

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-215430

(P2009-215430A)

(43) 公開日 平成21年9月24日(2009.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/54 (2006.01)	CO8F 4/54	4J015
CO8F 4/607 (2006.01)	CO8F 4/607	4J100
CO8F 36/04 (2006.01)	CO8F 36/04	4J128

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2008-60594 (P2008-60594)
 (22) 出願日 平成20年3月11日 (2008.3.11)

(71) 出願人 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 村上 真人
 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
 産株式会社内
 (72) 発明者 斯波 晃司
 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
 産株式会社内
 Fターム(参考) 4J015 DA01 DA03 DA04 DA05 DA10
 DA33

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、イットリウム化合物を触媒とした、1,4-シス構造含有率の高い共役ジエン重合体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 (A) イットリウム化合物、(B) 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、(C) 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、並びに(D) ピロールから得られる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。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

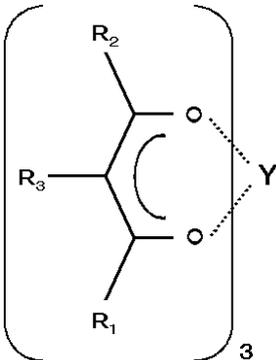
【請求項 1】

(A) イットリウム化合物、(B) 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、(C) 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、並びに (D) ピロールから得られる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。

【請求項 2】

(A) イットリウム化合物が、下記の一般式で表されるイットリウム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体の製造方法。

【化 1】



但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素、または炭素数 1 ~ 12 の置換基を表し、O は酸素原子を表し、Y はイットリウム原子を表す。

【請求項 3】

(B) 非配位性アニオンがホウ素含有化合物であり、カチオンがカルボニウムイオンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項 4】

(C) 成分が有機アルミニウム化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の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、イットリウム化合物からなる重合触媒を用いた、シス 1, 4 - 構造含有率の高い共役ジエン類の重合体の製造方法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、ネオジウ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。

【0003】

特開平 7 - 70143 号公報 (特許文献 1) には、イットリウム (Y)、ネオジウム (Nd) 又はプラセオジウム (Pr) と 13 族元素の有機金属化合物から構成される有機金属錯体が開示されている。しかしながら、イットリウム錯体については重合例が全く記載されていない。

【0004】

特開平 7 - 268013 号公報 (特許文献 2) には、ネオジウム (Nd)、プラセオジウム (Pr)、ジスプロシウム (Dy)、ランタン (La)、ガドリニウム (Gd) およびイットリウム (Y) をアルミニウムアルキルおよびホウ素のトリアルキル誘導体と組み合わせた触媒系が記載されているが、1, 3 - ブタジエンを重合させる方法の例示は、ネオジウム、プラセオジウムに限られている。

10

20

30

40

50

【0005】

また、特開2003-226721号公報（特許文献3）には、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、アクチノイドからなる群から選択される元素の化合物を触媒として、シス-1,4-ポリブタジエンを製造する方法が開示されているが、イットリウム触媒を用いた具体的な例示はされておらず、1,3-ブタジエンを重合させる方法の例示は、ネオジム、プラセオジムに限られている。

【0006】

- 【特許文献1】特開平7-70143号公報
 【特許文献2】特開平7-268013号公報
 【特許文献3】特開2003-226721号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、イットリウム化合物を触媒とした、1,4-シス構造含有率の高い共役ジエン重合体を製造する方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、(A)イットリウム化合物、(B)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、並びに(C)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、(D)ピロールから得られる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。

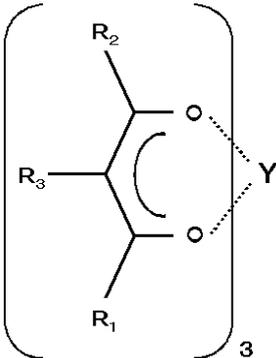
20

【0009】

また、(A)イットリウム化合物が、下記の一般式で表されるイットリウム化合物であることを特徴とする上記の共役ジエン重合体の製造方法に関する。

【0010】

【化1】



30

但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素、または炭素数1~12の置換基を表し、Oは酸素原子を表し、Yはイットリウム原子を表す。

【0011】

また、(B)非配位性アニオンがホウ素含有化合物であり、カチオンがカルボニウムイオンであ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。

40

【0012】

また、(C)成分が有機アルミニウム化合物であ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。

【発明の効果】

【0013】

本発明の触媒を用いることにより、1,4-シス構造含有率の高い共役ジエン重合体を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 1 4 】

本発明の触媒系の(A)成分であるイットリウム化合物としては、イットリウムの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、三塩化イットリウム、三臭化イットリウム、三ヨウ化イットリウム、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム、酢酸イットリウム、トリフルオロ酢酸イットリウム、マロン酸イットリウム、オクチル酸(エチルヘキサン酸)イットリウム、ナフテン酸イットリウム、パーサチック酸イットリウム、ネオデカン酸イットリウム等のイットリウム塩や、イットリウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、イットリウムトリイソプロポキシド、イットリウムトリブトキシド、イットリウムトリフェノキシドなどのアルコキシド、トリスアセチルアセトナトイットリウム、トリス(ヘキサジジオナト)イットリウム、トリス(ヘプタンジジオナト)イットリウム、トリス(ジメチルヘプタンジジオナト)イットリウム、トリス(テトラメチルヘプタンジジオナト)イットリウム、トリスアセトアセトイットリウム、シクロペンタジエニルイットリウムジクロライド、ジシクロペンタジエニルイットリウムクロライド、トリシクロペンタジエニルイットリウムなどの有機イットリウム化合物、イットリウム塩ピリジン錯体、イットリウム塩ピコリン錯体等の有機塩基錯体、イットリウム塩水和物、イットリウム塩アルコール錯体などが挙げられる。

10

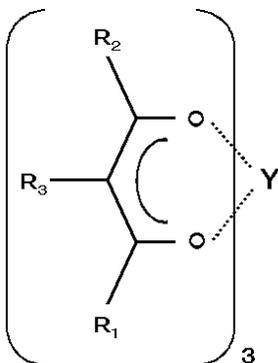
【 0 0 1 5 】

また、下記のイットリウム化合物を用いることができる。

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】

20



30

但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素、または炭素数1~12の置換基を表し、Oは酸素原子を表し、Yはイットリウム原子を表す。

【 0 0 1 7 】

R_1 、 R_2 、 R_3 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、ビニル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、1-プロピニル基、アリル基、*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、ドデシル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、トルイル基、フェネチル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、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。

40

【 0 0 1 8 】

上記のイットリウム化合物としては、イットリウムの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、トリス(アセチルアセトナト)イットリウム、トリス(ヘキサジジオナト)イットリウム、トリス(ヘプタンジジオナト)イットリウム、トリス(ジメチルヘプタンジジオナト)イットリウム、トリス(トリメチルヘプタンジジオナト)イットリウム、トリス(テトラメチルヘプタンジジオナト)イットリウム、トリス(ペンタメチルヘプタンジジオナト)イットリウム、トリス(ヘキサメチルヘプタンジジオナト)イットリウム、トリ

50

スアセトアセタトイットリウム、などのイットリウム化合物、などが挙げられる。

【0019】

本発明の触媒系の(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)ボレト、テトラ(フルオロフェニル)ボレト、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレト、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレト、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレト、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレト、テトラキス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレト、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレト、テトラ(トルイル)ボレト、テトラ(キシリル)ボレト、トリフェニル(ペンタフルオロフェニル)ボレト、トリス(ペンタフルオロフェニル)(フェニル)ボレト、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレト、テトラフルオロボレト、ヘキサフルオロホスフェトなどが挙げられる。

10

【0020】

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、フェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0021】

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。

20

【0022】

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(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。

30

【0023】

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-ルホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0024】

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

【0025】

中でも、イオン性化合物としては、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)ボレト、トリフェニルカルボニウムテトラキス(フルオロフェニル)ボレト、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用いてもよい。

40

【0026】

また、(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

50

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。

【0027】

それらの中でも、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。

【0028】

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。

【0029】

本発明における触媒系の(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プロマイド、ジアルキル亜鉛、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、ジアルキルアルミニウムハイドライド等である。

【0030】

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。

【0031】

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。

【0032】

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トリアルキル亜鉛を挙げることができる。

【0033】

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。

【0034】

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も挙げることができる。

【0035】

これらの周期律表第2族、12族、13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。

【0036】

本発明における触媒系の(D)成分であるピロールの添加量としてはイットリウム1モルに対して0.05~1.0モルが好ましく、より好ましくは0.1~0.9モル、さら

10

20

30

40

50

に好ましくは0.2~0.85モル、特に好ましくは0.3~0.8モルである。

【0037】

上述した触媒を用いて共役ジエンの重合を行うことができるが、得られる共役ジエン重合体の分子量調節剤としては、(1)水素、(2)水素化金属化合物、(3)水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物を用いることができる。

【0038】

分子量調節剤の(2)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。

10

【0039】

また、分子量調節剤の(3)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。

20

【0040】

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く、ジエチルアルミニウムハイドライドが特に好ましい。

30

【0041】

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。

【0042】

(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(D)成分を添加し、(C)成分、(A)成分、(B)成分の順序で添加する。

【0043】

(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(D)成分を添加し、(A)成分、(B)成分、(C)成分を任意の順序で添加する。

【0044】

(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下に(D)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、(B)成分、(C)成分を任意の順序で添加する。

40

【0045】

(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(A)成分を添加し、(C)成分、(D)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。

【0046】

(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に(B)成分を添加し、(C)成分、(D)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

【0047】

(6) 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、(B)成分、(D)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。

【0048】

また、各成分を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。

【0049】

熟成条件としては、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不存在に(A)成分と(C)成分を混合する。熟成温度は $-50 \sim 80$ 、好ましくは $-10 \sim 50$ であり、熟成時間は $0.01 \sim 24$ 時間、好ましくは $0.05 \sim 5$ 時間、特に好ましくは $0.1 \sim 1$ 時間である。

10

【0050】

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。

【0051】

共役ジエン化合物モノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソブレン、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。

20

【0052】

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用いてもよい。

【0053】

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、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、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もよい。

30

【0054】

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。

【0055】

中でも、ベンゼン、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。

【0056】

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

40

【0057】

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。

【0058】

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92%以上、特に好ましくは96%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[]としては、好ましくは $0.1 \sim 10$ 、さらに好ましくは $1 \sim 7$ 、特に好ましくは $1.5 \sim 5$ に制御することができ

50

る。

【0059】

シス-1,4構造含有率が高いほど反発弾性、耐磨耗性や破壊強度等、優れたゴム物性を示す。

【実施例】

【0060】

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。

【0061】

マイ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 67 cm^{-1} 、ビニル 910 cm^{-1} の吸収強度比からマイクロ構造を算出した。

10

【0062】

固有粘度([])は、ポリマーのトルエン溶液を使用して、 30°C で測定した。

【0063】

(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 390 ml 及びブタジエン 210 ml からなる溶液を仕込み、溶液の温度を 30°C とした後、ピロールのトルエン溶液(0.2 mol/L) 0.10 ml および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) 1.5 ml を添加し、毎分 500 回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.05 mol/L) 0.6 ml を添加して 40°C まで加温した。2分間攪拌したのち、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)ポレート(PT)のトルエン溶液(0.43 mol/L) 0.14 ml を添加して重合を開始した。 40°C で25分重合後、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、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 80°C で3時間真空乾燥した。重合結果を表1に示した。

20

【0064】

(実施例2)

ピロールのトルエン溶液(0.2 mol/L)の添加量を 0.07 ml としたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表1に示した。

30

【0065】

(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 390 ml 及びブタジエン 210 ml からなる溶液を仕込み、溶液の温度を 30°C とした後、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) 1.5 ml を添加し、毎分 500 回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.05 mol/L) 0.6 ml を添加して 40°C まで加温した。3分間攪拌したのち、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)ポレート(PT)のトルエン溶液(0.43 mol/L) 0.14 ml を添加して重合を開始した。 40°C で25分重合後、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。重合液にエタノールに投入した後、オートクレーブの内部を放圧し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 80°C で3時間真空乾燥した。重合結果を表1に示した。

40

【0066】

【表 1】

	添加物	Yに対する モル比	活性 $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$ $-\text{Y}\cdot\text{h}^{-1}$	$[\eta]$	ミクロ構造			分子量		
					trans	Vinyl	cis	$M_n/10^4$	$M_w/10^4$	M_w/M_n
実施例 1	ピロール	0.7	1040	4.0	1.7	0.8	97.5	35.1	109.8	3.1
実施例 2	ピロール	0.5	1610	3.4	2.7	0.9	96.4	30.4	93.2	3.1
比較例 1	—	0	3550	3.1	3.8	0.9	95.2	25.7	94.3	3.7

Toluene:390mL, Bd:210mL, TEAL: 5mM, Y(tBuAA)₃: 0.05mM, Borate: 0.1mM, 重合時間:25min, 重合温度:40°C

操作: Toluene → Bd → 30°C → CS₂ → TEAL → 3min → Y → 2min → 40°C (2min) → Borate

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA05Q AA07Q AA16Q AA19Q AR04Q AR05Q AR11Q
AR16Q AS02P AS03P AS04P AS07P CA01 CA03 DA19 FA02 FA08
FA18 FA19
4J128 AB00 BA02B BB01B BC01B BC03B BC04B BC05B BC06B BC09B BC11B
BC12B BC13B BC15B BC16B BC17B BC19B BC25B BC27B BC31B BC32B
CA02C CB23C CB73B CB91B CB91C EA01 EB02 EB04 EB05 EB07
EB08 EB09 EB12 EB13 EB14 EB17 EB18 EC01 EC02 FA01
FA02 FA09 GA01 GA04 GA06 GA11 GB01