

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6619923号
(P6619923)

(45) 発行日 令和1年12月11日 (2019. 12. 11)

(24) 登録日 令和1年11月22日 (2019. 11. 22)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 F	4/606	(2006. 01)	C O 8 F	4/606
C O 8 F	4/54	(2006. 01)	C O 8 F	4/54
C O 8 F	4/602	(2006. 01)	C O 8 F	4/602
C O 8 F	36/04	(2006. 01)	C O 8 F	36/04

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-117166 (P2014-117166)	(73) 特許権者	000000206
(22) 出願日	平成26年6月6日 (2014. 6. 6)		宇部興産株式会社
(65) 公開番号	特開2015-17246 (P2015-17246A)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43) 公開日	平成27年1月29日 (2015. 1. 29)	(74) 代理人	100106297
審査請求日	平成29年4月17日 (2017. 4. 17)		弁理士 伊藤 克博
審査番号	不服2018-13600 (P2018-13600/J1)	(72) 発明者	斯波 晃司
審査請求日	平成30年10月12日 (2018. 10. 12)		千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2013-122374 (P2013-122374)	(72) 発明者	貝瀬 博子
(32) 優先日	平成25年6月11日 (2013. 6. 11)		千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエン重合用触媒、それを用いた共役ジエン重合体の製造方法、及び共役ジエン重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム、
トリス (2 , 6 , 6 - トリメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2 , 6 - ジメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (3 , 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2 , 4 - ペンタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2 , 4 - ヘキサジオナト) プラセオジウム、トリス (1 , 5 - ジシクロペンチル - 2 , 4 - ペンタンジオナト) プラセオジウム、およびトリス (1 , 5 - ジシクロヘキシル - 2 , 4 - ペンタンジオナト) プラセオジウムからなる群より選ばれるプラセオジウム化合物 (A) と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物 (B) と、周期律表第 2 族、
12 族及び 13 族から選ばれる元素の有機金属化合物 (C) と、を備えたことを特徴とする共役ジエン重合用触媒。

【請求項 2】

前記有機金属化合物 (C) が有機アルミニ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】

前記イオン性化合物 (B) が含ホウ素化合物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 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を

重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、嵩高い配位子を有するプラセオジム化合物を用いた共役ジエン重合用触媒、それを用いた共役ジエン重合体の製造方法、及び共役ジエン重合体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

1, 3 - ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンの重合用触媒に関しては、従来数多くの提案がなされており、その幾つかは工業化されている。例えば、高シス - 1, 4 構造の共役ジエン重合体の製造方法としては、チタン、コバルト、ニッケル、ネオジム等の化合物と有機アルミニウムの組合せがよく用いられる。

10

【0003】

また、周期律表第3族元素を触媒とする共役ジエンの重合は公知であり、これまでに様々な重合方法が提案されている。例えば、特許文献1には、希土類金属の塩、周期律表第I~II族元素の有機金属化合物、含フッ素有機ホウ素化合物からなる触媒系が開示されている。特許文献2には、周期律表第IIIB族金属の化合物、非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、周期律表第I~II族元素の有機金属化合物からなる重合触媒が開示されている。特許文献3には、周期律表第2族、12族、13族から選ばれる元素の有機金属化合物について列挙されている。また、特許文献4には、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)プラセオジンを重合触媒として用い、エチルアルミニウムセスキクロライド及びジブチルマグネシウムを助触媒とするブタジエンの重合例が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平7 - 268013号公報

【特許文献2】特開平11 - 80222号公報

【特許文献3】特開2007 - 161921号公報

【特許文献4】特開昭59 - 1508号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1乃至3に記載の触媒として実施例で効果が示されているのは、主にネオジム系であり、プラセオジム化合物については未だ明らかにされていない。また、特許文献4に記載の触媒系は、モノマーに対して触媒を多量に使用する必要があることが問題である。

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、シス - 1, 4 構造含有率が高い共役ジエン重合体を高活性で製造することができるプラセオジム化合物を用いた共役ジエン重合用触媒及びそれを用いた共役ジエン重合体の製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、以上の目的を達成するために、鋭意検討した結果、嵩高い配位子を有するプラセオジム化合物を用いることで、シス - 1, 4 構造含有率が高い共役ジエン重合体を従来よりも高活性で製造できることを見出し、本発明に至った。

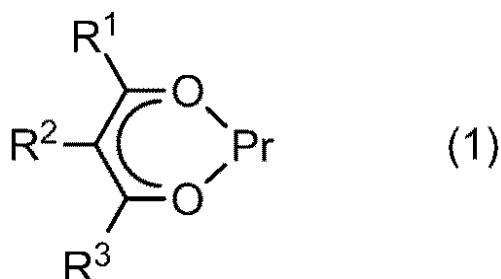
【0007】

すなわち本発明は、下記一般式(1)で表される嵩高い配位子を有するプラセオジム化合物(A)と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B)と、周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物(C)と、を備えたことを特徴とする共役ジエン重合用触媒に関する。

50

【 0 0 0 8 】

【 化 1 】



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ、水素又は炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、Prはプラセオジム原子を表す。)

【 0 0 0 9 】

本発明において、前記イオン性化合物(B)が含ホウ素化合物であることが好ましく、前記有機金属化合物(C)が有機アルミニウムであることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、前記記載の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法に関する。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、前記記載の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体に関する。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 1 2 】

以上のように、本発明によれば、シス-1,4構造含有率が高い共役ジエン重合体を高活性で製造することができる共役ジエン重合用触媒及びそれを用いた共役ジエン重合体の製造方法を提供することができる。

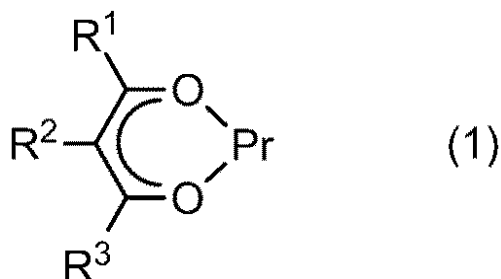
【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 1 3 】

本発明に係る共役ジエン重合用触媒に用いられる嵩高い配位子を有するプラセオジム化合物(A)は、下記一般式(1)で表されるプラセオジム化合物である。

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ、水素又は炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、Prはプラセオジム原子を表す。)

【 0 0 1 5 】

一般式(1)の R^1 ～ R^3 における炭素数1～12の置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、及びドデシル基などの飽和炭化水素基、ビニル基、1-プロペニル基、及びアリル基などの不飽和炭化水素基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、及びエ

10

20

30

40

50

チルシクロヘキシル基などの脂環式炭化水素基、並びにフェニル基、ベンジル基、トリル基、及びフェネチル基などの芳香族炭化水素基などが挙げられる。さらに、それらにヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボメトキシ基、カルボエトキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシ基、及びフェノキシ基などが任意の位置に置換されているものも含まれる。中でも、炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基が好ましく、特に炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基が好ましい。

【0016】

そして、一般式 (1) の $R^1 \sim R^3$ は、 R^2 は水素又は炭素数 1 ~ 12 の置換基、 R^1 と R^3 は炭素数 1 ~ 12 の置換基が好ましい。特に R^2 は水素又は炭素数 1 ~ 6 の置換基、 R^1 と R^3 は炭素数 1 ~ 6 の置換基が好ましい。

10

【0017】

そして、一般式 (1) の $R^1 \sim R^3$ は、 R^2 は水素又は炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基、 R^1 と R^3 は炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基が好ましい。特に R^2 は水素又は炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基、 R^1 と R^3 は炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基が好ましい。

【0018】

嵩高い配位子を有するプラセオジウム化合物 (A) の具体例としては、トリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 6, 6 - トリメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 4 - ペンタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 4 - ヘキサ

20

【0019】

中でも、好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 4 - ペンタンジオナト) プラセオジウムなどが挙げられる。特に好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウムが挙げられる。嵩高い配位子を有するプラセオジウム化合物 (A) は、単独で用いてもよく、二種以上を

30

【0020】

嵩高い配位子を有するプラセオジウム化合物 (A) は、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物 (B)、並びに周期律表第 2 族、12 族、及び 13 族から選ばれる元素の有機金属化合物 (C) と組み合わせることにより、共役ジエン重合用触媒として用いることができる。

【0021】

上記 (B) 成分である非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物において、非配位性アニオンとしては、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 (3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル) 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。

40

【0022】

一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、フェロセニウム

50

カチオンなどが挙げられる。

【0023】

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。

【0024】

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（*n*-ブチル）アンモニウムカチオン、トリ（イソブチル）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*-ジメチルアニリニウムカチオン、*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（イソプロピル）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。

【0025】

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、テトラ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、テトラ（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、テトラ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0026】

イオン性化合物（*B*）としては、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。

【0027】

中でも、イオン性化合物（*B*）としては、含ホウ素化合物が好ましく、その中でも特に、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（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キス（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キス（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（*B*）は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】

また、（*B*）成分である非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物の代わりに、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*（*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。）で示される鎖状アルモキサン、あるいは環状アルモキサンが挙げられる。*R'*としては、メチル基、エチル基、プロピル基、及び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、及び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並びにその混合物などが挙げられる。それらの中でも、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムと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。

【0029】

上記（*C*）成分である周期律表第2族、12族、13族元素の有機金属化合物としては、例えば、有機マグネシウム、有機亜鉛、有機アルミニウム等が用いられる。これらの化合物の中で好ましいのは、ジアルキルマグネシウム；アルキルマグネシウムクロライド、アルキルマグネシウムブロマイドなどのアルキルマグネシウムハライド；ジアルキル亜鉛

10

20

30

40

50

；トリアルキルアルミニウム；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プロマイド；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プロマイド、アルキルアルミニウムジクロライドなどの有機アルミニウムハロゲン化合物；ジアルキルアルミニウムハイドライドなどの水素化有機アルミニウム化合物などである。

【 0 0 3 0 】

具体的な化合物としては、メチルマグネシウムクロライド、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、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムアイオダイド、ヘキシルマグネシウムアイオダイドなどのアルキルマグネシウムハライドを挙げることができる。

10

【 0 0 3 1 】

さらに、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルヘキシルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウムを挙げることができる。

【 0 0 3 2 】

さらに、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジヘキシル亜鉛、ジオクチル亜鉛、ジデシル亜鉛などのジアルキル亜鉛を挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

さらに、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などのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。

20

【 0 0 3 4 】

さらに、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などのジアルキルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどの有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキハイドライドなどの水素化有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【 0 0 3 5 】

これらの周期律表第 2 族、1 2 族、1 3 族元素の有機金属化合物は、単独で用いることもできるが、2 種類以上併用することも可能である。

30

中でも好ましくは、1 3 族元素であり、その中でも有機アルミニウムが好ましく、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が挙げられる。特に好ましくは、トリエチルアルミニウムである。

【 0 0 3 6 】

上述した (A)、(B)、(C) 成分を備える触媒を用いて共役ジエンの重合を行うことができるが、本発明においては、上記以外にも本発明の効果を妨げない範囲で、縮合剤や得られる共役ジエン重合体の分子量調節剤などを添加することができる。

【 0 0 3 7 】

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。

40

【 0 0 3 8 】

また、分子量調節剤としては、水素、水素化金属化合物、及び有機金属化合物から選ばれる化合物を用いることができる。

【 0 0 3 9 】

水素化金属化合物としては、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化マグネシウム、水素化カルシウム、ボラン、水素化アルミニウム、水素化ガリウム、シラン、ゲルマン、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウムアルミニウムなどが挙げられる。

50

【 0 0 4 0 】

また、水素化有機金属化合物としては、メチルボラン、エチルボラン、プロピルボラン、ブチルボラン、フェニルボランなどのアルキルボラン、ジメチルボラン、ジエチルボラン、ジプロピルボラン、ジブチルボラン、ジフェニルボランなどのジアルキルボラン、メチルアルミニウムジハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、プロピルアルミニウムジハイドライド、ブチルアルミニウムジハイドライド、フェニルアルミニウムジハイドライドなどのアルキルアルミニウムジハイドライド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジノルマルブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、メチルシラン、エチルシラン、プロピルシラン、ブチルシラン、フェニルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジプロピルシラン、ジブチルシラン、ジフェニルシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、トリプロピルシラン、トリブチルシラン、トリフェニルシランなどのシラン類、メチルゲルマン、エチルゲルマン、プロピルゲルマン、ブチルゲルマン、フェニルゲルマン、ジメチルゲルマン、ジエチルゲルマン、ジプロピルゲルマン、ジブチルゲルマン、ジフェニルゲルマン、トリメチルゲルマン、トリエチルゲルマン、トリプロピルゲルマン、トリブチルゲルマン、トリフェニルゲルマンなどのゲルマン類などが挙げられる。

10

【 0 0 4 1 】

これらの中でも、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライドが好ましい。

20

【 0 0 4 2 】

また、本発明において、各触媒成分はあらかじめ熟成して用いてもよい。中でも、(A)成分と(C)成分を熟成することが好ましい。

【 0 0 4 3 】

熟成は、不活性溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は非存在下において、(A)成分と(C)成分を混合することが好ましい。熟成温度は - 5 0 ~ 1 2 0、好ましくは - 1 0 ~ 9 5 であり、熟成時間は 0 . 0 0 5 ~ 2 4 時間、好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 時間、特に好ましくは 0 . 0 2 ~ 1 時間である。

【 0 0 4 4 】

さらに、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もできる。

30

【 0 0 4 5 】

本発明に係る共役ジエン重合体の製造方法において、上記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。

【 0 0 4 6 】

(1) 不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に(C)成分を添加し、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加する。

【 0 0 4 7 】

(2) 不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に(C)成分を添加し、上述した分子量調節剤を添加した後、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加する。

40

【 0 0 4 8 】

(3) 不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在に(A)成分を添加し、(C)成分と上述した分子量調節剤を任意の順序で添加した後、(B)成分を添加する。

【 0 0 4 9 】

(4) 不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在に(B)成分を添加し、(C)成分と上述した分子量調節剤を任意の順序で添加した後、(A)成分を添加する。

50

【0050】

(5) 不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に(C)成分を添加し、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加した後、上述した分子量調節剤を添加する。

【0051】

原料となる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。中でも、1,3-ブタジエンを主成分とする共役ジエン化合物モノマーが好ましい。これらのモノマー成分は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0052】

ここで、重合すべき共役ジエン化合物モノマーとは、モノマーの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、(A)成分乃至(B)成分乃至(C)成分の少なくとも一つ以上を含む成分とモノマーと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、アレン、1-ブテン、2-ブテン、1,2-ブタジエン、ペンテン、シクロペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、オクテン、シクロオクタジエン、シクロドデカトリエン、ノルボルネン、ノルボルナジエンなどのオレフィン化合物等を含んでいてもよい。

【0053】

20

重合方法は、特に制限はなく、1,3-ブタジエンなどの共役ジエン化合物モノマーそのものを重合溶媒とする塊状重合(バルク重合)、又は溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプ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、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素等が挙げられる。

【0054】

中でも、ベンゼン、トルエン、キシレン、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。

【0055】

30

重合温度は-30~150の範囲が好ましく、0~100の範囲が特に好ましい。重合時間は1分~12時間が好ましく、5分~5時間が特に好ましい。

【0056】

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。

【0057】

本発明で得られる共役ジエン重合体としては、好ましくは、シス-1,4構造を90%以上、さらに好ましくは93%以上、特に好ましくは95%以上有するシス-1,4-ポリブタジエンが挙げられる。また、該共役ジエン重合体の固有粘度[]としては、好ましくは0.1~1.0、さらに好ましくは1.0~7.0、特に好ましくは1.2~5.0に制御することができる。

40

【実施例】

【0058】

以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。重合条件並びに重合結果については表1にまとめて記載した。物性等の測定方法は以下の通りである。

【0059】

(重合体の評価)

1) 触媒活性: 重合反応に使用した触媒の中心金属1mmol当たり、重合時間1時間当たりの重合体収量(g)である。例えば、触媒がプラセオジウム化合物の場合には、重合反応に使用したプラセオジウム化合物のプラセオジウム金属1mmol当たり、重合時間1時

50

間当たりの重合体収量 (g) である。

2) ミクロ構造: 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 967 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。

3) 数平均分子量 (M_n) 並びに重量平均分子量 (M_w): ポリスチレンを標準物質としてテトラヒドロフランを溶媒として温度 40°C で、GPC (株式会社島津製作所製) 法により行い、得られた分子量分布曲線から求めた検量線を用いて計算し、数平均分子量並びに重量平均分子量を求めた。

4) 分子量分布: 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 M_w 及び数平均分子量 M_n の比である M_w / M_n によって評価した。

【0060】

10

(実施例 1)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 315 ml 及びブタジエン 180 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (2 mol/L) 1.0 ml を添加した。次に、トリス (2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム ($\text{Pr}(\text{dibm})_3$) のトルエン溶液 (0.02 mol/L) 1.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 0.14 ml を添加した。 40°C で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 1 に示した。

20

【0061】

(実施例 2)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 315 ml 及びブタジエン 180 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (2 mol/L) 1.25 ml を添加した。次に、トリス (2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム ($\text{Pr}(\text{dibm})_3$) のトルエン溶液 (0.02 mol/L) 1.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 0.14 ml を添加した。 40°C で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 1 に示した。

30

【0062】

(実施例 3)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 315 ml 及びブタジエン 180 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (2 mol/L) 1.5 ml を添加した。次に、トリス (2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム ($\text{Pr}(\text{dibm})_3$) のトルエン溶液 (0.02 mol/L) 1.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 0.14 ml を添加した。 40°C で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 1 に示した。

40

【0063】

(実施例 4)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 315 ml 及びブタジエン 180 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (2 mol/L) 2.5 ml を添加した。次に、トリス (2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム ($\text{Pr}(\text{dibm})_3$) のトルエン溶液 (0.02 mol/L) 1.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 0.14 ml を

50

添加した。40 で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、80 で3時間真空乾燥した。重合結果を表1に示した。

【0064】

(実施例5)

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245ml及びブタジエン250mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)1.5mlを添加した。次に、トリス(2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオナト)プラセオジウム($\text{Pr}(\text{dibm})_3$)のトルエン溶液(0.02mol/L)1.5mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.43mol/L)0.14mlを添加した。40 で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、80 で3時間真空乾燥した。重合結果を表1に示した。

【0065】

(実施例6)

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195ml及びブタジエン300mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)1.5mlを添加した。次に、トリス(2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオナト)プラセオジウム($\text{Pr}(\text{dibm})_3$)のトルエン溶液(0.02mol/L)1.5mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.43mol/L)0.14mlを添加した。40 で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、80 で3時間真空乾燥した。重合結果を表1に示した。

【0066】

(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、ブタジエン300mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)0.9mlを添加した。次に、トリス(2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオナト)プラセオジウム($\text{Pr}(\text{dibm})_3$)のトルエン溶液(0.02mol/L)0.9mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.43mol/L)0.14mlを添加した。40 で9分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、80 で3時間真空乾燥した。重合結果を表1に示した。

【0067】

(実施例8)

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245ml及びブタジエン250mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)1.5mlを添加した。次に、トリス(2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオナト)プラセオジウム($\text{Pr}(\text{dibm})_3$)のトルエン溶液(0.02mol/L)1.5mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.43mol/L)0.14mlを添加した。60 で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、80 で3時間真空乾燥した。重合結果を表1に示した。

【0068】

(実施例9)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン230ml及び

10

20

30

40

50

ブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (2 mol/L) 1.5 ml を添加した。次に、トリス (2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジム ($\text{Pr}(\text{dibm})_3$) のトルエン溶液 (0.02 mol/L) 1.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 15.0 ml を添加した。40 で 12 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、80 で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 1 に示した。

【0069】

10

(実施例 10)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン 240 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 ml を添加した。次に、トリス (2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジム ($\text{Pr}(\text{dibm})_3$) のトルエン溶液 (0.02 mol/L) 0.75 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 7.5 ml を添加した。40 で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、80 で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 1 に示した。

20

【0070】

(実施例 11)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン 245 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 ml を添加した。次に、トリス (2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジム ($\text{Pr}(\text{dibm})_3$) のトルエン溶液 (0.02 mol/L) 0.1 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.0 ml を添加した。50 で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、80 で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 1 に示した。

30

【0071】

(実施例 12)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン 245 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジム ($\text{Pr}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.005 mol/L) 0.4 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.0 ml を添加した。50 で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、80 で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 1 に示した。

40

【0072】

(比較例 1)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 200 ml 及びブタジエン 100 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、ジブチルマグネシウムのヘプタン溶液 (1 mol/L) 0.4 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル

50

- 3 , 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム ($\text{Pr}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.2 mol/L) 10.0 ml を添加した後、エチルアルミニウムセスキクロライドのトルエン溶液 (2 mol/L) 0.3 ml を添加した。40 で60分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収後、80 で3時間真空乾燥した。重合結果を表1に示した。また、この比較例1は、記載からわかるように、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物 (B) を用いていないものである。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

	触媒	収量 (g/L)	触媒活性 ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{Pr} \cdot \text{h}^{-1}$)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/ 10^4	Mw/ 10^4	Mw/Mn
実施例1	$\text{Pr}(\text{dibm})_3$	17.9	713	98.1	0.9	1.0	31.9	64.1	2.01
実施例2	$\text{Pr}(\text{dibm})_3$	19.1	760	98.2	0.8	1.0	30.7	61.4	2.00
実施例3	$\text{Pr}(\text{dibm})_3$	22.8	907	98.1	0.9	1.0	31.5	63.1	2.00
実施例4	$\text{Pr}(\text{dibm})_3$	24.9	995	98.0	1.1	0.9	24.0	48.0	2.00
実施例5	$\text{Pr}(\text{dibm})_3$	37.2	1484	98.2	0.8	1.0	35.0	81.6	2.33
実施例6	$\text{Pr}(\text{dibm})_3$	50.9	2027	98.2	0.8	1.0	37.8	89.9	2.38
実施例7	$\text{Pr}(\text{dibm})_3$	124.6	13881	95.9	3.3	0.8	-	-	-
実施例8	$\text{Pr}(\text{dibm})_3$	129.2	5148	95.3	3.4	1.4	25.7	69.1	2.69
実施例9	$\text{Pr}(\text{dibm})_3$	105.7	8773	96.3	3.1	0.6	34.8	152.3	4.38
実施例10	$\text{Pr}(\text{dibm})_3$	75.7	6050	92.9	6.4	0.6	39.6	159.1	4.02
実施例11	$\text{Pr}(\text{dibm})_3$	16.8	10032	90.3	8.5	1.1	13.0	44.2	3.41
実施例12	$\text{Pr}(\text{dpm})_3$	22.4	13356	90.2	8.6	1.1	13.5	48.2	3.58
比較例1	$\text{Pr}(\text{dpm})_3$	3.7	6	98.0	1.5	0.6	22.8	147.2	6.47

【 0 0 7 4 】

以上のように、本発明のプラセオジウム化合物を含有する共役ジエン重合用触媒を用いることにより、シス - 1 , 4 構造含有率の高い共役ジエン重合体を高活性で製造することができる。

フロントページの続き

合議体

審判長 近野 光知

審判官 武貞 亜弓

審判官 佐藤 健史

- (56)参考文献 特開2007-161921(JP, A)
特開昭59-1508(JP, A)
特開平7-70143(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F4/00-4/82
C08F36/00-36/22