応物をジエチルアルミニウムクロライドに代えた以外は、実施例 5 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0097】

## 比較例 6

実施例 5 で、無水塩化マグネシウムとリン酸トリ - 2 - エチルヘキシルとの反応物を t - ブチルクロライドに代えた以外は、実施例 5 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。