

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3823398号
(P3823398)

(45) 発行日 平成18年9月20日(2006.9.20)

(24) 登録日 平成18年7月7日(2006.7.7)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 136/06 (2006.01) CO8F 136/06
CO8F 2/18 (2006.01) CO8F 2/18
CO8F 4/70 (2006.01) CO8F 4/70

請求項の数 1 (全 10 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-291686 (22) 出願日 平成8年11月1日(1996.11.1) (65) 公開番号 特開平10-130334 (43) 公開日 平成10年5月19日(1998.5.19) 審査請求日 平成15年4月24日(2003.4.24)</p>	<p>(73) 特許権者 000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96 (72) 発明者 辻本 信弘 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社高 分子 研究所内 (72) 発明者 馬場 義甫 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社高 分子 研究所内 (72) 発明者 木村 修 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社高 分子 研究所内 最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 ポリブタジエンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1,3-ブタジエン、コバルト化合物及び元素の周期律表の第I~III族の金属を含む有機金属化合物または水素化金属化合物からなる混合物の調製後、0.5分後から30分後までの間に、該混合物にアルコール、ケトン、カルボン酸エステル及びスルホキシドからなる群より選ばれるゲル抑制剤を添加し、上記混合物にゲル生成抑制剤が添加されたモノマー/触媒混合物が、水性媒質が仕込まれている重合槽に供給され、そこで別に供給される二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群より選ばれる開始剤と水性媒質中で接触させることにより、ブタジエンの重合が行われることを特徴とする懸濁重合法によるシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、水性懸濁重合法によるシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの改良された製造方法に関し、さらに詳しくは、ゴム状ゲル化物の生成の少ないシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンを製造するため、工業的に有利な水性懸濁重合法に関する。

【0002】

【従来の技術】

シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン(以下「SPB」と略称する)は、比較的高い融点、高い結晶性及び優れた耐溶剤性を有しており、例えば、フィルム、繊維、塗料、接着

剤等の分野において広い工業的用途を有している。また、S P Bは側鎖に反応性のあるビニル基を有しているため、各種のエラストマーの補強用やポリマーアロイの原料として広い用途を有している。

【0003】

このように広い工業的用途をもつS P Bは、古くは溶液重合法によって製造されていたが（例えば、特公昭47-19892号公報、特公昭56-18005号公報を参照）、溶液重合においては、重合の進行につれて、生成するS P Bが重合槽の内壁や攪拌羽根に析出付着し、攪拌を満足に行うことができなくなるという問題がある。

【0004】

かかる問題を解決するために、水性懸濁重合法が開発され（特公昭62-58613号公報を参照）、その後、水性懸濁重合法によるS P Bの製造のための改良法がいくつか提案されている。それらの方法は、基本的には、1,3-ブタジエン、コバルト化合物及び元素の周期律表の第I～III族の金属を含む有機金属化合物または水素化金属化合物からなる混合物を、二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群より選ばれる開始剤と、水性媒質中で接触させることからなるものである（例えば、特開平6-25311号公報、特開平6-25312号公報、特開平6-293852号公報を参照）。

10

【0005】

この水性懸濁重合法においては、触媒成分であるコバルト化合物及び該有機金属化合物又は金属水素化物と水との直接接触による分解を回避するため、これら触媒成分を予めブタジエンモノマーと混合する方法がとられている。しかし、ブタジエンモノマーとコバルト化合物及び有機金属化合物又は金属水素化物との混合の際に、ブタジエンモノマーの一部が重合してゴム状ゲル化物が生成し、それが混合槽の内壁や攪拌羽根に付着し、或いは混合槽から重合槽に至るライン中のソトレーナー、ポンプ弁、注入ノズル等の部分に付着堆積し、最終的にはラインを閉塞してしまう等の問題があった。

20

【0006】

【発明の解決しようとする課題】

本発明は、1,3-ブタジエン、コバルト化合物及び元素の周期律表の第I～III族の金属を含む有機金属化合物または水素化金属化合物からなる混合物を、二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群より選ばれる開始剤と、水性媒質中で接触させることからなる、懸濁重合法によるシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの製造方法において、ゴム状ゲル化物の生成が抑制されたポリブタジエンの製造方法を提供するものである。

30

【0007】

【課題解決のための手段】

本発明は、1,3-ブタジエン、コバルト化合物及び元素の周期律表の第I～III族の金属を含む有機金属化合物または水素化金属化合物からなる混合物の調製後、0.5分後から30分後までの間に、該混合物にアルコール、ケトン、カルボン酸エステル及びスルホキsidからなる群より選ばれるゲル抑制剤を添加し、上記混合物にゲル生成抑制剤が添加されたモノマー/触媒混合物が、水性媒質が仕込まれている重合槽に供給され、そこで別に供給される二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群より選ばれる開始剤と水性媒質中で接触させることにより、ブタジエンの重合が行われることを特徴とする懸濁重合法によるシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの製造方法に関する。

40

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明においては、まず、ブタジエンモノマーと触媒成分であるコバルト化合物及び元素の周期律表の第I～III族の金属を含む有機金属化合物または水素化金属化合物とを混合する。

【0009】

ブタジエンモノマーとしては、1,3-ブタジエンを単独で使用する事ができるが、1,3-ブ

50

タジエンを主体とし且つ他の不飽和モノマー、例えば、イソプレン、クロロプレン、ミルセン等の共役ジエンや、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1等のオレフィン、及びノ又はスチレンや -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等から選ばれる少なくとも1種のモノマーを含んでいてもよい。

しかし、該他の不飽和モノマーの含有量は、モノマーの全量に基づいて一般には90モル%まで、特に70モル%までにとどめることが望ましい。

【0010】

触媒成分としてのコバルト化合物としては、チーグラ触媒において通常使用されるコバルトの塩や錯体が好ましく用いることができる。具体的には、例えば、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアリールフォスフィン錯体やトリアルキルフォスフィン錯体、もしくはピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体等が挙げられる。

10

【0011】

また、触媒成分として上記コバルト成分と組み合わせて使用される周期律表の第I~III族の金属を含む有機金属化合物又は金属水素化物もまた、チーグラ触媒において通用使用されるものが同様に使用可能であり、上記の第I~III族の金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなどが挙げられ、中でもリチウム、マグネシウム、アルミニウムなどが好適である。

20

【0012】

しかして、上記有機金属化合物としては、有機リチウムや有機マグネシウム、有機アルミニウム等が有利に用いられ、これらの化合物の中で好ましいのは、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイド等である。中でも、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアリルアルミニウムが特に好ましい。

【0013】

また、上記金属水素化物としては、コバルト化合物の還元能を有する化合物が好適に使用される。その具体例としては、リチウムアルミニウムヒドライド、ナトリウムボロンヒドライド、リチウムボロンヒドライドなどが挙げられる。

30

【0014】

以上に述べたブタジエンモノマー、コバルト化合物及び有機金属化合物又は金属水素化物の混合は、無溶媒下に行うことができるが、場合によってはこれら成分に対して不活性な溶媒、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、n-ヘキサン、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒や、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等の溶媒中で行ってもよい。混合は、通常、約 -60 ~ 約 50、好ましくは約 -30 ~ 約 40 の範囲内の温度において攪拌下を実施することができる。

【0015】

ブタジエンモノマーに対するコバルト化合物及び有機金属化合物又は金属水素化物の混合割合は、これら化合物の種類等に応じて変えることができるが、一般には、ブタジエンモノマー中の1,3-ブタジエン 1モルに対して、コバルト化合物は、コバルト原子換算で 0.0001~0.01モル、好ましくは 0.00002~0.005 モルの範囲内で使用することができる。また、有機金属化合物又は金属水素化物は、コバルト化合物 1モルに対して一般には、0.1~500 モル、好ましくは 0.5~100 モルの範囲内で使用することができる。

40

【0016】

本発明に従えば、上記の如くして調製されるモノマー/触媒混合物に対して、ゲル生成抑制剤として、アルコール、ケトン、カルボン酸エステル及びスルホキシドからなる群から選ばれる化合物が添加される。

【0017】

50

これらの化合物は、上記モノマー/触媒混合物が水性懸濁重合に付されるまでの間に起こりうる望ましくない重合によるゴム状ゲル化物の生成を阻止するために該混合物に添加するものであるから、該混合物の調製後できるだけ短時間内に、例えば、ブタジエンモノマーに対してコバルト化合物及び有機金属化合物又は金属水素化物を添加し終わった後、均一な混合物が形成されたと推定される 0.5分後から30分後までの間に添加し均一に混合することが望ましい。

【0018】

上記ゲル生成抑制剤の添加量は、コバルト化合物中のコバルト原子 1モル当たり 1モル以上であれば、特に厳密に制限されるものではなく、用いる抑制剤の種類等に応じて広い範囲にわたって変えることができるが、必要以上に多量に添加しても不経済であり、且つまた過度に大量に添加すると最終的に得られるSPBの融点が著しく低下する可能性があるので、一般的には、コバルト化合物中のコバルト原子 1モル当たり 1~100000モル、特に 2~50000モルの範囲内で添加するのが好適である。

10

【0019】

本発明に従いゲル生成抑制剤としては使用しうるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキサノール、オクタノールなどの脂肪族アルコール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロドデカノールなどの脂環式アルコール、ベンジルアルコール、ジフェニルカルビノール、シンナミルアルコール、o-アニスアルコール、m-アニスアルコール、p-アニスアルコールなどの芳香族アルコール、エチレングリコールやプロピレングリコールなどのジオールやグリセリンなどの多価アルコールが挙げられる。

20

【0021】

ケトンとしては、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、イソプロピルメチルケトン、ブチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、ピナコロン、ジエチルケトン、ブチロン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロドデカノン等の脂環式ケトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、ベンゾフェノン、ジベンジルケトン、アセトナフトン等の芳香族ケトン等が挙げられる。又ジケトン等も用いられる。

30

【0022】

カルボン酸エステルとしては、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、酪酸エステル、吉草酸エステル、カブロン酸エステル、エナント酸エステル、カプリル酸エステル、ペラルゴン酸エステル、ウンデシル酸エステル等の飽和脂肪酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、ウンデシレン酸エステル、オレイン酸エステル等の不飽和脂肪酸エステル、安息香酸エステル、フェニル酢酸エステル等の芳香族カルボン酸エステル、及びアセト酢酸エステル等のケト酸エステル等が挙げられる。

【0023】

ここで、上記のエステルのアルコール部分を形成する残基としては、炭素数の 1~20のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、アミル基、iso-アミル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

40

【0024】

ニトリルとしては、アセトニトリル、ベンゾニトリル、アクリロニトリル、プロピオニトリル等が挙げられる。

【0025】

スルホキシドとしては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジ-n-プロピルスルホキシド、ジ-n-ブチルスルホキシド、ジイソアミルスルホキシド、ジ-n-ヘプチルスルホキシド、ジビニルスルホキシド、ジリルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、ジベンシルスルホキシド、メチルアリルスルホキシド等を挙げられる。

【0028】

50

以上に述べたゲル生成抑制剤はそれぞれ単独で用いることができ、二種もしくはそれ以上併用してもよい。上記ゲル生成抑制剤中、好適なものとしては、アルコール、ケトン、カルボン酸エステルが挙げられ、中でも、ブタノール、ヘキサノール、アセトン、ジメチルスルホキシド、酢酸エチルなどが好適に用いられる。

【0029】

本発明に従い、ゲル生成抑制剤が添加されたモノマー/触媒混合物は、通常、水性媒質が仕込まれている重合槽に供給され、そこで別に供給される開始剤と接触させることにより、ブタジエンの重合が行われる。

【0030】

開始剤としては、二硫化炭素 (CS_2)、イソチオシアン酸フェニル (C_6H_5NCS)
又はキサントゲン酸化合物 (CH_3CH_2OCSH 又はその塩もしくはエステル) が使用されるが、中でも二硫化炭素が好適である。これらの開始剤は、一般に、触媒として使用されるコバルト化合物中のコバルト原子 1モル当たり 0.1~5000モル、好ましくは 0.5~1000モルの範囲内で使用することができる。

10

【0031】

一方、水性媒質としては、通常の懸濁重合に際して使用される媒質と同じものを用いることができ、例えば、水に塩化カルシウムの如き無機塩やポリビニルアルコール等の分散剤及び/又は界面活性剤を溶解又は分散させたものが挙げられる。分散剤は通常、水 100重量部当たり 0.01 ~ 1重量部の範囲内で使用することができ、また、水は1,3-ブタジエン 1モルに対して 1~30モル、特に 2~20モルの範囲内の量で用いることが好ましい。

20

【0032】

また、水性媒質には必要に応じて、比重が 1.1 (20) 以上の高比重の不活性有機溶媒を添加することもできる。かかる高比重の不活性有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、四塩化炭素、クロロホルム、ブromoホルム、トリクレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ブromoベンゼン、クロロトルエン、ジクロロベンゼン、ジブromoベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；クロロフェノール、ブromoフェノール、ペンタクロロフェノール、ペンタブromoフェノール等のハロゲン化フェノール；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチル硫酸やジエチル硫酸等の硫酸ジエステル類等が好ましく用いられる。

【0033】

該高比重不活性有機溶媒の使用により、粒径が小さく且つ粒径分布の狭い粒子状のSPBを得ることができる。上記高比重不活性有機溶媒の中、ハロゲン化脂肪族炭化水素、殊に塩化メチレンが好適である。

30

これら高比重不活性有機溶媒を用いる場合、その使用量は、重合に供する1,3-ブタジエン 100容量部当たり、10~100 容量部、好ましくは20~80容量部、特に好ましくは40~60容量部の範囲内とすることができる。

【0034】

さらに、重合系には、生成するSPBの融点調節剤として、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び燐酸エステルからなる群から選ばれる化合物を添加してもよい。これらの化合物は、ゲル生成抑制剤として前に記載した化合物と同じものであることができるが、しかし、必ずしもゲル生成抑制剤として用いる化合物と同一の化合物を使用する必要はなく、別の化合物を用いてもよい。

40

【0035】

かかる融点調節剤の使用量は、最終のSPBに望まれる融点によって異なるが、一般には、前述したゲル生成抑制剤との合計で、1,3-ブタジエン 1モル当たり 0.00001~100 モル、好ましくは 0.00002~50モルの範囲内で使用することができる。

【0036】

1,3-ブタジエンの水性懸濁重合は、通常、約 0~約 100 の範囲、好ましくは約10~約50の範囲内の温度において、常圧下又は10気圧(ゲージ圧)程度までの加圧下に行われる。重合時間は通常10分間ないし12時間、好ましくは30分間ないし 6時間程度とすることができる

50

できる。

【0037】

この重合により生成するSPBは、常法に従い、水性媒質から分離し、必要に応じて乾燥後の後処理に供することができる。

【0038】

以上に述べた本発明の方法によれば、モノマー/触媒混合物の調製後、重合に供されるまでの間にゴム状ゲル化物の生成が抑制されるので、本発明の方法はSPBの工業的生産において極めて有用である。

【0039】

【実施例】

(測定方法)

SPBの融点(T_m)はDSCチャートから求め、吸熱ピークに対応する温度を融点とした。

DSCはセイコー電子工業株式会社製SSC 5200を使用し、試料量10mg、昇温速度10 /分の条件で、窒素雰囲気下で測定した。

【0040】

実施例1

(1) モノマー/触媒混合物

窒素置換した400mL オートクレーブにブタジエン 150g(2.8モル) を注入する。コバルトオクトエートを 0.6ミリモルおよびトリエチルアルミニウム 1.8ミリモルを添加して 1分 20

【0041】

(2) モノマー/触媒混合物のゲル化物の生成量の測定

メタノール 600mLを入れた容器に、上記(1)の方法で調製したモノマー/触媒混合物を添加して、ゲル化物を析出させ、ペーパーフィルターで濾過後乾燥した。ゴム状ゲル化物の生成量は、0.068gであった。

【0042】

実施例2及び3

アセトン 0.130モルの代わりにジメチルスルホキシドを下記表1に示す量で用いる以外、実施例1(1)と同様にしてモノマー/触媒混合物を調製し、実施例1(2)におけると同様 30

にしてゲル化物の生成量を測定した。
その結果を、実施例1の結果を含めて表1に示す。

【0043】

実施例4

(1) モノマー/触媒混合物の調製

窒素置換した400mL オートクレーブにブタジエン 150g(2.8モル) を注入する。コバルトオクトエートを 0.6ミリモルおよびトリエチルアルミニウム 1.8ミリモルを添加して 1分 後、ゲル抑制剤としてアセトン 0.065モルを添加して、室温で 5時間攪拌した。

【0044】

(2) 重合

窒素置換した 1.5L のオートクレーブにイオン交換水 600mL、ポリビニルアルコール 2g、塩化メチレン 120mL及び融点調節剤としてアセトン 30mL (0.412モル) を添加して、攪拌しながら10 に温度設定した。上記(1) で調製したモノマー/触媒混合物をオートクレーブ中に添加して10 で10分間分散させた後、二硫化炭素 0.8ミリモルを添加して重合を開始した。30 で60分間重合を行った。

重合後、未反応モノマーを開放し、老化防止剤を添加し、ポリビニルアルコールを水洗浄し、ペーパーフィルターで濾過後、乾燥してSPBを得た。

SPBの収量は 130g (収率 87%) であり、SPBの融点は 148 であった。

【0045】

(3) モノマー/触媒混合物中のゲル化物の生成量の測定

10

20

30

40

50

メタノール 600mLを入れた容器に、(1)の方法で調製した混合物を添加して、ゲル化物を析出させ、ペーパーフィルターで濾過後乾燥した。ゴム状ゲル化物の生成量は、0.121gであった。

【0046】

実施例5～11

ゲル抑制剤及び融点調節剤として下記表2に示すものを所定量で用いる以外、実施例4(1)及び(2)と同様にしてSPBを製造し、その収量及び融点を測定した。また、実施例4(3)と同様にしてモノマー/触媒混合物中のゴム状ゲル化物の生成量を測定した。その結果を、実施例4の結果も含めて表3に示す。

【0047】

比較例1

実施例4(1)において、アセトンの使用を省略した以外、実施例4と同様の操作を行った。その結果を表2に示す。熟成時にアセトンを用いずに行った以外は、実施例4と同様にした。その結果を表3に示した。

【0048】

実施例12

パイロットプラント(145L重合槽、40L混合槽)を用いて、セミバッチ方式の重合を行った。

窒素置換した重合槽に、イオン交換水60L、ポリビニルアルコール15g、および二硫化炭素160ミリモルを仕込み、攪拌しながら20に温度設定した。

窒素置換した混合槽に、ブタジエン24L、コバルトオクトエート60ミリモル、およびトリエチルアルミニウム120ミリモルを仕込み、10で攪拌して混合物を調製した。

10分後、混合槽にアセトン100mLを添加し、混合物を300mL/分の供給速度で重合槽に80分間供給し、供給後、30分間重合を行った。混合槽、供給ラインにゲル化物の付着は見られず、13.0kgのSPBが得られた。

【0049】

比較例2

混合槽にアセトンを添加しない以外は、実施例12と同様の操作を行った。重合槽への混合物供給を開始してから15分後に、混合槽から重合槽へのラインにあるポンプ弁、注入ノズルなどにゲル化物が付着閉塞したため、重合を停止せざる得なかった。

【0050】

【表1】

実施例	ゲル生成抑制剤		ゴム状ゲル化物生成量(g)
	種類	添加量 (mmol)	
1	アセトン	0.130	0.068
2	ジメチルスルホキシド	0.017	0.030
3	ジメチルスルホキシド	0.034	0.011

【0051】

【表2】

10

20

30

40

実施例	ゲル生成抑制剤		融点調節剤	
	種類	添加量 (mmol)	種類	添加量 (mmol)
4	アセトン	0.065	アセトン	0.412
5	ジメチルスルホキシド	0.262	アセトン	0.215
6	ジメチルスルホキシド	0.067	アセトン	0.477
7	ジメチルスルホキシド	0.173	アセトン	0.477
8	ヘキサノール	0.05	ヘキサノール	0.20
9	ヘキサノール	0.10	ヘキサノール	0.15
10	酢酸エチル	0.10	—	—
11	酢酸エチル	0.30	—	—
比較例				
1	—	—	アセトン	0.477

10

20

【 0 0 5 2 】

【 表 3 】

実施例	モノマー／触媒 混合物中のゴム状 ゲル化物生成量 (g)	生成SPB	
		収量 (g)	融点 (°C)
4	0.121	130	148
5	0.039	132	147
6	0	125	147
7	0	120	145
8	0.030	123	144
9	0.012	125	145
10	0.102	80	170
11	0.040	120	148
比較例			
1	0.598	130	148

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 坂上 修一

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高

分子研究所内

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開平06-025311(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/00-246/00