(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3687259号
(P3687259)
(45)発行日　平成17年8月24日(2005.8.24)　(24)登録日　平成17年6月17日(2005.6.17)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08F 4/68　C08F 4/68
C08F 36/00　C08F 36/00　５１０

請求項の数 4　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平9-86352
(22)出願日　平成9年4月4日(1997.4.4)
(65)公開番号　特開平9-324009
(43)公開日　平成9年12月16日(1997.12.16)
審査請求日　平成15年1月17日(2003.1.17)
(31)優先権主張番号　特願平8-83863
(32)優先日　平成8年4月5日(1996.4.5)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(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　猪飼　滋
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　今岡　孝治
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　甲斐　義幸
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　山下　純
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

(54)【発明の名称】共役ジエン重合用触媒

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）一般式ＭＲ（Ｏ）$Ｘ_2$（式中、Ｍは周期律表第Ｖ族遷移金属を示し、Ｒはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示し、Ｘは水素、ハロゲン、炭素数１から20の炭化水素基、アルコキシ基又はアミノ基を示す。）で示される周期律表第Ｖ族遷移金属化合物、並びに（Ｂ）非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルミノキサンから得られる共役ジエン重合用触媒。
【請求項２】
該（Ａ）周期律表第Ｖ族遷移金属化合物において、Ｍがバナジウムであることを特徴とする請求項１に記載の共役ジエン重合用触媒。
【請求項３】
該（Ａ）周期律表第Ｖ族遷移金属化合物において、Ｒがシクロペンタジエニル基であることを特徴とする請求項１～２に記載の共役ジエン重合用触媒。
【請求項４】
該（Ａ）周期律表第Ｖ族遷移金属化合物がシクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライドであることを特徴とする請求項１～３に記載の共役ジエン重合用触媒。
【発明の詳細な説明】
【０００１】

【発明の属する技術分野】
本発明は、新規な周期律表第Ｖ族遷移金属化合物系触媒、及び当該触媒を用いた共役ジエン類の重合体の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
共役ジエンは、重合触媒によって種々のミクロ構造を有するポリマーが得られることが知られている。特に、ハイシス構造に適度に1,2-構造を含んだポリブタジエンは、ビニル芳香族系重合体の耐衝撃性付与剤が期待されている。
【０００３】
ブタジエンの重合触媒として、バナジウム化合物を用いる触媒系が知られている。例えば、Chim. e Ind., 40, 362 (1958)などには、触媒として VCl_3 －AlR_3を用いる方法が報告されているが、トランス100%に近い結晶性ポリブタジエンが得られ、重合活性が極めて悪い。
【０００４】
また、Macromol. Chem. Phys., 195, 1389 (1994) などには、触媒として $V(acac)_3$ －メチルアルモキサンを用いる方法が報告されているが、触媒活性の向上は見られるものの、トランス 99%以上のポリブタジエンが得られている。
【０００５】
Polymer Preprints, Japan 43 , 1708 (1994) には同種の触媒系で、シス63% 、トランス14% 、1,2- 21%のポリブタジエンが報告されているが、活性が低い。特公昭47-1212 号公報には、塩化メチレン中、$VO(OR)_3$ 等のバナジウム化合物－トリアルキルアルミニウム－水からなる触媒系によるブタジエンの重合が開示されているが、活性が低い。
【０００６】
一方、メタロセン系化合物を用いたブタジエンの重合としては、例えば、Macromol. Symp., 89 , 383 (1995)には$CpTiCl_3$ （シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド）－メチルアルモキサンが報告されているが、重合活性が極めて低い。
【０００７】
また、シクロペンタジニル基（Cp）を二つ含有する遷移金属化合物を用いたブタジエンの重合としては、例えば、高分子論文集 31 , 759 (1974)には Cp_2Ni、Cp_2TiCl_2、Cp_2ZrCl_2 を用いたブタジエンの重合を行い、トランス含量の高いポリマーを得ている。しかし、これらの触媒系は活性が低い問題点がある。
【０００８】
バナジウム金属のメタロセン系化合物を用いた重合触媒としては、例えば、特公平4-41166 号公報にはビス（シクロペンタジエニル）バナジウムジクロリドの記載があるがエチレン、プロピレンあるいはα－オレフィンの（共）重合に関するものであり、共役ジエンの重合に関しては記載されていない。また、特表平1-501633号公報には、ビス（シクロペンタジエニル）バナジウムジクロリドの例示があるが、エチレン－ブタジエンの共重合体に関するものである。
【０００９】
特公昭46-20494号公報には、バナジウムのシクロペンジエニル錯体－ハロゲン含有有機アルミニウム－含酸素化合物からなる触媒系によるポリブタジエンの製造方法が開示されている。バナジウムのシクロペンジエニル錯体として$CpVCl_3$が例示されているが、重合活性が低い問題点がある。また、助触媒の有機アルミニウムにはハロゲン成分を含むことが必須となっている。
【００１０】
また、特開昭64-66216号、特表昭63-501962 号、特表平1-501633号には、バナジウムのメタロセン化合物とアルモキサンの組み合わせからなるオレフィンとジエンとの共重合触媒が開示されている。
これらは、バナジウムメタロセンとしてビス（シクロペンタジエニル）バナジウムジクロライド[$(\eta^5C_5H_5)_2VCl_2$]が例示されているが、これを用いた実施例の記載はない。

【００１１】
特表平7-509016号には、イオン化剤とポリアニオン補助配位子としてイミドを有する[(η^5C_5H_5)VCl_2N(p-CH_3-C_6H_4)]あるいはカルボライドを有する(η^5C_5(CH_3)$_5$)($C_2B_9H_{11}$)Ta(CH_3)$_2$ などの触媒系が開示されているが、いずれも共役ジエンの重合又は共重合の記載がない。
【００１２】
共役ジエンは、重合触媒によって種々のミクロ構造を有するポリマーが得られることが知られている。特に、ハイシス構造に適度に1,2-構造を含んだポリブタジエンは、ポリスチレンなどのビニル芳香族系重合体の耐衝撃性付与剤が期待されている。
これまで耐衝撃性ポリスチレン用ポリブタジエンとしては、それらはブチルリチウム系触媒によるものが知られているが、コバルト系触媒から得られるポリブタジエンと比べてシス構造の含有量が少ないため粘度が高い。
コバルト系触媒系としては、特開昭55-129403 号公報及び同59-232106 号公報には、リン酸塩、有機アルミニウム、水、コバルト化合物からなる触媒系、有機アルミニウム、水、ジチオカルバミン酸コバルト化合物からなる触媒系が開示されている。しかし、活性が充分とは言えない。
【００１３】
【発明が解決しようとする課題】
新規な周期律表第Ｖ族遷移金属化合物系共役ジエン重合用触媒を提供することを目的とする。
【００１４】
【問題点を解決するための手段】
本発明は、（Ａ）一般式ＭＲ（Ｏ）X_2（式中、Ｍは周期律表第Ｖ族遷移金属を示し、Ｒはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示し、Ｘは水素、ハロゲン、炭素数１から20の炭化水素基、アルコキシ基又はアミノ基を示す。）で示される周期律表第Ｖ族遷移金属化合物、並びに（Ｂ）非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルミノキサンから得られる共役ジエン重合用触媒に関する。
また、本発明は、該（Ａ）周期律表第Ｖ族遷移金属化合物において、Ｍがバナジウムであることを特徴とする上記の共役ジエン重合用触媒に関する。
また、本発明は、該（Ａ）周期律表第Ｖ族遷移金属化合物において、Ｒがシクロペンタジエニル基であることを特徴とする上記の共役ジエン重合用触媒に関する。
また、本発明は、該（Ａ）周期律表第Ｖ族遷移金属化合物がシクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライドであることを特徴とする上記の共役ジエン重合用触媒に関する。
【００１７】
【発明の実施の形態】
本発明の触媒の（Ａ）成分は、一般式ＭＲ（Ｏ）X_2で示される周期律表第Ｖ族遷移金属化合物である。一般式ＭＲ（Ｏ）X_2において、Ｍは周期律表第 V族遷移金属である。具体的にはバナジウム（Ｖ）、ニオブ（Nb）、またはタンタル（Ta）などの周期律表Ｖa 族遷移金属であり、好ましくはバナジウムである。
【００１８】
Ｒはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。
【００１９】
置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基又は置換フルオレニル基における置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、トリメチルシリル基などの珪素原子を含有する炭化水素基などが挙げられる。さらにシクロペンタジエニル環がＸの一部と互いにジメチルシリル、ジメチルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、エチレン、置換エチレン等の架橋基で結合されたものも含まれる。

【００２０】
置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジ（t-ブチル）シクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1-エチル-2,3,4,5- テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ベンジル-2,3,4,5- テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-フェニル-2,3,4,5- テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2,3,4,5- テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリフルオロメチル-2,3,4,5- テトラメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。
【００２１】
置換インデニル基の具体例としては、1,2,3-トリメチルインデニル基、ヘプタメチルインデニル基、1,2,4,5,6,7-ヘキサメチルインデニル基などが挙げられる。
【００２２】
置換フルオレニル基の具体例としては、メチルフルオレニル基などが挙げられる。
【００２３】
以上の中でも、Ｒとしてはシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、1,2,3-トリメチルインデニル基などが好ましい。
【００２４】
Ｘは水素、ハロゲン、炭素数１から20の炭化水素基、アルコキシ基、又はアミノ基を示す。
ハロゲンの具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。
【００２５】
炭素数１から20の炭化水素置換基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチルなどの直鎖状脂肪族炭化水素基または分岐状脂肪族炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジルなど芳香族炭化水素基などがが挙げられる。さらにトリメチルシリルなどのケイ素原子を含有する炭化水素基も含まれる。中でも、メチル、ベンジル、トリメチルシリルメチルなどが好ましい。
【００２６】
アルコキシ基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、プロポキシ、ブトキシなどが挙げられる。さらに、アミルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、チオメトキシなどを用いてもよい。
【００２７】
アミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノなどが挙げられる。
【００２８】
以上の中でも、Ｘとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが好ましい。
【００２９】
（Ａ）成分の一般式　ＭＲ（Ｏ）X_2 において、Ｍがバナジウムである ＶＲ（Ｏ）X_2 のバナジウム化合物が好ましい。
【００３０】
本発明の一般式　ＭＲ（Ｏ）X_2 の具体的な化合物としては、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド、メチルシクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド、（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）オキソバナジウムジクロライド、（1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル）オキソバナジウムジクロライド、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）オキソバナジウムジクロライド、（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）オキソバナジウムジクロライド、（1,3-ジ（トリメチルシリル）シクロペンタジエ

ニル）オキソバナジウムジクロライド、インデニルオキソバナジウムジクロライド、（2-メチルインデニル）オキソバナジウムジクロライド、（2-トリメチルシリルインデニル）オキソバナジウムジクロライド、フルオレニルオキソバナジウムジクロライドなどが挙げられる。
上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したジメチル体も挙げられる。
【００３１】
ＲとＸが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、(t- ブチルアミド）ジメチル（η^5 －シクロペンタジエニル）シランオキソバナジウムクロライド、(t- ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル－η^5 －シクロペンタジエニル）シランオキソバナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、あるいはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したアミド体などが挙げられる。
【００３２】
シクロペンタジエニルオキソバナジウムジメトキサイド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジiso-プロポキサイド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジter-ブトキサイド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジフェノキサイド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムメトキシクロライド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムiso-プロポキシクロライド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムter-ブトキシクロライド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムフェノキシクロライドなどが挙げられる。
上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したジメチル体も挙げられる。
【００３３】
（シクロペンタジエニル）（ビスジエチルアミド）オキソバナジウム、（シクロペンタジエニル）（ビスジiso-プロピルアミド）オキソバナジウム、（シクロペンタジエニル）（ビスジn-オクチルアミド）オキソバナジウムなどが挙げられる。
【００３４】
本発明の（Ｂ）成分のうち、非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物を構成する非配位性アニオンとしては、嵩高いものが好ましく、例えば、テトラ（フェニル）ボレート、テトラ（フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラ（トリイル）ボレート、テトラ（キシリル）ボレート、（トリフェニル，ペンタフルオロフェニル）ボレート、［トリス（ペンタフルオロフェニル），フェニル］ボレート、トリデカハイドライド-7,8- ジカルバウンデカボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェートなどが挙げられる。
【００３５】
一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。
また、$(アルキル)_2N(C_6H_5)H^+$ のような活性プロトンを有するN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、トリアルキルアンモニウムカチオン、トリアリルホスホニウムカチオン、$(C_6H_5)_3C^+$ のような三置換カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、カルボランカチオン、メタルカルボランカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン、更には主元素金属、遷移金属のカチオン及びそれらにエーテル、アミンなどが配位したカチオンを挙げることができる。
【００３６】
カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンを挙げることができる。
【００３７】

アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n- ブチル) アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ(i- プロピル) アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

【００３８】

ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【００３９】

該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる

【００４０】

中でも、イオン性化合物としては、トリチルテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラ（フルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1,1'- ジメチルフェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが好ましい。

イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００４１】

また、本発明の（Ｂ）成分として、アルモキサンを用いてもよい。アルモキサンとしては、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式$(-Al(R')O-)_n$で示される鎖状アルミノキサン、あるいは環状アルミノキサンが挙げられる。（Ｒ' は炭素数１～10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び/ 又はアルコキシ基で置換されたものも含む。ｎは重合度であり、５以上、好ましくは10以上である）。Ｒ' として、はメチル、エチル、プロピル、イソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。

トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルモキサンを好適に用いることができる。

【００４２】

また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他に該トリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば無機物などの吸着水やジオールなどが挙げられる。

【００４３】

本発明においては、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分に、さらに（Ｃ）成分として周期律表第I 乃至III 族元素の有機金属化合物を組合せて共役ジエンの重合を行ってもよい。（Ｃ）成分の添加により重合活性が増大する効果がある。周期律表第I 乃至III 族元素の有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。

【００４４】

具体的な化合物としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ネオペンチルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリフッ化ホウ素、トリフェニルホウ素などを挙げることができる。

【００４５】

さらに、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機金属化合物も含まれる。また有機金属化合物は、二種類以上併用することができる。

【００４６】

また、（Ｂ）成分としてイオン性化合物を用いる場合は、（Ｃ）成分として上記のアルモキサンを組み合わせて使用してもよい。

【００４７】

各触媒成分の配合割合は、各種条件により異なるが、（Ａ）成分の周期律表第Ｖ族遷移金属化合物と（Ｂ）成分のアルミノキサンとのモル比は、好ましくは 1：1 ～ 1：10000 、より好ましくは 1：1 ～ 1：5000である。

（Ａ）成分の周期律表第Ｖ族遷移金属化合物と（Ｂ）成分のイオン性化合物とのモル比は、好ましくは 1：0.1 ～ 1：10、より好ましくは 1：0.2 ～ 1：5 である。

【００４８】

（Ａ）成分の周期律表第Ｖ族遷移金属化合物と（Ｃ）成分の有機金属化合物とのモル比は、好ましくは 1：0.1 ～ 1：1000、より好ましくは 1：0.2 ～ 1：500 である。

本発明においては、各触媒成分を無機化合物、又は有機高分子化合物に担持して用いることができる。

【００４９】

担体としての無機化合物としては、無機酸化物、無機塩化物、無機水酸化物が好ましく、少量の炭酸塩、硫酸塩を含有したものも採用できる。特に好ましいものは無機酸化物であり、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、カルシアなどを挙げことができる。これらの無機酸化物は、平均粒子径が 5～150 μ、比表面積が2 ～800m^2/g の多孔性微粒子が好ましく、例えば100 ～800 ℃で熱処理して用いることができる。

【００５０】

有機高分子化合物としては、側鎖に芳香族環、置換芳香族環、あるいはヒドロキシ基、カルボキシル基、エステル基、ハロゲン原子などの官能基を有するものが好ましい。具体例としては、エチレン、プロピレン、ポリブテンなどの化学変成によって前記官能基を有するαオレフィンホモポリマー、αオレフィンコポリマー、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、ビニルアルコール、スチレン、ジビニルベンゼンなどのホモポリマー、共重合体、さらにそれらの化学変成物を挙げることができる。これらの有機高分子化合物は、平均粒子径が 5～250 μの球状微粒子が用いられる。

【００５１】

触媒成分の添加順序は、特に、制限はないが、例えば次の順序で行うことができる。

▲１▼重合すべき共役ジエン化合物モノマーと（Ｂ）成分との接触混合物に（Ａ）成分を添加する。

▲２▼重合すべき共役ジエン化合物モノマーと（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を任意の順序で添加した接触混合物に（Ａ）成分を添加する。

▲３▼重合すべき共役ジエン化合物モノマーと（Ｃ）成分の接触混合物に（Ｂ）成分、次いで（Ａ）成分を添加する。

▲４▼重合すべき共役ジエン化合物モノマーに、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を任意の順序で接触させた混合物を添加する。

▲５▼重合すべき共役ジエン化合物モノマーに、（Ａ）成分と（Ｂ）成分と（Ｃ）成分を任意の順序で接触させた混合物を添加する。

【００５３】

共役ジエン化合物モノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3- ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどが挙げられる。

これらのモノマー成分は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００５４】
ここで重合すべき共役ジエン化合物モノマーとは、全量であっても一部であってもよい。モノマーの一部の場合は、上記の接触混合物を残部のモノマーあるいは残部のモノマー溶液と混合することができる。共役ジエンの他に、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、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の非環状モノオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状モノオレフィン、及び／又はスチレンやα－メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2- ノルボルネン、1,5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等を少量含んでいてもよい。
【００５５】
重合方法は、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、1-ブテン、シス-2- ブテン、トランス-2- ブテン等のオレフィン系炭化水素、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、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。また、1,3-ブタジエンそのものを重合溶媒としてもよい。
【００５６】
中でも、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2- ブテンとトランス-2- ブテンとの混合物などが好適に用いられる。
塊状重合や、低沸点の炭化水素溶媒を用いた重合では、溶媒回収のために大きなエネルギーが必要としない利点がある。
【００５７】
重合温度は-100～ 150℃の範囲が好ましく、-100～ 100℃の範囲がより好ましく、-50 ～ 100℃の範囲がさらにより好ましく、 -50～60℃の範囲が特に好ましい。
【００５８】
重合時間は10分～12時間の範囲が好ましく、30分～ 6時間が特に好ましい。
【００５９】
所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。
【００６０】
本発明の触媒を用いて共役ジエンを重合した場合には、得られたポリマーのミクロ構造は制御されている。シス構造の含有量は、通常40～97重量% 、好ましくは80～95重量% 、特に好ましくは85～92重量% である。ビニル構造の含有量は、通常 3～60重量% 、好ましくは 5～20重量% 、特に好ましくは 8～15重量% である。
従って、耐衝撃ポリスチレン製造用のジエンポリマーとしても有用である。
【００６１】
【実施例】
実施例において「触媒活性」とは、重合反応に使用した遷移金属化合物触媒の遷移金属 1ミリモル当たり、重合時間1 時間当たりの重合体収量(g) である。
分子量分布は、ポリスチレンを標準物質として用いたGPC から求めた重量平均分子量Mw及び数平均分子量Mnの比Mw/Mn によって評価した。
ミクロ構造は赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス740 cm^{-1}、トランス980 cm^{-1}、ビニル910 cm^{-1}の吸収強度比からミクロ構造を算出した。
【００６２】
（合成例）
〔遷移金属化合物の調製〕
Organometallics 1988, 7, 496-502頁の合成方法に準じて、バナジウムオキシ(シクロペンタジエニル）ジクロライド : $VCp(O)Cl_2$を合成し、トルエンを溶媒とする触媒溶液として調製した。

【００６３】
実施例１
〔ブタジエン重合〕
トルエン200ml にメチルアルモキサン(東ソー・アクゾー社製) 1mmol をトルエン溶液として添加し、溶液を40℃に保つ。ブタジエン 32ml を添加し、上記遷移金属化合物 1μmol をトルエン溶液として添加して、1 時間重合を行った。
HCl 含有エタノール溶液で重合を停止し、ろ過、乾燥して白色のブタジエン重合体を得た。触媒活性は6,200(g/mmol.M.h) であった。ミクロ構造はシス89.9% 、トランス 1.8% 、ビニル 8.3% であった。また、重量平均分子量は、2,540,000 、Mw/Mn は 2.06 であった。
【００６４】
実施例２
〔ブタジエン重合〕
上記メチルアルモキサンを 2mmol用いた以外は、実施例１と同様に重合を行った。その結果、ブタジエン重合体を得た。触媒活性は 7,500(g/mmol.M.h)であった。ミクロ構造はシス89.9% 、トランス 1.6% 、ビニル 8.5% であった。また、重量平均分子量は、2,730,000 、Mw/Mn は 3.34 であった。
【００６５】
実施例３
〔ブタジエン重合〕
上記メチルアルモキサンを 5mmol用いた以外は、実施例２と同様に重合を行った。その結果、ブタジエン重合体を得た。触媒活性は9,000(g/mmol.M.h) であった。ミクロ構造はシス89.9% 、トランス 1.6% 、ビニル 8.5% であった。また、重量平均分子量は、2,826,000 、Mw/Mn は 2.82 であった。
【００６６】
実施例４
〔ブタジエン重合〕
トルエン200ml にトリイソブチルアルミニウム 0.2mmolをトルエン溶液として添加し、溶液を40℃に保つ。ブタジエンを 32ml 添加した後、$[Ph_3CB(C_6F_5)_4]$を 1.5μmol 、上記遷移金属化合物 1.0μmol をトルエン溶液として添加して、1 時間重合を行った。HCl 含有エタノール溶液で重合を停止し、ろ過、乾燥して白色のブタジエン重合体を得た。触媒活性は10,200(g/mmol.M.h)であった。ミクロ構造はシス88.9% 、トランス1.7%、ビニル9.4%であった。また、重量平均分子量は、2,917,000 、Mw/Mn は 2.96 であった。
【００６７】
実施例５
〔ブタジエン重合〕
トルエン200ml にトリイソブチルアルミニウム 0.2mmolをトルエン溶液として添加し、溶液を40℃に保つ。ブタジエンを 32ml 添加した後、$[Ph_3CB(C_6F_5)_4]$を 1.5μmol を加え、水素を5 ml/min. の速度で導入しながら上記遷移金属化合物 1.0μmol をトルエン溶液として添加して、1 時間重合を行った。HCl 含有エタノール溶液で重合を停止し、ろ過、乾燥して白色のブタジエン重合体を得た。触媒活性は 8,100(g/mmol.M.h)であった。ミクロ構造はシス87.2% 、トランス3.6%、ビニル9.2%であった。また、重量平均分子量は、502,000 、Mw/Mn は1.59であった。
【００６８】
実施例６
〔ブタジエン重合〕
水素を 20ml/min.の速度で導入すること以外は、実施例５と同様の条件で重合を行った。HCl 含有エタノール溶液で重合を停止し、ろ過、乾燥して白色のブタジエン重合体を得た。触媒活性は 5,200(g/mmol.M.h)の収率でミクロ構造はシス86.7% 、トランス5.9%、ビニル7.4%であった。また、重量平均分子量は、19,000、Mw/Mn は 2.86 であった。

【００６９】
比較例１
〔ブタジエン重合〕
上記遷移金属化合物として、$VOCl_3$を 1.0μmol用いた以外は、実施例２と同様に重合を行った。その結果、実質的にポリマーは得られなかった。
【００７０】
比較例２
〔ブタジエン重合〕
上記遷移金属化合物として、$VOCl_3$を 1.0μmol用いた以外は、実施例４と同様に重合を行った。その結果、実質的にポリマーは得られなかった。
【００７１】
（実施例７）
内容量 1.5L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 300mL及びブタジエン 62gを仕込んだ。次いで、(C) 成分としてトリエチルアルミニウムを 0.75mmol 、(B) 成分としてトリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（$Ph_3CB(C_6F_5)_4$）を 0.0075mmol 、(A) 成分としてバナジウムオキシ(シクロペンタジエニル）ジクロライド : $VCp(O)Cl_2$を 0.005mmol加え、重合温度40℃で20分間重合を行った。
表２に重合結果を示した。
【００７２】
（実施例８～１０）
表１に示した条件で行った以外は、実施例７と同様に行った。表２に重合結果を示した。
【００７３】
（実施例１１～１２）
重合溶媒としてトルエンに替えてシクロヘキサンを使用し、表１に示した条件で行った以外は、実施例７と同様に行った。表２に重合結果を示した。
【００７４】
【表１】

	(A) mmol	(B) mmol	(C) mmol	重合温度 ℃	重合時間 分
実施例 7	0.005	0.0075	0.75	40	20
実施例 8	0.005	0.0075	1.0	40	20
実施例 9	0.005	0.0075	1.45	40	20
実施例10	0.005	0.0075	2.0	40	20
実施例11	0.005	0.01	0.5	40	60
実施例12	0.005	0.01	0.75	40	60

【００７５】
【表２】

	収量 g	触媒活性 g/mmol-V.h	ミクロ構造(%)			Mw ×10⁵	Mn ×10⁵	Mw/Mn
			シス	トランス	ビニル			
実施例 7	41.3	24780	87.9	2.2	9.9	19.7	9.3	2.12
実施例 8	42.1	25260	88.0	2.1	9.9	19.8	9.4	2.12
実施例 9	39.9	23940	88.4	1.9	9.7	18.3	8.0	2.29
実施例10	30.1	18060	88.8	1.6	9.6	17.8	8.9	2.00
実施例11	38.4	7680	87.2	1.1	11.7	20.7	10.7	1.94
実施例12	38.1	7620	87.1	1.3	11.6	17.5	8.4	2.08

【００７６】
【発明の効果】
新規な重合触媒を用いて、ミクロ構造が制御された共役ジエン重合体を高活性で製造する方法を提供する。
特に、ブタジエンではビニル構造の制御されたポリマー製造のための新規な触媒系を提供する。

フロントページの続き

(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

審査官　小出　直也

(56)参考文献　特開平０９－３１６１２２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F 4/60-4/70
CA(STN)
REGISTRY(STN)