

【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29年12月21日 (2017.12.21)

【公表番号】特表2016-536448(P2016-536448A)

【公表日】平成28年11月24日 (2016.11.24)

【年通号数】公開・登録公報2016-065

【出願番号】特願2016-551097(P2016-551097)

【国際特許分類】

C 0 8 F 36/06 (2006.01)

C 0 7 F 15/06 (2006.01)

C 0 8 F 4/80 (2006.01)

C 0 8 F 4/70 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 36/06

C 0 7 F 15/06

C 0 8 F 4/80

C 0 8 F 4/70

【手続補正書】

【提出日】平成29年11月6日 (2017.11.6)

【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】

以下の式 (I) :

$P B_1 - P B_2$ (I)

(式中、 $P B_1$ は 1 , 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックに対応し、
 $P B_2$ は 1 , 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックに対応する)
 を有する、本質的に 1 , 4 - トランス単位を含有しない、1 , 4 - シス構造を有するポリ
 ブタジエンブロック及び 1 , 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロック
 から構成される立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 2】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンが、以下の特徴：

赤外分析にかけると (F T - I R)、前記 1 , 4 - シス及び 1 , 2 配列に典型的なバンド
 がそれぞれ 737 cm^{-1} 及び 911 cm^{-1} に集まり、

^{13}C - NMR 分析にかけると、前記 1 , 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロック
 と前記 1 , 2 構造を有するポリブタジエンブロックとの間の接合点に特徴的なシグナルが
 30.7 ppm 、 25.5 ppm 及び 41.6 ppm にくる
 を有する、請求項 1 に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 3】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

前記 1 , 4 - シス構造を有するブロックが、 -100 以下のガラス転移温度 (T_g)
 、 -2 以下の融点 (T_m) 及び -25 以下の結晶化温度 (T_c) を有し、

前記 1 , 2 シンジオタクチック構造を有するブロックが、 -10 以下のガラス転移温
 度 (T_g)、 70 以上の融点 (T_m) 及び 55 以上の結晶化温度 (T_c) を有する、請
 求項 1 又は 2 に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 4】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンが、

1.9 ~ 2.2 の M_w / M_n 比 (M_w = 重量平均分子量、 M_n = 数平均分子量) に対応する多分散指数 (PDI) を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 5】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

前記 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックが、室温、静穏条件 (すなわち、ストレスに供さない) では非晶質であり、前記 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロック中に存在するブタジエン単位の総モル量に対して 96 モル%以上の 1, 4 - シス含有量を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 6】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

前記 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックが、15%以上のシンジオタクチック三連子含有量 [(rr)%] を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 7】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

1, 4 - シス / 1, 2 モル比が 15 : 85 ~ 80 : 20 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 8】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンが、

100000 ~ 800000 g / モルの重量平均分子量 (M_w) を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 9】

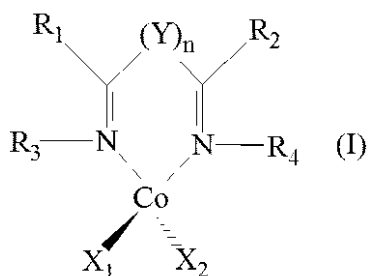
1, 3 ブタジエンを、少なくとも 1 種のイミン窒素を含む少なくとも 1 種のコバルト錯体を含む触媒系の存在下、完全又は部分立体特異性重合に供することで 1, 4 - シスリビング構造のポリブタジエンを得て、

少なくとも 1 種の単座芳香族ホスフィン及び任意で 1, 3 - ブタジエンを添加し、前記立体特異性重合を継続することで 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロック及び 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックから構成される立体規則性ジブロックポリブタジエンを得ることを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエンを調製するための方法。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種のイミン窒素を含むコバルト錯体が、一般式 (I) :

【化 1】



(式中、n は 0 又は 1 であり、

Y は基 - CR'R'' (同じ又は異なる R' 及び R'' は水素原子又は線状若しくは分岐 C₁ - C₂₀ アルキル基を表す) 又は任意で置換される二価芳香族基を表し、

同じ又は異なる R₁ 及び R₂ は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 C₁ - C₂₀ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基から選択され、あるい

は R_1 及び R_2 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 4 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意でヘテロ原子を含有し、

同じ又は異なる R_3 及び R_4 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択され、

あるいは R_2 及び R_4 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子を含有し、

あるいは R_1 及び R_3 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子を含有し、

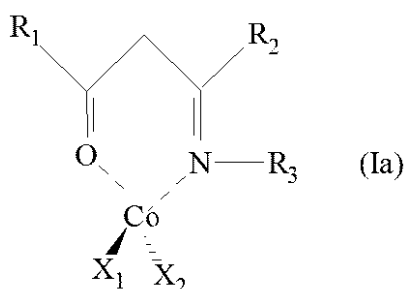
同じ又は異なる X_1 及び X_2 はハロゲン原子を表し、あるいは線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、 $-OCOR_5$ 基又は $-OR_5$ 基 (R_5 は線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基から選択される) から選択される)

を有するコバルトのビス・イミン錯体から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 種のイミン窒素を含むコバルト錯体が、一般式 (Ia) :

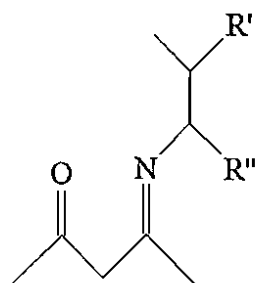
【化 2】



(式中、同じ又は異なる R_1 及び R_2 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択され、

R_3 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択され、あるいは R_3 は式 :

【化 3】



(式中、同じ又は異なる R' 及び R'' は水素原子を表し、あるいは線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択される) を有するケトイミン基を表し、

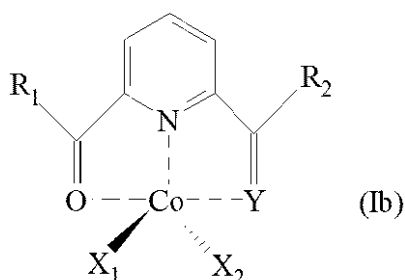
同じ又は異なる X_1 及び X_2 はハロゲン原子を表し、あるいは線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、 $-OCOR_4$ 基又は $-OR_4$ 基 (R_4 は線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基から選択される) から選択される)

を有するコバルトのオキソ窒素化錯体から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 種のイミン窒素を含むコバルト錯体が、一般式 (I b) を有するコバルトのオキソ窒素化錯体：

【化 4】



(式中、同じ又は異なる R_1 及び R_2 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択され、

Y は酸素原子又は $-N-R_3$ 基 (R_3 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択される) を表し、

あるいは Y が $-N-R_3$ 基を表す場合、 R_2 及び R_3 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意でヘテロ原子を含有し、

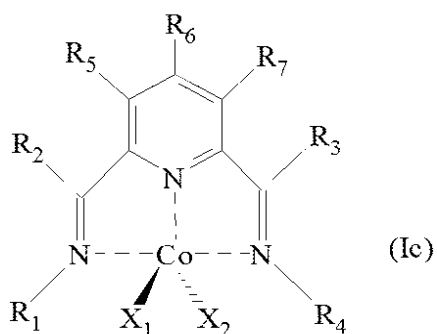
同じ又は異なる X_1 及び X_2 はハロゲン原子を表し、あるいは線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、 $-O-C-O-R_4$ 基又は $-O-R_4$ 基 (R_4 は線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基から選択される) から選択される)

から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 種のイミン窒素を含むコバルト錯体が、一般式 (I c)：

【化 5】



(式中、同じ又は異なる R_2 及び R_3 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択され、

互いに異なる R_1 及び R_4 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基、アリールアルキル基から選択され、

あるいは R_1 及び R_2 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子を含有し、

あるいは R_3 及び R_4 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子を含有し、

同じ又は異なる R_5 、 R_6 及び R_7 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される

線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基、アリールアルキル基から選択され、

あるいは R_5 及び R_6 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子を含有し、

あるいは R_6 及び R_7 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子を含有し、

同じ又は異なる X_1 及び X_2 はハロゲン原子を表し、あるいは線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、 $-O-C-O-R_8$ 基又は $-O-R_8$ 基 (R_8 は線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基から選択される) から選択される)

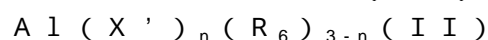
を有するコバルトのビス - イミン - ピリジン錯体から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】

前記触媒系が、炭素とは異なる元素 M' の有機化合物から選択される少なくとも 1 種の共触媒を含み、前記元素 M' が元素周期表の 2、12、13 又は 14 族に属する元素から選択される、請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記共触媒が、一般式 (II) :



(式中、 X' はハロゲン原子を表し、 R_6 は線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選択され、これらの基は任意で 1 つ以上のケイ素又はゲルマニウム原子で置換され、 n は 0 ~ 2 の整数である) を有するアルミニウムアルキルから選択される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

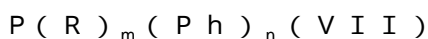
前記共触媒が元素周期表の 13 又は 14 族に属する、炭素とは異なる元素 M' の有機酸素添加化合物から選択される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

前記共触媒が、請求項 10 ~ 13 のいずれか一項にしたがって、一般式 (I)、(Ia)、(Ib) 又は (Ic) を有するコバルト錯体から選択される、少なくとも 1 種のイミン窒素を含むコバルト錯体と反応可能であり、結合した置換基 X_1 又は X_2 を抽出して一方では少なくとも 1 種の中性化合物を、他方ではリガンドが配位した金属 (Co) を含有するカチオン及び金属 M' を含有する、負電荷が多中心構造上で非局在化する非配位有機アニオンから成るイオン化合物を生成する、炭素とは異なる元素 M' の有機金属化合物又は有機金属化合物の混合物から選択される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 18】

前記単座芳香族ホスフィンが、一般式 (VII) :



(式中、 R は任意で置換される線状又は分岐 $C_1 - C_{16}$ アルキル基、任意で置換される $C_3 - C_{16}$ シクロアルキル基、任意で置換されるアリル基、任意で置換されるフェニルから選択され、

Ph は任意で置換されるフェニルであり、

互いに異なる m 及び n は 1 又は 2 であり、 $m + n = 3$ である)

を有する芳香族ホスフィンから選択される、請求項 9 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記方法が、

飽和脂肪族炭化水素；飽和シクロ脂肪族炭化水素；モノ - オレフィン；芳香族炭化水素；ハロゲン化炭化水素から選択される不活性な有機溶媒の存在下で行われる、請求項 9 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

前記不活性有機溶媒中で重合する 1, 3 - ブタジエンの濃度が、1, 3 - ブタジエンと不活性有機溶媒との混合物の総質量に対して 5 ~ 50 質量%である、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記方法が、

- 70 ~ + 120 °C の温度で行われる、請求項 9 ~ 20 のいずれか一項に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0264

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0264】

【表 1 - 1】

表 1. 少なくとも 1 種のイミン窒素を含むコバルト錯体を芳香族ホスフィンと共に含む触媒系での 1,3-ブタジエンブタジエンの重合

実施例	温度 (°C)	時間 (分)	収率 (g)	変換率 (%)	1,4 シス 1,2 モル比	(η) ^(b) (%)	T _m ^(c) (°C)	T _c ^(d) (°C)	T _g ^(e) (°C)	M _w g/mol	M _w /M _n
9 (GL661)	20	30	1.4	100	98.1 ^(a)	-	-7.9	-26.3	-112	287000	2.1
10 (A1)	20	30	1.4	100	59/41	68.2	-9.1 ^(cs) 100.7 ^(ch)	-30.1 ^(ds) 65.0 ^(dh)	-110 ^(es) -21.3 ^(eh)	283000	1.9
11 (GL962)	20	140	1.4	100	98.6 ^(a)	-	-11.9	-46.0	-109	193000	2.0
12 (A2)	20	140	1.4	100	41/59	73.1	-12.3 ^(cs) 112.2 ^(ch)	-43.5 ^(ds) 81.0 ^(dh)	-107 ^(es) -19.8 ^(eh)	192500	2.1
13 (GL639)	20	30	1.19	85	97.6 ^(a)	-	-11.9	-43.2	-111	333300	2.2
14 (A3)	20	30	1.4	100	49/51	71.9	-13.5 ^(cs) 107.9 ^(ch)	-48.9 ^(ds) 76.5 ^(dh)	-108 ^(es) -18.6 ^(eh)	335000	2.1
15 (G1169)	20	95	3.4	97.2	97.2 ^(a)	-	-13	-48.0	-108	185000	2.1
16 (G1131)	20	310	3.5	100	34/66	70.5	-16.5 ^(cs) 104 ^(ch)	-31.4 ^(ds) 93.0 ^(dh)	-112 ^(es) -21.6 ^(eh)	176000	2.0
17 (G1132)	20	160	4.2	100	60/40	70.8	-19 ^(cs) 106 ^(ch)	-33.0 ^(ds) 95.2 ^(dh)	-107 ^(es) -23.0 ^(eh)	220000	2.0
18 (G1136)	20	160	4.9	100	69/31	66.8	-19 ^(cs) 106.6 ^(ch)	-38 ^(ds) 98 ^(dh)	-108 ^(es) -24.2 ^(eh)	193000	2.1
19 (A4)	20	45	2.1	100	45/55	71.8	-11.2 ^(cs) 109.3 ^(ch)	-53.6 ^(ds) 76.3 ^(dh)	-106 ^(es) 23.4 ^(eh)	220000	2.2

【表 1 - 2】

20 (A5)	20	60	2.8	100	26/74	74	-9.6 ^(es) 123.7 ^(eh)	-34.4 ^(ds) 106.8 ^(dh)	-111 ^(es) -15.6 ^(eh)	165000	2.0
21 (GL694)	0	60	0.133	9	98 ^(a)	-	-11.7	-46.2	n.d.	490000	1.9
22 (GL695)	0	105	0.242	17	98 ^(a)	-	-11.6	-46.1	n.d.	n.d.	n.d.
23 (GL696)	0	145	0.377	27	98 ^(a)	-	-11.7	-46.3	n.d.	n.d.	n.d.
24 (GL697)	0	195	0.558	40	98 ^(a)	-	-11.4	-46.5	n.d.	n.d.	n.d.
25 (GL698)	0	240	0.759	54	98 ^(a)	-	-10.9	-45.8	n.d.	n.d.	n.d.

- (a) : % 1, 4 - シス ;
 (b) : ^{13}C - NMR 分析で求められた 1, 2 シンジオタクチック構造のポリブタジエンブロックにおけるジシンジオタクチック三連子含有量 [(r r) %]
 (c) : 融点 ;
 (d) : 結晶化温度 ;
 (e) : ガラス転移温度 ;
 (cs) : 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックの融点 ;
 (ch) : 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックの融点 ;
 (ds) : 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックの結晶化温度 ;
 (dh) : 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックの結晶化温度 ;
 (es) : 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックのガラス転移温度 ;
 (eh) : 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックのガラス転移温度 ;
 n . d . : 測定せず

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

[1] 以下の式 (I) :

$\text{PB}_1 - \text{PB}_2$ (I)

(式中、 PB_1 は 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックに対応し、 PB_2 は 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックに対応する) を有する、本質的に 1, 4 - トランス単位を含有しない、1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロック及び 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックから構成される立体規則性ジブロックポリブタジエン。

[2] 前記立体規則性ジブロックポリブタジエンが、以下の特徴 :

赤外分析にかけると (FT - IR)、前記 1, 4 - シス及び 1, 2 配列に典型的なバンドがそれぞれ 737 cm^{-1} 及び 911 cm^{-1} に集まり、

^{13}C - NMR 分析にかけると、前記 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックと前記 1, 2 構造を有するポリブタジエンブロックとの間の接合点に特徴的なシグナルが 30.7 ppm 、 25.5 ppm 及び 41.6 ppm にくるを有する、前記 [1] に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

[3] 前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

前記 1, 4 - シス構造を有するブロックが、 -100 以下、好ましくは $-104 \sim -113$ のガラス転移温度 (T_g)、 -2 以下、好ましくは $-5 \sim -20$ の融点 (T_m) 及び -25 以下、好ましくは $-30 \sim -54$ の結晶化温度 (T_c) を有し、

前記 1, 2 シンジオタクチック構造を有するブロックが、 -10 以下、好ましくは $-14 \sim -24$ のガラス転移温度 (T_g)、 70 以上、好ましくは $95 \sim 140$ の融点 (T_m) 及び 55 以上、好ましくは $60 \sim 130$ の結晶化温度 (T_c) を有する、前記 [1] 又は [2] に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

[4] 前記立体規則性ジブロックポリブタジエンが、

$1.9 \sim 2.2$ の M_w / M_n 比 (M_w = 重量平均分子量、 M_n = 数平均分子量) に対応する多分散指数 (PDI) を有する、前記 [1] ~ [3] のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

[5] 前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

前記 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックが、室温、静穏条件 (すなわち、ストレスに供さない) では非晶質であり、前記 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロック中に存在するブタジエン単位の総モル量に対して $96\text{ mol}\%$ 以上、好ましくは $97 \sim 99\text{ mol}\%$ の 1, 4 - シス含有量を有する、前記 [1] ~ [4] のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

[6] 前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

前記 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックが、15%以上、好ましくは60～80%のシンジオタクチック三連子含有量〔(rr)%〕を有する、前記〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

〔7〕前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

1, 4 - シス / 1, 2 モル比が15 : 85～80 : 20、好ましくは25 : 75～70 : 30である、前記〔1〕～〔6〕のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

〔8〕前記立体規則性ジブロックポリブタジエンが、

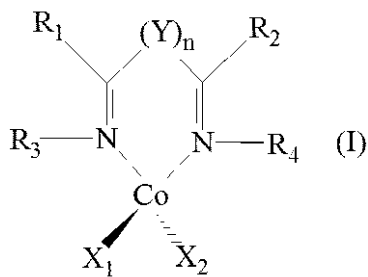
100000～800000 g / モル、好ましくは150000～600000 g / モルの重量平均分子量 (M_w) を有する、前記〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

〔9〕1, 3 ブタジエンを、少なくとも1種のイミン窒素を含む少なくとも1種のコバルト錯体を含む触媒系の存在下、完全又は部分立体特異性重合に供することで1, 4 - シスリビング構造のポリブタジエンを得て、

少なくとも1種の単座芳香族ホスフィン及び任意で1, 3 - ブタジエンを添加し、前記立体特異性重合を継続することで1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロック及び1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックから構成される立体規則性ジブロックポリブタジエンを得ることを含む、前記〔1〕～〔8〕のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエンを調製するための方法。

〔10〕前記少なくとも1種のイミン窒素を含むコバルト錯体が、一般式 (I) :

【化 1】



(式中、n は 0 又は 1 であり、

Y は基 - C R ' R ' ' (同じ又は異なる R ' 及び R ' ' は水素原子又は線状若しくは分岐 C₁ - C₂₀、好ましくは C₁ - C₁₅ アルキル基を表す) 又は任意で置換される二価芳香族基を表し、

同じ又は異なる R₁ 及び R₂ は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 C₁ - C₂₀、好ましくは C₁ - C₁₅ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基から選択され、あるいは R₁ 及び R₂ は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 4～6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 C₁ - C₂₀、好ましくは C₁ - C₁₅ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意でヘテロ原子、例えば酸素、硫黄、窒素、ケイ素、リン、セレンを含有し、

同じ又は異なる R₃ 及び R₄ は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 C₁ - C₂₀、好ましくは C₁ - C₁₅ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択され、

あるいは R₂ 及び R₄ は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3～6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 C₁ - C₂₀、好ましくは C₁ - C₁₅ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄、窒素、ケイ素、リン、セレンを含有し、

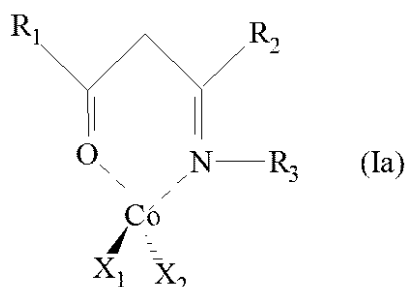
あるいは R₁ 及び R₃ は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3～6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 C₁ - C₂₀、好ましくは C₁ - C₁₅ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄、窒素、ケイ素、リン、セレンを含有し、

同じ又は異なる X_1 及び X_2 はハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨードを表し、あるいは線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、 $-OCOR_5$ 基又は $-OR_5$ 基 (R_5 は線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基から選択される) から選択される)

を有するコバルトのビス-イミン錯体から選択される、前記〔9〕に記載の方法。

〔11〕前記少なくとも1種のイミン窒素を含むコバルト錯体が、一般式 (I a) :

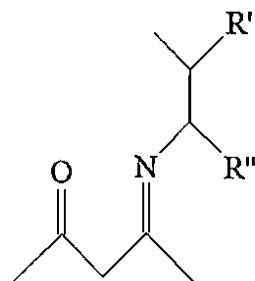
【化2】



(式中、同じ又は異なる R_1 及び R_2 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択され、

R_3 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択され、あるいは R_3 は式：

【化3】



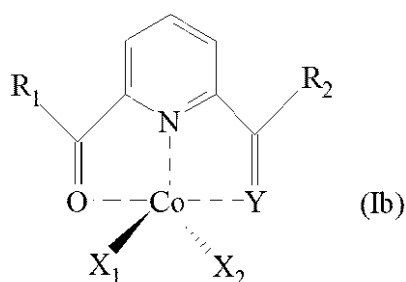
(式中、同じ又は異なる R' 及び R'' は水素原子を表し、あるいは線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択される) を有するケトイミン基を表し、

同じ又は異なる X_1 及び X_2 はハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨードを表し、あるいは線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、 $-OCOR_4$ 基又は $-OR_4$ 基 (R_4 は線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基から選択される) から選択される)

を有するコバルトのオキソ窒素化錯体から選択される、前記〔9〕に記載の方法。

〔12〕前記少なくとも1種のイミン窒素を含むコバルト錯体が、一般式 (I b) を有するコバルトのオキソ窒素化錯体：

【化4】



(式中、同じ又は異なる R_1 及び R_2 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される

線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択され、

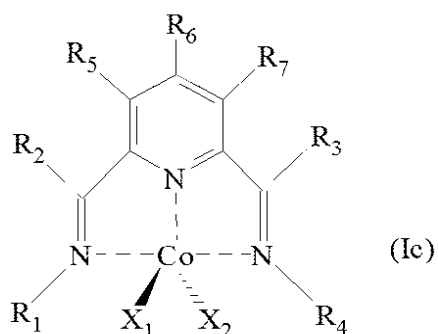
Y は酸素原子又は $-N-R_3$ 基 (R_3 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択される) を表し、

あるいは Y が $-N-R_3$ 基を表す場合、 R_2 及び R_3 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意でヘテロ原子、例えば酸素、硫黄、窒素、ケイ素、リン、セレンを含有し、同じ又は異なる X_1 及び X_2 はハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨードを表し、あるいは線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、 $-OCOR_4$ 基又は $-OR_4$ 基 (R_4 は線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基から選択される) から選択される)

から選択される、前記〔9〕に記載の方法。

〔13〕前記少なくとも 1 種のイミン窒素を含むコバルト錯体が、一般式 (Ic) :

【化 5】



(式中、同じ又は異なる R_2 及び R_3 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基から選択され、

互いに異なる R_1 及び R_4 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基、アリールアルキル基から選択され、

あるいは R_1 及び R_2 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄、窒素、ケイ素、リン、セレンを含有し、

あるいは R_3 及び R_4 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄、窒素、ケイ素、リン、セレンを含有し、

同じ又は異なる R_5 、 R_6 及び R_7 は水素原子を表し、あるいは任意でハロゲン化される線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、任意で置換されるシクロアルキル基、任意で置換されるアリール基、アリールアルキル基から選択され、

あるいは R_5 及び R_6 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄、窒素、ケイ素、リン、セレンを含有し、

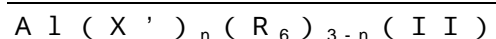
あるいは R_6 及び R_7 は任意で互いに結合して、結合している残りの原子と共に 3 ~ 6 個の炭素原子を含有する飽和、不飽和又は芳香族であり任意で線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基で置換される環を形成し得て、前記環は任意で他のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄、窒素、ケイ素、リン、セレンを含有し、

同じ又は異なる X_1 及び X_2 はハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨードを表し、あるいは線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基、 $-O-C-O-R_8$ 基又は $-OR_8$ 基 (R_8 は線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{15}$ アルキル基から選択される) から選択される)

を有するコバルトのビス-イミン-ピリジン錯体から選択される、前記〔 9 〕に記載の方法。

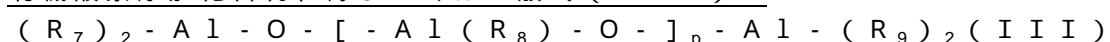
〔 14 〕前記触媒系が、炭素とは異なる元素 M' の有機化合物から選択される少なくとも 1 種の共触媒を含み、前記元素 M' が元素周期表の 2、12、13 又は 14 族に属する元素、例えばホウ素、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、スズ、より一層好ましくはアルミニウム、ホウ素から選択される、前記〔 9 〕～〔 13 〕のいずれか一項に記載の方法。

〔 15 〕前記共触媒が、一般式 (I I) :



(式中、 X' はハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨード、フッ素を表し、 R_6 は線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選択され、これらの基は任意で 1 つ以上のケイ素又はゲルマニウム原子で置換され、 n は 0 ~ 2 の整数である) を有するアルミニウムアルキルから選択される、前記〔 14 〕に記載の方法。

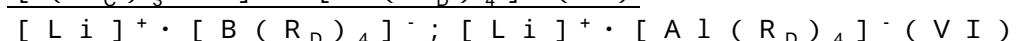
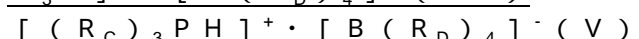
〔 16 〕前記共触媒が元素周期表の 13 又は 14 族に属する、炭素とは異なる元素 M' の有機酸素添加化合物、好ましくは一般式 (I I I) :



(式中、同じ又は異なる R_7 、 R_8 及び R_9 は、水素原子、ハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨード、フッ素を表し、あるいは線状又は分岐 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選択され、これらの基は任意で 1 つ以上のケイ素又はゲルマニウム原子により置換され、 p は 0 ~ 1000 の整数である)

を有するアルミノキサンから選択される、前記〔 14 〕に記載の方法。

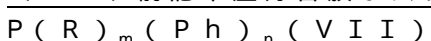
〔 17 〕前記共触媒が、前記〔 10 〕～〔 13 〕のいずれか一項にしたがって、一般式 (I)、(I a)、(I b) 又は (I c) を有するコバルト錯体から選択される、少なくとも 1 種のイミン窒素を含むコバルト錯体と反応可能であり、結合した置換基 X_1 又は X_2 を抽出して一方では少なくとも 1 種の中性化合物を、他方ではリガンドが配位した金属 (Co) を含有するカチオン及び金属 M' を含有する、負電荷が多中心構造上で非局在化する非配位有機アニオンから成るイオン化合物を生成する、炭素とは異なる元素 M' の有機金属化合物又は有機金属化合物の混合物、好ましくはアルミニウム及び特にホウ素の有機化合物から選択され、例えば、以下の一般式 (I V)、(V) 又は (V I) :



(式中、 w は 0 ~ 3 の整数であり、各基 R_C は独立して 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基を表し、各基 R_D は独立して 6 ~ 20 個の炭素原子を有する部分的に又は完全に、好ましくは完全にフッ素化されたアリール基を表し、 P は任意で置換されるピロルラジカルを表す)

で表されるものである、前記〔 14 〕に記載の方法。

〔 18 〕前記単座芳香族ホスフィンが、一般式 (V I I) :



(式中、 R は任意で置換される線状又は分岐 $C_1 - C_{16}$ 、好ましくは $C_1 - C_8$ アルキル基、 $C_3 - C_{16}$ 、好ましくは $C_3 - C_8$ シクロアルキル基、任意で置換されるアリール基、任意で置換されるフェニルから選択され、

Ph は任意で置換されるフェニルであり、

互いに異なる m 及び n は 1 又は 2 であり、 $m + n = 3$ である)

を有する芳香族ホスフィンから選択される、前記〔 9 〕～〔 17 〕のいずれか一項に記載

の方法。

〔 1 9 〕前記方法が、

ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン又はこれらの混合物等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン又はこれらの混合物等の飽和シクロ脂肪族炭化水素；1 - ブテン、2 - ブテン又はこれらの混合物等のモノ - オレフィン；ベンゼン、トルエン、キシレン又はこれらの混合物等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、ペルクロロエチレン、1 , 2 - ジクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、クロロトルエン又はこれらの混合物等のハロゲン化炭化水素から選択される不活性な有機溶媒の存在下で行われる、前記〔 9 〕～〔 1 8 〕のいずれか一項に記載の方法。

〔 2 0 〕前記不活性有機溶媒中で重合する1 , 3 - ブタジエンの濃度が、1 , 3 - ブタジエンと不活性有機溶媒との混合物の総質量に対して5 ~ 5 0 質量%、好ましくは1 0 ~ 2 0 質量%である、前記〔 1 9 〕に記載の方法。

〔 2 1 〕前記方法が、

- 7 0 ~ + 1 2 0 、好ましくは - 2 0 ~ + 1 0 0 の温度で行われる、前記〔 9 〕～〔 2 0 〕のいずれか一項に記載の方法。