



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I565723 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：102103680

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08F4/52 (2006.01)

C08F4/14 (2006.01)

C08F36/04 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/31 日本

2012-019082

2012/01/31 日本

2012-019085

(71)申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：岩瀬勝弘 IWASE, KATSUHIRO (JP)；小杉裕士 KOSUGI, YUJI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200704659A

CN 101384659A

JP 2005-15579A

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 71 頁

(54)名稱

共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物

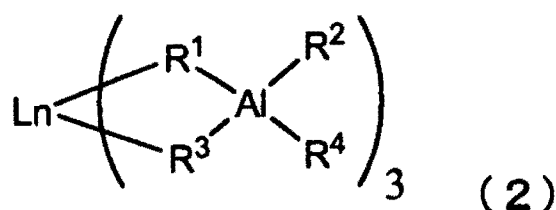
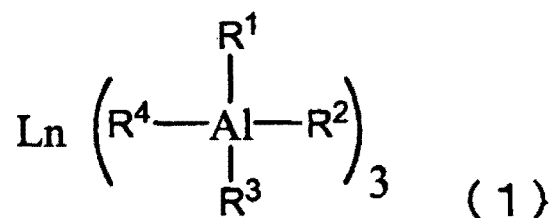
POLYMERIZATION CATALYST COMPOSITION OF CONJUGATED DIENE BASED MONOMER

(57)摘要

本發明提供一種含有具有特定構造的稀土類系錯合物、及特定的化合物之共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物。

This invention provides a polymerization catalyst composition of conjugated diene based monomer that contains rare earth series complexes with specific structure, and a specific compound.

特徵化學式：



發明摘要

※ 申請案號： 102103680

※ 申請日： 102.1.31

※IPC 分類：

C08F4/52 C006.01/
4/14
36/4

【發明名稱】(中文/英文)

共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物

POLYMERIZATION CATALYST COMPOSITION OF
CONJUGATED DIENE BASED MONOMER

【中文】

本發明提供一種含有具有特定構造之稀土類系錯合物、及特定的化合物之共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物。

【英文】

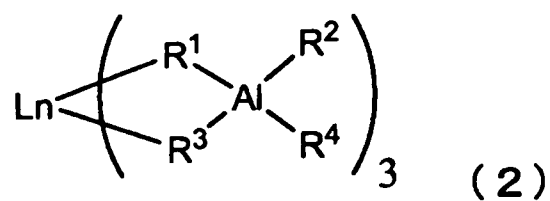
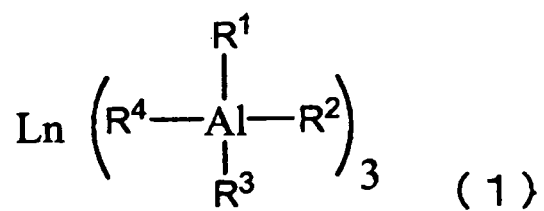
This invention provides a polymerization catalyst composition of conjugated diene based monomer that contains rare earth series complexes with specific structure, and a specific compound.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：本案無圖式。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物

POLYMERIZATION CATALYST COMPOSITION OF
CONJUGATED DIENE BASED MONOMER

【技術領域】

【0001】 本發明是關於共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物。

【先前技術】

【0002】 共軛二烯系聚合物係使用在各種領域做為原料橡膠。例如，輪胎用而言，胎面有優異的耐磨耗性、在低溫的柔軟性的優點，胎體有優異的低發熱性、耐彎曲龜裂性的優點，因而廣泛被利用。

【0003】 其中，已知順式-1,4 鍵含量(以下，也稱為「順式鍵含量」。)約 100%的天然橡膠，及順式-1,4 鍵含量 98%以上的聚丁二烯等具有高立體規則性的共軛二烯系聚合物是延伸時結晶化而可得高的拉伸強度(例如，非專利文獻 1)。此等立體規則性高的共軛二烯系共聚物的製造，以往是使用配位聚合觸媒而製造，Ti，Co，Ni 等，現在為止已知有各種的觸媒系。此外，在工業上，使用此等觸媒系生產順式鍵含量高的共軛二烯系聚合物(例如，非專利文獻 2)。

【0004】 又，在 1970 年代後半，提案有使用稀土類

羧酸鹽爲首的稀土類系觸媒系。該稀土類羧酸鹽觸媒系爲順式鍵含量通常是 94 至 97% 左右，但與以往的 Co、Ni、Ti 系觸媒相較，聚合活性高，聚合溫度也在 60 至 80°C 以上，所以可在更高溫的聚合，分子量分佈狹窄等，具有以往的觸媒系所沒有的特徵(例如，專利文獻 1、2 及非專利文獻 3)。

【0005】 提高順式鍵含量的嘗試而言，提案有使用稀土類與烷基鋁的複核錯合物系，在異戊二烯的聚合中，表現順式鍵含量 99% 以上的高順式選擇性(非專利文獻 4)。

【0006】 此外，稀土類系的複核錯合物而言，亦提案有甲苯配位的稀土類與鹵化烷基鋁的複核錯合物與烷基鋁反應的系，得到在該系中順式鍵含量 88 至 98.8% 的聚合物(例如，專利文獻 3)。

【0007】 再者，亦提案有使用稀土類的金屬雙環戊二烯(metallocene)系錯合物的系。在該系中，得到順式鍵含量 96 至 100% 的聚合物(例如，專利文獻 4 至 8)。

[先前技術文獻]

【0008】

[專利文獻]

[專利文獻 1] 歐洲專利 0007027 號公報

[專利文獻 2] 日本特開昭 58-067705 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 7-112989 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2008-291096 號公報

[專利文獻 5] 日本特開 2007-63240 號公報

[專利文獻 6] 日本特開 2004-27103 號公報

[專利文獻 7] 日本特開 2003-292513 號公報

[專利文獻 8] 日本特開 2000-313710 號公報

[非專利文獻]

[非專利文獻 1] Rubb. Chem. Technol. 30,1118(1957)

[非專利文獻 2] Principles of Cordination Polymerization
275

[非專利文獻 3] Neodymium Based Ziegler Catalysts
Fundamental Chemistry 132

[非專利文獻 4] Angew Chem Int. Ed. 2004 43 2234

【發明內容】

(發明欲解決的課題)

【0009】 然而，習知的觸媒系具有以下的問題。

【0010】 首先，非專利文獻 2 所記載的 Ti、Ni、Co 等過渡金屬錯合物做為觸媒系的聚合系，為了得到所希望的順式鍵含量(96 至 98%)，必需在低聚合溫度長時間聚合。因此，必須有冷卻製造過程系統的設備。又，單體的轉化率 70 至 90%亦低，製造過程中需要有單體的回收系統。如上述，以 Ti、Ni、Co 等過渡金屬錯合物做為觸媒系的聚合系，相較於其他的共軛二烯系聚合物的製造過程，需要較多的設備及能量。

【0011】 另一方面，專利文獻 1、2 及非專利文獻 3 所記載的稀土類觸媒系，製造過程簡單，聚合活性高，但是順式鍵含量通常是 94 至 97%左右。為了要更提高順式鍵

含量，則必需將聚合溫度降到 10°C 以下而聚合。這時，隨著聚合溫度的降低，產生聚合活性亦降低的問題。

【0012】 又，在非專利文獻 4 所記載的使用稀土類與烷基鋁的複核錯合物的系，在異戊二烯的聚合中表現順式鍵含量 99%以上的高順式選擇性。該系是聚合溫度為 25°C ，聚合時間 15 分鐘之轉化率是 99%，但觸媒的使用量多，相較於上述羧酸系必需使用 10 倍左右的觸媒，無法說比其他的觸媒系活性高。

【0013】 同樣地，專利文獻 3 所記載的甲苯配位的稀土類與鹵化烷基鋁的複核錯合物與烷基鋁反應的系亦是如此，聚合活性高的系順式鍵含量未達 98%之低，順式鍵含量超過 98%超的系有聚合速度慢的傾向。又，該系中，沒有達成 99%以上的順式鍵含量，以做為觸媒系而言是不充分的。

【0014】 再者，專利文獻 4 至 8 所記載的稀土類金屬雙環戊二烯系，聚合活性高的系時，順式鍵含量為 96 至 97%低。視聚合條件及觸媒的種類，也有順式鍵含量高的系，但例如順式鍵含量 99%的系，在聚合溫度 0°C 需要 18 小時的聚合時間。也有在聚合溫度 25°C ，以 1 小時的聚合完成順式 99%以上之系的報告，但這時，觸媒使用量多，1 小時的轉化率 60%亦低。至於在順式 100%的系時，在 -20°C 進行 5 日的聚合，轉化率是 48%，亦根本沒有達到實用性的水準，此為現況。

【0015】 由上述可知，以既有的觸媒系，順式鍵含

量與觸媒活性是表現相反的傾向。亦即，聚合活性高的觸媒系的順式鍵含量低，順式鍵含量高的觸媒系則有聚合活性低的傾向，能得到順式鍵含量98%以上的聚合物，並且，實際情況是尚未發現具有比以往更高聚合活性的觸媒系。

【0016】 因此，本發明的目的是提供一種共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物，由該聚合觸媒組成物可在比以往更高的溫度條件聚合，並且，獲得順式鍵含量高的聚合物。

（解決課題的手段）

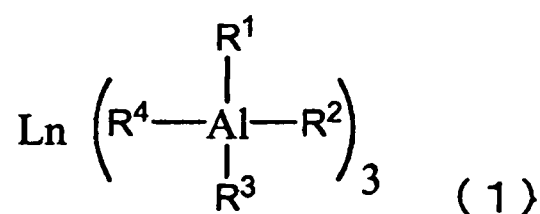
【0017】 本發明者等，為了解決上述課題而精心反覆研究的結果，發現藉由含有具有特定構造的稀土類系錯合物與特定的化合物的組成物，可解決上述課題，而完成本發明。

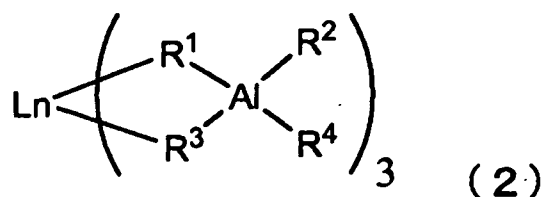
【0018】 亦即，本發明如下述。

[1]

一種共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物，係含有下述(a)及(b)成分。

(a) 含有下述式(1)或(2)所示構造的鑰系-鋁交聯型錯合物，





(式中，Ln 表示選自由鏷系元素、Sc、Y 所成群組的 1 種元素。R¹ 至 R⁴ 可相同或不同，表示選自氫原子、碳數 1 至 8 的烷基、烷基矽基、烷氧基、二烷醯胺基所成群組的 1 種。)

(b) 式 H_nAlR¹⁰_{3-n} 所示的烷基鋁化合物，

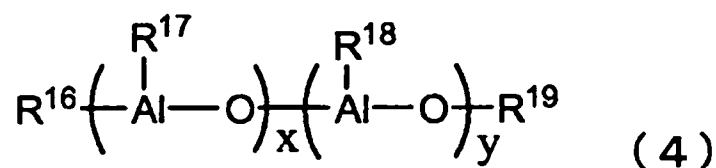
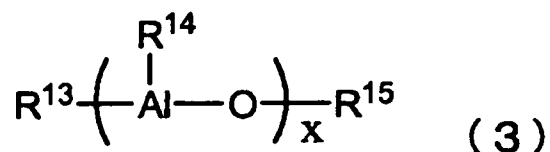
(式中，R¹⁰ 可相同或不同，表示碳數 1 至 8 的烷基，或碳數 1 至 8 的烯基，n 表示 0 至 3 的整數。)

[2]

如上述[1]所記載的共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物，復含有(c)選自由鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物所成群組的 1 種以上的化合物。

[3]

上述[1]或[2]所記載的共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物，復含有(d)下述式(3)或式(4)所示的鋁氧化合物，及/或選自由硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物所成群組的 1 種以上的化合物，



(式中，R¹³ 至 R¹⁹ 可相同或不同，表示氫原子或碳數 1 至 8

的烷基。x、y 表示 1 至 10000 的整數。)。

[4]

如上述[1]至[3]中任一項所記載的共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物，其中，前述烷基鋁化合物含有式 $H_nAlR^{20}_{3-n}$ 所示化合物(式中， R^{20} 表示碳數 1 至 8 的烷基，n 表示 0 至 3 的整數。)。

[5]

如上述[1]至[3]中任一項所記載的聚合觸媒組成物，其中，前述烷基鋁化合物含有氫化二異丁基鋁或三異丁基鋁。

[6]

如上述[2]至[5]中任一項所記載的聚合觸媒組成物，其中，前述鹵化金屬化合物含有鹵化鋁化合物。

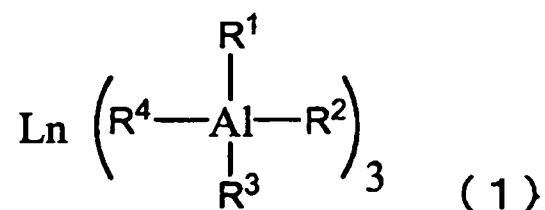
[7]

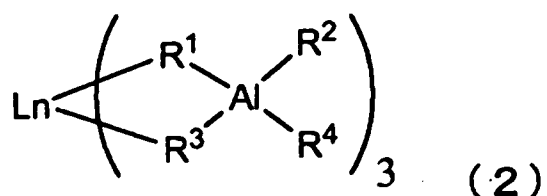
如上述[3]至[6]任一項所記載的聚合觸媒組成物，其中，前述鋁氧化合物含有甲基鋁氧烷。

[8]

一種共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物，係含有下述 (a)、(c)及(d)成分。

(a)含有下述式(1)或(2)所示構造的鏽系-鋁交聯型錯合物，

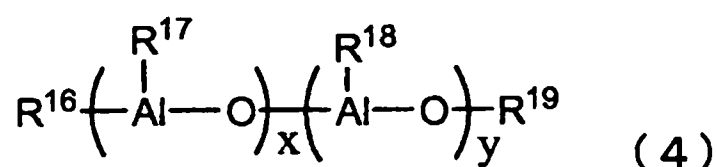
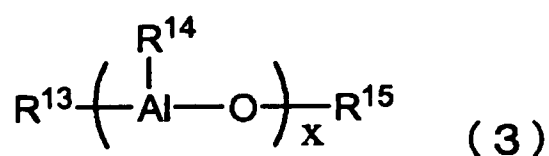




(式中，Ln 表示選自由鑰系元素、Sc、Y 所成群組的任 1 種，R¹ 至 R⁴ 可相同或不同，表示選自由氫原子、碳數 1 至 8 的烷基、烷基矽基、烷氧基、二烷醯胺基所成群組的任 1 種。);

(c)選自由鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物所成群組的 1 種以上的化合物；

(d)下述式(3)或式(4)所示的鋁氧化合物，及/或選自由硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物所成群組的 1 種以上的化合物，



(式中，R¹³ 至 R¹⁹ 可相同或不同，表示氫原子或碳數 1 至 8 的烷基。x, y 表示 1 至 10000 的整數。);

[9]

如上述[8]所記載的聚合觸媒組成物，其中，前述鹵化金屬化合物含有鹵化鋁化合物。

[10]

如上述[8]或[9]所記載的聚合觸媒組成物，其中，前述鋁氧化合物含有甲基鋁氧烷。

[11]

一種製造順式-1,4 鍵含量在 98%以上的聚二烯化合物的方法，係包含：使用上述[1]至[10]中任一項所記載的聚合觸媒組成物使共軛二烯系單體聚合的步驟的製造方法。

[12]

一種聚二烯化合物的製造方法，係包含：使用上述[1]至[10]中任一項所記載的聚合觸媒組成物使共軛二烯系單體聚合後，將所得的聚合物與含有羰基、醯亞胺基、環氧基之任一化合物反應的步驟。

[13]

一種聚二烯化合物，係使用上述[1]至[10]中任一項所記載的觸媒組成物所製造者，

以 NMR 法所測定的順式-1,4 鍵含量在 98%以上，反式-1,4 鍵含量與 1,2 乙烯鍵含量之比在 18:1 至 1:1 的範圍，重量平均分子量(Mw)在 250000 至 2500000 的範圍，並且數平均分子量(Mn)/重量平均分子量(Mw)=1.4 至 3.5。

[14]

一種改質聚二烯化合物，係使用上述[1]至[10]中任一項所記載的觸媒組成物所製造者，

以 NMR 法所測定的順式-1,4 鍵含量在 98%以上，反式-1,4 鍵含量與 1,2 乙烯鍵含量之比在 18:1 至 1:1 的範圍，重量平均分子量(Mw)在 250000 至 2500000 的範圍，並且數

平均分子量(M_n)/重量平均分子量(M_w) = 1.4 至 3.5，再者，對聚合物末端的官能基化率在 40 至 100%。

(發明效果)

【0019】 依據本發明，則可得高順式鍵含量的聚合物，可提供具有高聚合活性的共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物。藉由使用本發明的聚合觸媒組成物，在以往更高的溫度條件下，可以高效率或得具有順式鍵含量 98% 以上的高順式鍵含量的共軛聚二烯。

【圖式簡單說明】

無。

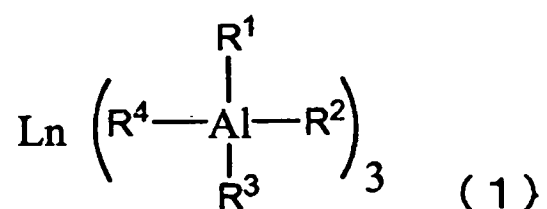
【實施方式】

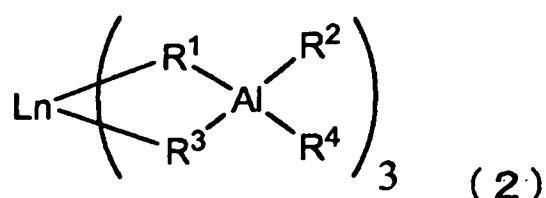
【0020】 以下，詳細說明實施本發明的形態(以下，簡稱為「本實施形態」)。並且，本發明並不受以下的本實施形態所限定，在其要旨的範圍內可做各種的變形而實施。

[第 1 實施態樣]

【0021】 在第 1 實施態樣(本實施形態 1)的聚合觸媒組成物是含有下述(a)及(b)成分的共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物。

(a)含有下述式(1)或(2)所示的構造鏷系-鋁交聯型錯合物，





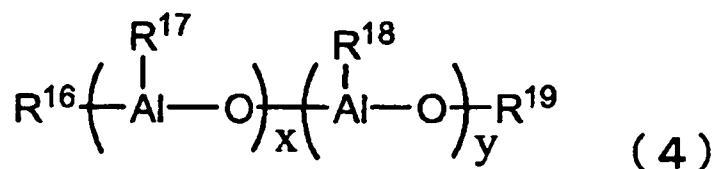
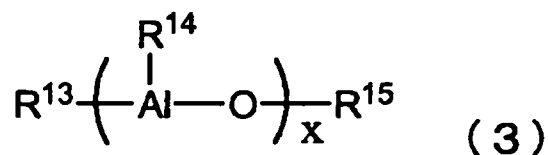
(式中，Ln 表示選自由鏷系元素、Sc、Y 所成群組的任 1 種，R¹ 至 R⁴ 可相同或不同，表示選自由氫原子、碳數 1 至 8 的烷基、烷基矽基、烷氧基、二烷醯胺基所成群組的任 1 種。)

(b) 式 $\text{H}_n\text{AlR}^{10}_{3-n}$ 所示的烷基鋁化合物，

(式中，R¹⁰ 可相同或不同，表示碳數 1 至 8 的烷基，或碳數 1 至 8 的烯基，n 表示 1 至 3 的整數。)

【0022】 在本實施形態 1 中的聚合觸媒組成物是，可復含有(c)選自由鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物所成群組的 1 種以上的化合物。

【0023】 在本實施形態 1 中的聚合觸媒組成物是，可復含有(d)下述式(3)或式(4)所示的鋁氧化合物，及/或選自由硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物所成群組的 1 種以上的化合物，



(式中，R¹³ 至 R¹⁹ 可相同或不同，表示氫原子或碳數 1 至 8 的烷基。x、y 表示 1 至 10000 的整數。)

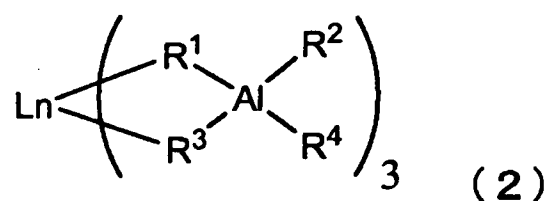
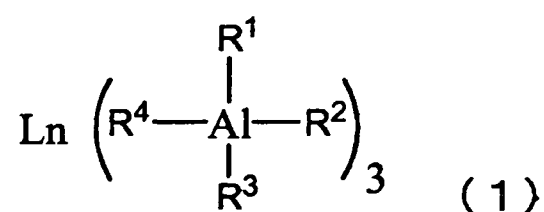
【0024】 在此，本實施形態 1 中的鑰系-鋁交聯型錯合物的構造而言，由 X 射線構造解析，確認上述式(2)的構造。但是，實際上，式(2)的構造是，在極低溫狀態或在某一瞬間的構造，在室溫時，上述式(2)的烷基(及其他官能基)是以相當快的速率發生交換反應。在上述式(2)中， R^1 及 R^3 與 Ln 及 Al 鍵結，實際上，在某一瞬間為 R^1 與 R^3 ，在下一瞬間則為 R^2 與 R^4 ，再下一瞬間則為 R^3 與 R^4 般與任意的 R 反覆地交換及鍵結，成為上述式(1)的構造。另一方面，由於在極低溫狀態下交換變慢，而成為上述式(2)的構造。因此，在室溫狀態以 NMR 等確認時，通常，若為上述式(2)的構造時，確認有 R^1 與 R^3 的波峰、 R^2 與 R^4 的波峰的 2 個波峰，由於如上述般取代基快速地交換，2 個波峰的正中央顯現 1 個波峰。也就是說，正如式(1)的構造般在 Al 附有 4 個 R ， (AlR_4) 全體作為官能基而在 Ln 附有 3 個的形態來表示。另一方面，在極低溫狀態 R 的交換變慢，呈現 2 個波峰。因此，上述式(1)的構造是表示在室溫的上述錯合物的狀態，又，上述式(2)的構造是表示極低溫狀態或在某一瞬間的錯合物的狀態。也就是說，上述式(1)及(2)的錯合物是完全相同者，由 NMR 的結果來看，以式(1)的表示方式較合適，而由 X 射線構造解析的結果來看，則以式(2)的表示方式較合適。

【0025】 可適用於本實施形態 1 的聚合觸媒組成物的共軛二烯系單體只要是共軛型二烯，並無限定特別構造，可使用直鏈狀二烯，環狀二烯，具有取代基的二烯之

任一種。具體而言，可列舉如 1,3-丁二烯、1,3-異戊二烯、1,4-二甲基-1,3-丁二烯、1,2-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,2,3-三甲基-1,3-丁二烯、環己二烯、1-乙炔環己烯、1,3,5-己三烯、別羅勒烯(alloocimene)等。

(a)成分

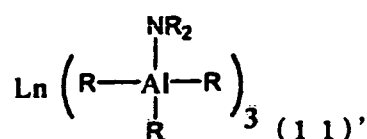
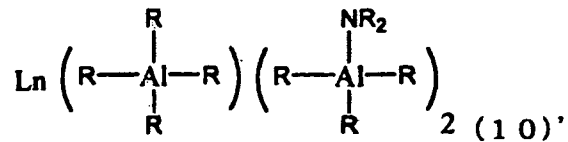
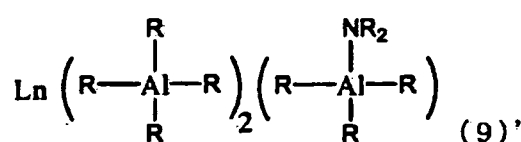
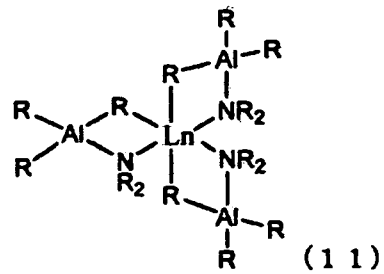
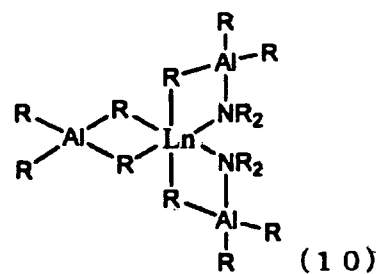
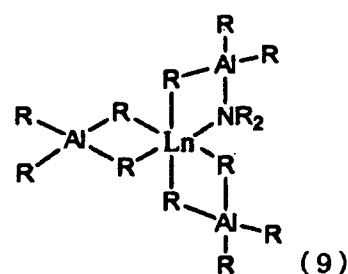
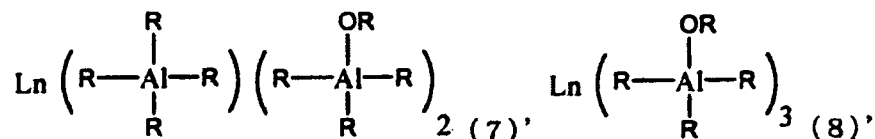
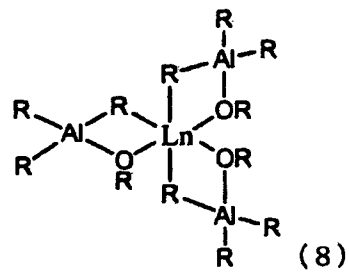
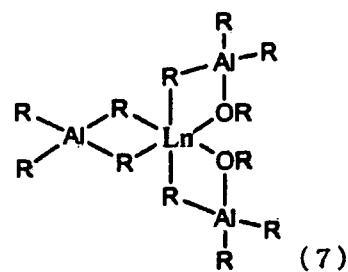
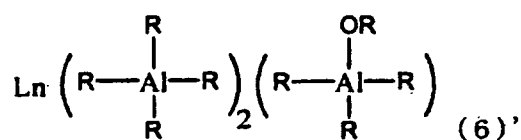
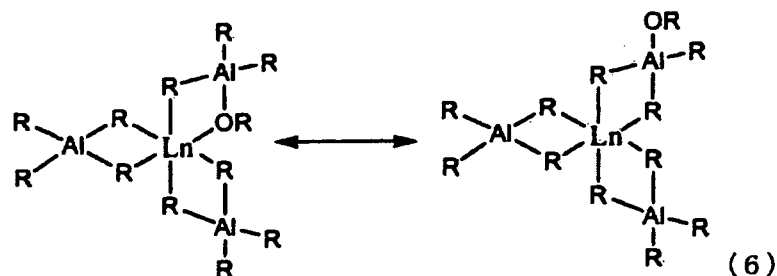
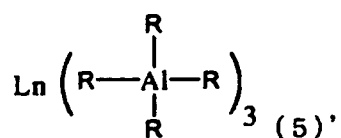
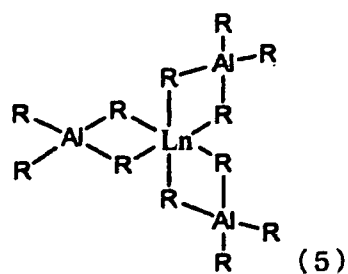
【0026】 在本實施形態 1 中的(a)鏷系-鋁交聯型錯合物含有下述式(1)或(2)所示的構造。



(式中，Ln 表示選自由鏷系元素、Sc、Y 所成群組的任 1 種，R¹至 R⁴可相同或不同，表示選自由氫原子、碳數 1 至 8 的烷基、烷基矽基、烷氧基、二烷鹽胺基所成群組的任 1 種。)

【0027】 上述式(1)，(2)所示的構造，在化學式上，分別以 Ln(AlR₄)₃，Ln[(μ-R₂)AlR₂]₃表示。

【0028】 鏷系-鋁交聯型錯合物的具體的構造而言，例如，可列舉如下述式(5)至(11)、(5)'至(11)'表示者。



(上述式中，R 表示選自由氫原子、碳數 1 至 8 的烷基所成群組的任 1 種。)

【0029】 在此，式(7)至(11)表示的構造是與式(6)所示的構造同樣，與 Ln、Al 雙方鍵結的基，及與 Al 鍵結的基是可互相交換。

【0030】 鑰系-鋁交聯型錯合物可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0031】 Ln 所示的鑰系元素而言，並無特別限定，但爲了使順式鍵含量變高的傾向，理想是 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy，更理想是 La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy。

【0032】 碳數 1 至 8 的烷基的具體例而言，可列舉如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、異戊基、環戊基、己基、環己基、苯基、甲基苯基、戊基、辛基、2-乙基己基等。其中，爲了使錯合物的安定性、對溶媒的溶解性有變好的傾向，以甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、環戊基、環己基、苯基、甲基苯基爲理想，以甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基更理想。

【0033】 烷基矽基的具體例而言，可列舉如三甲基矽基、二甲基矽基、三甲氧基矽基、三乙氧基矽基等。其中，由錯合物的安定性、合成的容易度的觀點來看，以三甲基矽基，二甲基矽基爲理想。

【0034】 烷氧基的具體例而言，可列舉如甲氧基、

乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、三級丁氧基、戊氧基、新戊氧基、己氧基、環己氧基、2-乙基己氧基、苯氧基、2,6-二-三級丁基苯氧基、2,6-二-異丁基苯氧基、2,6-二異丙基苯氧基、2,4,6-三-三級丁基苯氧基、2,4,6-三-異丁基苯氧基、2,4,6-三異丙基苯氧基、2,6-二-三級丁基-4-甲基苯氧基等。其中，由錯合物的安定性、合成的容易度的觀點來看，以甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、三級丁氧基、2,6-二-三級丁基苯氧基、2,6-二-異丁基苯氧基、2,6-二異丙基苯氧基、2,4,6-三-三級丁基苯氧基、2,4,6-三-異丁基苯氧基、2,4,6-三異丙基苯氧基、2,6-二-三級丁基-4-甲基苯氧基為理想。

【0035】 二烷醯胺基的具體例而言，可列舉如二甲基醯胺基、二乙醯胺基、二丙醯胺基、二異丙醯胺基、二丁醯胺基、二異丁基醯胺基、雙-三甲基矽基醯胺基、雙-二甲基矽基醯胺基等。其中，由錯合物的安定性、合成的容易度的觀點來看，以二甲基醯胺基、二乙醯胺基、二異丙醯胺基、雙-三甲基矽基醯胺基、雙-二甲基矽基醯胺基為理想。

(b)成分

【0036】 本實施形態 1 中的烷基鋁化合物是以式 $H_nAlR^{10}_{3-n}$ 表示。在此， R^{10} 可相同或不同，表示碳數 1 至 8 的烷基，或碳數 1 至 8 的烯基， n 表示 1 至 3 的整數。

【0037】 烷基鋁化合物而言，以含有式 $H_nAlR^{20}_{3-n}$ 所示的化合物為理想(式中， R^{20} 表示碳數 1 至 8 的烷基， n

表示 1 至 3 的整數。)。

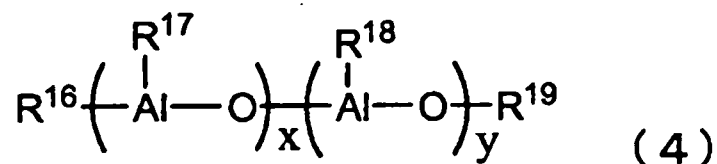
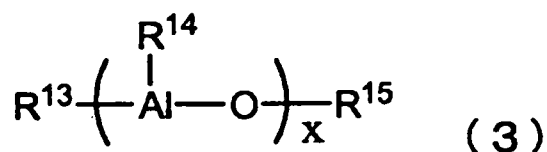
【0038】 本實施形態 1 中的烷基鋁化合物的具體例而言，可列舉如三甲基鋁，三乙基鋁，三-正-丙基鋁，三異丙基鋁，三-正-丁基鋁，三異丁基鋁，三-三級丁基鋁，三戊基鋁，三己基鋁，三環己基鋁，三辛基鋁，氫化二乙基鋁，氫化二-正-丙基鋁，氫化二-正-丁基鋁，氫化二異丁基鋁，氫化二己基鋁，氫化二異己基鋁，氫化二辛基鋁，氫化二異辛基鋁，二氫化乙基鋁，二氫化正-丙基鋁，二氫化異丁基鋁等。上述中，爲了使活性種有安定化的傾向，以氫化二異丁基鋁，三異丁基鋁爲理想。

(c)成分

【0039】 本實施形態 1 中的鹵化金屬化合物的具體例而言，可列舉如氯化二甲基鋁、二氯化甲基鋁、氯化二乙基鋁、二氯化乙基鋁、倍半氯化乙基鋁(ethylaluminum sesquichloride)等鹵化鋁化合物；四氯化鈦、四氯化錫、二氯化錫等，鹵化矽基化合物的具體例而言，可列舉如四氯化矽、三甲基氯矽烷、甲基二氯矽烷、二甲基二氯矽烷、甲基三氯矽烷等。鹵化金屬化合物及鹵化矽基化合物可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。又，上述以外，亦可包含三氯化磷、氯化苯甲醯、三級丁基氯等。

(d)成分

【0040】 本實施形態 1 中的(d)成分含有選自由下述式(3)或式(4)所示的鋁氧化合物，及/或硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物所成群組的 1 種以上的化合物，



(式中， R^{13} 至 R^{19} 可相同或不同，表示氫原子或碳數 1 至 8 的烷基。 x 、 y 表示 1 至 10000 的整數。)

【0041】 在此，碳數 1 至 8 的烷基而言，可舉與上述同樣的基。 x 、 y 表示 1 至 10000 的整數，理想是 1 至 100，更理想是 1 至 20。

【0042】 鋁氧化化合物的具體例而言，可列舉如甲基鋁氧烷、乙基鋁氧烷、正-丙基鋁氧烷、正-丁基鋁氧烷、異丁基鋁氧烷、三級丁基鋁氧烷、己基鋁氧烷、異己基鋁氧烷、甲基鋁氧烷及異丁基鋁氧烷的共聚合物等。其中，爲了使對溶媒的溶解性及操作有變好的傾向，以甲基鋁氧烷、異丁基鋁氧烷、甲基鋁氧烷及異丁基鋁氧烷的共聚合物爲理想。又，在鋁氧化化合物中，例如，亦可將來源於三甲基鋁等原料的烷基鋁化合物混入。鋁氧化化合物的製造亦可使用公知的任何方法，例如，藉由在苯、甲苯、二甲苯等有機溶媒中，加入三烷基鋁或二烷基單氯化鋁，再加如水、水蒸氣、含有水蒸氣的氮氣，或硫酸銅 5 水合物及硫酸鋁 16 水合物等具有結晶水的鹽使其反應而製造。鋁氧化化合物可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0043】 硼烷系化合物的具體例而言，可列舉如三

苯硼烷、三(五氟苯)硼烷等，硼酸鹽系化合物的具體例而言，可列舉如 N,N-二甲基苯胺四(五氟苯)硼酸鹽、三苯甲基四(五氟苯)硼酸鹽、鋰四(五氟苯)硼酸鹽、銨四(五氟苯)硼酸鹽等。其中，爲了使對溶媒的溶解性及操作性有變好的傾向，以三(五氟苯)硼烷、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯)硼酸鹽、三苯甲基四(五氟苯)硼酸鹽爲理想。硼烷系化合物及硼酸鹽系化合物可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0044】 鑰系-鋁交聯型錯合物與烷基鋁化合物的比率是鑰系-鋁交聯型錯合物與烷基鋁化合物的莫耳比，理想是鑰系-鋁交聯型錯合物：烷基鋁化合物 = 1：0.1 至 1：50，更理想是鑰系-鋁交聯型錯合物：烷基鋁化合物 = 1：0.5 至 1：10，又更理想是鑰系-鋁交聯型錯合物：烷基鋁化合物 = 1：1 至 1：8。鑰系-鋁交聯型錯合物與烷基鋁化合物的比率在上述範圍時，分子量及活性的平衡有變好的傾向。

【0045】 鑰系-鋁交聯型錯合物與鋁氧化化合物的比率是鑰系-鋁交聯型錯合物與鋁氧化化合物的莫耳比，理想是鑰系-鋁交聯型錯合物：鋁氧化化合物 = 1：5 至 1：5000，更理想是鑰系-鋁交聯型錯合物：鋁氧化化合物 = 1：5 至 1：1000，又更理想是鑰系-鋁交聯型錯合物：鋁氧化化合物 = 1：5 至 1：500。鑰系-鋁交聯型錯合物與鋁氧化化合物的比率在上述範圍時，聚合再現性有變好的傾向。

【0046】 鑰系-鋁交聯型錯合物與硼烷系化合物及/或硼酸鹽系化合物的比率是鑰系金屬與硼烷元素的莫耳比，理想是鑰系金屬：硼烷元素 = 1：0.5 至 1：5，更理想

是鑷系金屬：硼烷元素 = 1：0.7 至 1：3，又更理想是鑷系金屬：硼烷元素 = 1：0.9 至 1：2。鑷系-鋁交聯型錯合物與硼烷系化合物及/或硼酸鹽系化合物的比率在上述範圍時聚合再現性有變好的傾向。

【0047】 鑷系-鋁交聯型錯合物與鹵化金屬化合物及/或鹵化矽基化合物的比率是鑷系金屬與鹵元素的莫耳比，理想是鑷系金屬：鹵素 = 1：0 至 1：5，更理想是鑷系金屬：鹵素 = 1：0.5 至 1：4，再更理想是鑷系金屬：鹵素 = 1：0.8 至 1：3.5。鑷系-鋁交聯型錯合物與鹵化金屬化合物及/或鹵化矽基化合物的比率在上述範圍時，聚合再現性有變好的傾向。

【0048】 本實施形態 1 中的聚合觸媒組成物是，將鑷系-鋁交聯型錯合物，與烷基鋁化合物，必要時選自由鋁氧化合物，及/或硼烷系化合物、硼酸鹽化合物所成群組的 1 種以上的化合物，又必要時選自由鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物所成群組的 1 種以上的化合物混合而得。這時，也可預先將上述觸媒成分溶解於溶媒等，稀釋而使用。用於溶解、稀釋觸媒成分的溶媒，以不會與上述的觸媒組成物反應，在聚合反應中不會生成不理想的化合物的溶媒系為理想。具體而言，可列舉如戊烷、正-己烷、庚烷、辛烷、環戊烷、環己烷等烴系化合物；苯、甲苯、二甲苯、異丙苯(cumene)、乙苯等芳香族烴系化合物。

【0049】 又，上述觸媒成分可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。為了使觸媒組成物的調製效率好、再現性好，

以在氮氣流下或氬氣流下進行為理想。氬可直接使用市售的填充於氬鋼瓶的氣體，氮是以管柱等預先將氧、水分去除，或使用超高純度氮氣為理想。又，使用的器具也希望預先以乾燥機等充分乾燥。再者，所使用的溶媒、單體是以脫水劑或蒸餾精製等預先去除水分、活性氬及具有羰基的極性物質等為理想。

【0050】 調製觸媒聚合組成物時，將各成分混合的方法而言，並無特別限定，例如，可列舉如：(1)預先只混合觸媒成分的方法；(2)在要聚合的少量單體存在下，混合觸媒成分的方法；(3)在單體以外的配位性的溶媒或化合物的存在下，混合觸媒成分的方法；(4)在要聚合的少量單體及單體以外的配位性的溶媒或化合物的存在下，混合觸媒成分的方法；(5)預先在裝有單體的反應器中導入觸媒成分，在反應器內調製的方法，以本觸媒系的情況，可使用任一方法。以下分別詳述各方法，但本實施形態並不限定於以下的方法。

(1)預先只混合觸媒成分的方法

【0051】 此方法係可在溶媒的存在下，混合上述觸媒成分。鑰系-鋁交聯型錯合物是可直接以固體使用，但以預先將錯合物溶解於溶媒為理想。調製的順序而言，可為以下的順序。並且，必要時可加入選自鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的1種以上的化合物，與選自鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物的1種以上的化合物。

(A)在鑰系-鋁交聯型錯合物中，混合選自鋁氧化合

物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的 1 種以上者，之後加入烷基鋁化合物，最後加入選自鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物的 1 種以上者之方法

(B)在鏽系-鋁交聯型錯合物中混合烷基鋁化合物，之後加入選自鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的 1 種以上者，最後加入選自鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物的 1 種以上者的方法

【0052】 這時，調製時間只要是混合個別的觸媒成分，而能有反應的時間，則無特別限制。

【0053】 調製時間例如可在 0.5 至 120 分鐘左右之間任意改變。調製時間未達 0.5 分鐘，則有混合不充分的可能性。又，調製時間是 120 分鐘以上雖然沒有特別的問題，但並無必要將調製時間加長至必要以上，最長也反應 120 分鐘左右即足夠。調製時的溫度可在 -10°C 至 60°C 左右的範圍進行。又，以反應後的聚合觸媒組成物狀態，可以將溫度、水分、氧等適當地管理的條件下長期間保存。

(2)在要聚合的少量單體存在下混合觸媒成分的方法

【0054】 此方法將係在溶媒及用於聚合的單體存在下，混合上述觸媒成分。鏽系-鋁交聯型錯合物與單體的比是以莫耳比 1:1 至 1:2000 左右為理想。混合的方法而言，可為以下的順序。

(A)預先混合預定量的單體與溶媒，於其中混合鏽系-鋁交聯型錯合物，及選自鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的 1 種以上者混合，最後加入選自鹵化金屬

化合物、鹵化矽基化合物的 1 種以上者的方法

(B)預先混合預定量的單體與溶媒，於其中加入鑰系-鋁交聯型錯合物及烷基鋁化合物，之後加入選自鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的 1 種以上者，最後加入選自鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物的 1 種以上者的方法。

【0055】 這時，調製時間只要是使個別的觸媒成分能混合並反應的時間，及觸媒組成物與單體能反應的時間則無特別的限制。調製時間例如在 0.5 至 120 分鐘左右之間可任意改變。調製時間未達 0.5 分鐘時，有混合不充分的可能性。又，調製時間是 120 分鐘以上雖然沒有特別的問題，但並無必要將調製時間加長至必要以上，最長也反應 120 分鐘左右即足夠。調製時的溫度是，可在 -10°C 至 60°C 左右的範圍進行。又，以反應後的聚合觸媒組成物狀態，可以將溫度、水分、氧等適當地管理的條件下長期間保存。

(3)在單體以外的配位性的溶媒或化合物的存在下混合觸媒成分的方法

【0056】 此方法是在溶媒及單體以外的配位性的溶媒或化合物的存在下，混合上述的觸媒成分。鑰系-鋁交聯型錯合物與單體的比是以莫耳比 1:1 至 1:2000 左右為理想。這時的單體以外的配位性的溶媒而言，具有芳香環的化合物及具有非共有電子對的化合物、非質子性溶媒，例如可列舉苯、甲苯、二甲苯、乙苯、均三甲苯(mesitylene)、異丙苯、丁苯類；二乙醚、四氫呋喃、吡啶等。單體以外

的配位性的化合物而言，具有非共有電子對的化合物及具有碳-碳雙鍵的化合物，例如可列舉 3 級胺、烷基膦類、芳基膦類、亞磷酸鹽類、環狀烯烴類、取代二烯類、環狀二烯類等。混合的方法而言，可如以下的順序。

(A)預先混合預定量的配位性的溶媒或化合物與溶媒，於其中混合鑰系-鋁交聯型錯合物，及選自鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的 1 種以上者，之後加入烷基鋁化合物，最後加入選自鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物的 1 種以上者的方法

(B)預先混合預定量的配位性的溶媒或化合物與溶媒，於其中加入鑰系-鋁交聯型錯合物及烷基鋁化合物，之後混合選自鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的 1 種以上者，最後加入選自鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物的 1 種以上的方法。

【0057】 這時，調製時間只要是個別的觸媒成分能混合並反應的時間，及觸媒組成物與單體能反應的時間，則無特別限制。調製時間例如在 0.5 至 120 分鐘左右之間可任意改變。調製時間未達 0.5 分鐘時，有混合不充分的可能性。又，調製時間是 120 分鐘以上雖然沒有特別的問題，但並無必要將調製時間加長至必要以上，最長也反應 120 分鐘左右即足夠。調製時的溫度可在 -10°C 至 60°C 左右的範圍進行。又，以反應後的聚合觸媒組成物狀態，可以將溫度、水分、氧等適當地管理的條件下長期間保存。

(4)在要聚合的少量單體及單體以外的配位性的溶媒或化

化合物的存在下混合觸媒成分的方法

【0058】 此方法是在溶媒及單體以外的配位性的溶媒或化合物及用於聚合的單體的存在下，混合上述的觸媒成分。鏷系-鋁交聯型錯合物與單體的比以莫耳比 1：1 至 1：2000 左右為理想。這時的單體以外的配位性的溶媒而言，具有芳香環的化合物及具有非共有電子對的化合物、非質子性溶媒，例如可列舉苯、甲苯、二甲苯、乙苯、均三甲苯、異丙苯、丁苯類、二乙醚、四氫呋喃、吡啶等。單體以外的配位性的化合物而言，非共有電子對有的化合物及碳-碳雙鍵有的化合物，例如可列舉 3 級胺、烷基膦類、芳基膦類、亞磷酸鹽類、環狀烯烴類、取代二烯類、環狀二烯類等。混合的方法而言，可如以下的順序。

(A)預先混合預定量的配位性的溶媒或化合物，與預定量的溶媒、預定量的單體，於其中混合鏷系-鋁交聯型錯合物及選自鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的 1 種以上者，之後加入烷基鋁化合物，最後加入選自鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物的 1 種以上者的方法

(B)預先混合預定量的配位性的溶媒或化合物，與預定量的溶媒、預定量的單體，於其中加入鏷系-鋁交聯型錯合物及烷基鋁化合物，之後混合選自鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的 1 種以上者，最後加入選自鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物的 1 種以上者的方法。

【0059】 這時，調製時間只要是個別的觸媒成分能混合並反應的時間，及觸媒組成物與單體能反應的時間，

則無特別的限制。調製時間例如在 0.5 至 120 分鐘左右之間可任意改變。調製時間未達 0.5 分鐘時，有混合不充分的可能性。又，調製時間是 120 分鐘以上雖然沒有特別的問題，但並無必要將調製時間加長至必要以上，最長也反應 120 分鐘左右即足夠。調製時的溫度可在 -10°C 至 60°C 左右的範圍進行。又，以反應後的聚合觸媒組成物狀態，可以將溫度、水分、氧等適當地管理的條件下長期間保存。

(5)預先，在裝有單體的反應器中導入觸媒成分，在反應器內調製的方法

【0060】 此方法是預先在反應器中裝入預定量的溶媒、單體後，於其中添加預先溶解於溶媒的觸媒成分。溶解觸媒成分的溶媒希望是與用於聚合的溶媒相同者，但亦可使用在上述(3)、(4)中所用的配位性的溶媒。又，與上述(3)、(4)同樣，亦可添加配位性的化合物。在反應器內的觸媒成分的導入方法而言，使用丁二烯等低沸點單體時，例如在氮，氬等惰性氣體下，將觸媒成分裝入耐壓容器內，以惰性氣體往反應器內壓送的方法。又，單體的沸點高，在常壓聚合時，可使用注射器等導入。往反應器內的觸媒成分的導入順序而言，以下述任意的的方法皆可。

(A)首先，在反應器內導入鏽系-鋁交聯型錯合物，繼而混合選自鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的 1 種以上者，之後加入烷基鋁化合物，最後加入選自鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物的 1 種以上者的方法。

(B)先在反應器內導入選自鋁氧化合物、硼烷系化合

物、硼酸鹽系化合物的 1 種以上者，繼而加入鋁系-鋁交聯型錯合物及烷基鋁化合物，最後加入選自鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物的 1 種以上者的方法。

【0061】 這時，裝入各觸媒成分の間隔而言，只要是個別的觸媒成分與反應器內的單體溶液混合，再者，各觸媒成分有反應的時間即可。裝入鋁系-鋁交聯型錯合物，及鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的間隔是 0.5 分鐘至 60 分鐘左右之間可任意改變。混合間隔未達 0.5 分鐘時，有混合不充分的可能性。混合間隔超過 60 分鐘雖然不會產生特別的問題，但徒延長間隔無益於效率。混合鋁系-鋁交聯型錯合物，及鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物之後，加入鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物之間の間隔是在 1 至 30 分鐘左右之間可任意改變。混合間隔未達 1 分鐘時，鋁系-鋁交聯型錯合物，及鋁氧化合物、硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物的反應會有不充分的可能性。混合間隔超過 30 分鐘時，雖然不會產生特別的問題，但徒延長間隔無益於效率。

【0062】 本實施形態 1 中用於聚合觸媒組成物的共軛二烯單體的聚合反應是，在溶媒的存在下或不存在下的任意的條件都可以進行。在溶媒的存在下進行聚合時，其溶媒系是，不會與聚合觸媒組成物反應，而在聚合反應中不會生成不理想的化合物為理想。具體而言，可列舉如丁烷、戊烷、正-己烷、庚烷、辛烷、環戊烷、環己烷、1-丁烯、2-丁烯、1,2-丁二烯等烴系化合物；苯、甲苯、二甲

苯、異丙苯、乙苯等芳香族烴系化合物。又，上述溶媒可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

【0063】 由於本實施形態 1 中的聚合觸媒組成物會與水分及極性物質反應，用於聚合的溶媒及單體亦預先藉由脫水劑或蒸餾等，將水分及極性物質、安定劑等去除為理想。水分及極性物質的去除，例如是以下述的方法可去除。

(A)通過裝有氧化鋁、分子篩等脫水劑的管柱，去除水分的方法。預先將管柱乾燥，預先將脫水劑在高溫真空下去除水分而活性化為理想。脫水的溶媒是使用市販的脫水溶媒為理想。

(B)在脫水劑的存在下，蒸餾精製的方法。例如，在氫化鈣、鈉、鈉二苯甲酮自由基(benzophenone ketyl radical)等存在下還流後，蒸餾的方法。

(C)在所使用的溶媒中，預先加入烷基鋁、烷基鋰、烷基鎂等化合物，與水分、極性物質等反應，而去除水分的方法。所添加的化合物，與水分、極性物質等反應物不會對聚合有影響時，這個方法最為簡單。添加劑而言，烷基鋁特別理想。又，亦可與上述(A)、(B)的方法組合使用。

【0064】 聚合反應中的聚合溫度，並無特別的限定，但理想是-50 至 100℃，更理想是-10 至 80℃，又更理想是 0 至 70℃。又，聚合時間並無特別限定，但理想是 1 分鐘至 6 小時左右，更理想是 5 分鐘至 5 小時左右。

【0065】 這些的反應條件可視觸媒的種類而適宜選

擇。本實施形態 1 中的聚合反應是使用批次式、連續式的任一種聚合方法皆可。聚合時使用的反應器而言，例如，可列舉如貝色型(Bessel type)反應器或管型反應器等。又，亦可將複數的反應器組合使用。又，聚合時，爲了保持反應器內均勻，亦可使用某些方法將反應器內攪拌。攪拌方法而言，可利用公知的方法。攪拌時，爲了保持反應器內均勻，亦可裝上反射板(baffle)等。又，聚合時，爲了保持反應器溫度在所希望的溫度，可將反應器加熱、冷卻。加熱的方法而言，使用加熱套、內部蛇管、外部的熱交換器等，視目的可使用電、蒸汽、熱媒而加熱。又，冷卻時亦同，可使用冷卻套、內部蛇管、外部熱交換器、還流裝置等。冷卻時，可使用水、冷媒、溶媒的顯熱、潛熱等而冷卻。又冷卻亦可將此等若干個方法組合而進行。

【0066】 聚合反應達到預定的聚合率後，添加公知的聚合停止劑於聚合反應系而停止反應，繼而可藉由通常的方法將生成的聚合物由聚合反應系分離。聚合停止劑而言，例如可列舉水、醇、酚、羧酸等具有活性氫的化合物；酮、醛、羧酸、酯、胺甲酸酯等具有羰基的化合物；具有 1 級、2 級的胺基的化合物；具有環氧基、環氧丙基的化合物；具有氰基的化合物。

【0067】 在聚合反應中，視適用於聚合停止時的化合物，而可在聚合物中導入官能基。可導入官能基的化合物(官能基導入劑)而言，例如可列舉酮、醛、羧酸、酸酐、酯等具有羰基的化合物；具有 1 級、2 級的醯亞胺基的化

合物；具有環氧基、環氧丙基的化合物；含有胺基的烷氧基矽烷化合物；含有亞胺基的烷氧基矽烷化合物；含有硫醇基的烷氧基矽烷化合物。

【0068】 酮化合物而言，例如可列舉 2-丙酮、2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、3-戊酮、2,4-戊烷二酮、3-己酮、2,5-己烷二酮、環丙酮、環丁酮、環戊酮、環己酮、苯乙酮、二苯基酮等。

【0069】 醛化合物而言，例如，可列舉甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、苯甲醛、丙烯醛等。

【0070】 羧酸化合物而言，例如可列舉乙酸、硬脂酸、己二酸、馬來酸、安息香酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、酞酸、異酞酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、苯四甲酸、苯六甲酸、聚甲基丙烯酸酯化合物或聚丙烯酸化合物。

【0071】 酸酐而言，例如可列舉酞乙酸酐、丙酸酐、異酪酸酐、異吉草酸酐、庚烷酸酐、安息香酸酐、桂皮酸酐、琥珀酸酐、甲基琥珀酸酐、馬來酸酐、戊二酸酐、檸檬酸酐、酞酸酐、苯乙烯-馬來酸酐共聚物等。

【0072】 酯化合物而言，例如可列舉乙酸乙酯、硬脂酸乙酯、己二酸二乙酯、馬來酸二乙酯、安息香酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、酞酸二乙酯、對苯二甲酸二甲酯、偏苯三甲酸三丁酯、苯四甲酸四辛酯、苯六甲酸己基乙酯、乙酸苯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸異丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二己酯、碳酸二苯酯等。

【0073】 環氧丙基化合物而言，例如可列舉 N,N-二環氧丙基苯胺、N,N-二環氧丙基-鄰-甲苯胺、N,N-二環氧丙基(-4-環氧丙氧基)苯胺、N,N-二環氧丙基(-2-環氧丙氧基)苯胺、N,N,N',N'-四環氧丙胺二苯甲烷、異三聚氰酸三環氧丙酯、N-環氧丙-二丁胺、N-環氧丙咯啉、N-環氧丙呋啉、N-環氧丙六亞甲基亞胺、N-環氧基丙嗎啉、N,N'-二環氧丙基哌啶、N,N'-二環氧丙基高哌啶、N-環氧丙-N'-甲基哌啶、N-環氧丙-N'-苄基哌啶、2-二環氧丙胺乙-N-甲基咯啉。

【0074】 含有胺基的烷氧基矽烷化合物而言，例如可列舉 3-二甲基胺丙基(三乙氧基)矽烷、3-二甲基胺丙基(三甲氧基)矽烷、3-二乙胺丙基(三乙氧基)矽烷、3-二乙胺丙基(三甲氧基)矽烷、2-二甲基胺乙基(三乙氧基)矽烷、2-二甲基胺乙基(三甲氧基)矽烷、3-二甲基胺丙基(二乙氧基)甲基矽烷、3-二丁胺丙基(三乙氧基)矽烷、3-胺丙三甲氧基矽烷、3-胺丙三乙氧基矽烷、胺苯三甲氧基矽烷、胺苯三乙氧基矽烷、3-(N-甲基胺)丙三甲氧基矽烷、3-(N-甲基胺)丙三乙氧基矽烷、N-(2-甲氧羰)甲基-N-甲基-3-胺甲基三甲氧基矽烷、N-(2-甲氧羰)甲基-N-甲基-3-胺乙三甲氧基矽烷、N-(2-甲氧羰)甲基-N-甲基-3-胺丙三甲氧基矽烷、N-(2-乙氧羰)甲基-N-甲基-3-胺甲基三乙氧基矽烷、N-(2-乙氧羰)甲基-N-甲基-3-胺乙三乙氧基矽烷、N-(2-乙氧羰)甲基-N-甲基-3-胺丙三乙氧基矽烷、N-(2-乙氧羰)乙基-N-三甲基矽基-3-胺丙三乙氧基矽烷等。此等之中，亦可列舉 N-(2-乙氧羰)乙-N-三甲基矽基-3-胺丙三乙氧基矽烷。

【0075】 含有亞胺基的烷氧基矽烷化合物而言，例如可列舉 3-(1-六亞甲基亞胺)丙基(三乙氧基)矽烷、3-(1-六亞甲基亞胺)丙基(三甲氧基)矽烷、(1-六亞甲基亞胺)甲基(三甲氧基)矽烷、(1-六亞甲基亞胺)甲基(三乙氧基)矽烷、2-(1-六亞甲基亞胺)乙基(三乙氧基)矽烷、2-(1-六亞甲基亞胺)乙基(三甲氧基)矽烷、3-(1-吡啶基)丙基(三乙氧基)矽烷、3-(1-吡啶基)丙基(三甲氧基)矽烷、3-(1-七亞甲基亞胺)丙基(三乙氧基)矽烷、3-(1-十二亞甲基亞胺)丙基(三乙氧基)矽烷、3-(1-六亞甲基亞胺)丙基(二乙氧基)甲基矽烷、3-(1-六亞甲基亞胺)丙基(二乙氧基)乙基矽烷。又，可列舉如 N-(1,3-二甲基伸丁基)-3-(三乙氧基矽基)-1-丙烷胺、N-(1-甲基伸乙基)-3-(三乙氧基矽基)-1-丙烷胺、N-伸乙基-3-(三乙氧基矽基)-1-丙烷胺、N-(1-甲基伸丙基)-3-(三乙氧基矽基)-1-丙烷胺、N-(4-N,N-二甲基胺亞苳基)-3-(三乙氧基矽基)-1-丙烷胺、N-(伸環己基)-3-(三乙氧基矽基)-1-丙烷胺、及與這些的三乙氧基矽基化合物對應的三甲氧基矽基化合物、甲基二乙氧基矽基化合物、乙基二乙氧基矽基化合物、甲基二甲氧基矽基化合物、乙基二甲氧基矽基化合物等。再者，可列舉如 1-[3-(三乙氧基矽基)丙基]-4,5-二氫咪唑、1-[3-(三甲氧基矽基)丙基]-4,5-二氫咪唑、3-[10-(三乙氧基矽基)癸基]-4-噁唑啉、3-(1-六亞甲基亞胺)丙基(三乙氧基)矽烷、(1-六亞甲基亞胺)甲基(三甲氧基)矽烷、N-(3-三乙氧基矽基丙基)-4,5-二氫咪唑、N-(3-異丙氧基矽基丙基)-4,5-二氫咪唑、N-(3-甲基二乙氧基矽基丙

基)-4,5-二氫咪唑等。

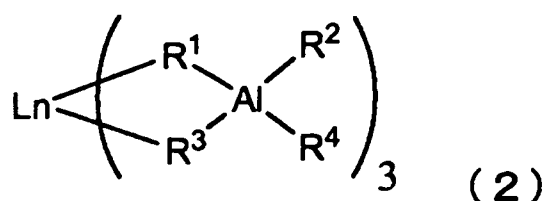
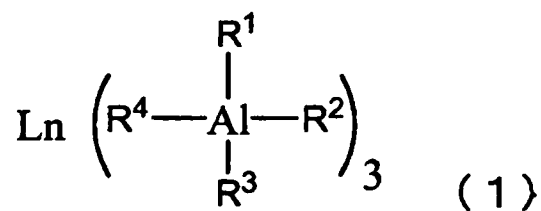
【0076】 含有硫醇基的烷氧基矽烷化合物而言，可列舉如 3-硫醇丙基三乙氧基矽烷、3-硫醇丙基三甲氧基矽烷、2-硫醇乙基三乙氧基矽烷、2-硫醇乙基三甲氧基矽烷、3-硫醇丙基(二乙氧基)甲基矽烷、3-硫醇丙基(單乙氧基)二甲基矽烷、硫醇苯三甲氧基矽烷、硫醇苯基三乙氧基矽烷等。

【0077】 此等官能基導入劑可 1 種單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

[第 2 實施態樣]

【0078】 第 2 實施態樣(本實施形態 2)中的聚合觸媒組成物是含有下述(a)、(c)及(d)成分的共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物。

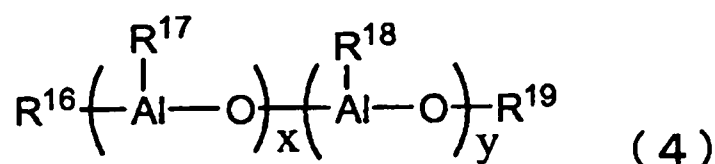
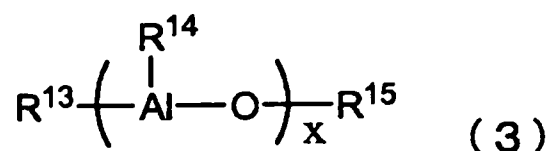
(a) 含有下述式(1)或(2)所示構造的鑰系-鋁交聯型錯合物，



(式中，Ln 表示選自由鑰系元素、Sc、Y 所成群組的任 1 種，R¹至 R⁴可相同或不同，表示選自由氫原子、碳數 1 至 8 的烷基、烷基矽基、烷氧基、二烷鹽胺基所成群組的任 1 種。);

(c)選自由鹵化金屬化合物，鹵化矽基化合物所成群組的 1 種以上的化合物；

(d)含有選自由下述式(3)或式(4)所示的鋁氧化合物，及/或硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物所成群組的 1 種以上的化合物，



(式中， R^{13} 至 R^{19} 可相同或不同，表示氫原子或碳數 1 至 8 的烷基。 x 、 y 表示 1 至 10000 的整數。)

【0079】 在此，本實施形態 2 中的聚合觸媒組成物所含的各成分、及其調製方法與上述的本實施形態 1 相同，因而省略說明。

【0080】 用於本實施形態 1 及 2 中的聚合觸媒組成物而聚合共軛二烯單體，可製造順式-1,4 鍵含量高的聚二烯化合物。在此，順式-1,4 鍵含量理想是 96%以上，更理想是 97%以上，又更理想是 98%以上。

【0081】 又，順式-1,4 鍵以外的反式-1,4 鍵含量與 1,2 乙烯鍵含量以莫耳比在 18:1 至 1:1 的範圍為理想。比上述 1,2 乙烯鍵含量少時，有 T_g 變高、低溫特性降低的情況。又，比上述 1,2 乙烯鍵含量多時，在輪胎用途等時發熱量變多，有導致性能降低的情況。

【0082】 在此，順式-1,4 鍵含量、反式-1,4 鍵含量，及 1,2 乙烯鍵含量可藉由 IR 或 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 而測定。

【0083】 由於交聯時的物性表現及加工性的平衡有變好傾向，聚二烯化合物的分子量，以重量平均分子量(M_w) 250000 至 2500000 的範圍為理想。再者，強度與物性的平衡，及耐磨耗性的提高係對分子量分佈的影響有關，調整數平均分子量(M_n)/重量平均分子量(M_w)為理想。聚二烯化合物的 M_n/M_w 理想是 1.1 至 5.0， M_n/M_w 在上述範圍時，聚合物具有良好的強度及物性的平衡，再者，具有良好的耐磨耗性的傾向。

【0084】 又，聚二烯化合物經改質時，對聚合物末端的官能基化率在 40 至 100% 為理想。

【0085】 在此，對聚合物末端的官能基化率是例如可經以下的方法算出。

【0086】 使用氧化矽或離子交換樹脂將改質聚合物與未改質聚合物分離，可算出改質聚二烯化合物的官能基化率(以下，亦稱為「質量分率」)。將具體說明如下。

【0087】 方法 1) 將氧化矽或離子交換樹脂裝填於玻璃管柱等，將溶解有含有一定質量的改質聚二烯化合物的聚合物的聚合物溶液，以玻璃管柱處理。之後，將聚合物溶液減壓下乾固後，測定聚合物的質量。此時吸附在氧化矽或離子交換樹脂的聚合物當做改質聚合物，可如以下的方法算出改質聚二烯化合物的質量分率(C)。

$$C = [(A-B)/A] \times 100$$

A：溶解於溶媒的聚合物的質量

B：管柱處理後的聚合物的質量

C：改質聚合物的質量%

【0088】 此方法係將含有改質聚二烯化合物的聚合物以氧化矽或離子交換樹脂處理時，在聚合物溶液中加入氧化矽或離子交換樹脂，攪拌一定時間後，亦可藉由濾過分離。又，有必要時，也可將氧化矽或離子交換樹脂以溶媒等再清洗。

【0089】 方法 2) 於溶解有含有一定質量的改質聚二烯化合物的聚合物的聚合物溶液中，加入預定量的氧化矽或離子交換樹脂，攪拌預定時間後，濾別氧化矽或離子交換樹脂，以溶媒將氧化矽，離子交換樹脂清洗。之後，混合清洗液與聚合物溶液，減壓乾固後，測定聚合物的質量。此時，吸附在氧化矽或離子交換樹脂的聚合物當做改質聚二烯化合物，可與上述同樣的方法算出改質聚二烯化合物的質量分率。

【0090】 方法 3) 將氧化矽或離子交換樹脂充填於玻璃管柱等，將含有一定質量的改質聚二烯化合物的聚合物及做為參考標準之聚合物(例如聚苯乙烯)溶解於溶媒的聚合物溶液，以該管柱處理後，將聚合物溶液減壓下乾固後，處理前後做 NMR 測定。此時將吸附在氧化矽或離子交換樹脂的聚合物當做改質聚二烯化合物，與上述同樣的方法可算出改質聚二烯化合物的質量分率。

[實施例]

【0091】 以下，列舉實施例更詳細說明本實施形態，但本實施形態不限於下述的實施例。

【0092】 在實施例中所使用的溶媒、單體、氮、器具類全都在事前，進行如下表示的精製等的處理後使用。
氮：通過市售的脫水管柱(沸石)、脫氧管柱(還原金屬)後使用。

溶媒：觸媒調製用是在二苯甲酮自由基下還流後，蒸餾。
聚合用時，以下記載者以外，通過預先活性化的氧化鋁管柱，確認水分量未達 1ppm 後使用。

單體：與聚合用溶媒同樣的方法精製後使用。

器具類：使用前在 100℃ 的乾燥機乾燥 24 小時後使用。

【0093】 在實施例中，各物性等藉由以下的方法測定。

【0094】 (1)聚合轉化率：由反應器採取聚合物溶液於有混合有預定量的正-丙苯與甲苯的耐壓瓶中，測定採取的聚合物溶液的重量後，於氣體層析儀中使用正-丙苯做為標準物質，由與丁二烯的波峰比求得。

【0095】 (2)分子量：由反應器採取聚合物溶液，將聚合物溶液用分液漏斗以 1N 鹽酸水溶液清洗 3 次後，於甲醇中再沈澱。加入安定劑在 50℃ 乾燥 3 小時後，使用加入 α -甲基苯乙烯二量體做為內部標準的四氫呋喃溶液，以 GPC 求得換算成聚苯乙烯的分子量。

【0096】 (3)微構造：與分子量試樣同樣的方法精製聚合物溶液，將乾燥後所得的聚合物溶解於重三氯甲烷，

做 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定。1,4-鍵與 1,2-鍵的比是由 $^1\text{H-NMR}$ 的、4.94 至 5.03ppm(1,2 鍵)的、5.30 至 5.50ppm(1,4 鍵)的面積比求得。1,4 鍵中的順式鍵與反式鍵的比是由 $^{13}\text{C-NMR}$ 中的、25.5ppm(順式鍵)的、32.8ppm(反式鍵)的面積比求得。

[鑰系-鋁交聯型錯合物的合成]

【0097】 鑰系-鋁交聯型錯合物的合成是依照 Organometallics 1995, 14, 1107-1109 記載的方法進行。原料等是使用以下者。以下，本實施例中的鑰系-鋁交聯型錯合物的化學式是依照上述文獻記載的方法，記載為 $\text{Ln}[(\mu -\text{R}_2)\text{AlR}_2]_3$ 。

氮：通過市售日化精工公司製)的脫水管柱(沸石)、脫氧管柱(還原金屬)後使用。

溶媒：四氫呋喃、正-己烷

【0098】 使用的溶媒預先在二苯甲酮自由基存在下，還流 24 小時以上，卡爾費雪(Karl Fischer)水分計確認水分量未達 1ppm 後使用。

鑰系金屬鹽：

三氯化釹：使用市售的無水氯化物(ALDRICH 公司製)。

三氯化釷：使用市售的無水氯化物(ALDRICH 公司製)。

三氯化釷：使用市售的無水氯化物(ALDRICH 公司製)。

二甲基醯胺鋰：將市售的二甲基醯胺鋰(ALDRICH 公司製，5%己烷分散液)，在氮氣下過濾，乾燥後，秤量預定量而使用。

三甲基鋁：使用市售的三甲基鋁(關東化學公司製，1M 己烷溶液)。

(合成例 1)

$\text{Nd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 的合成

【0099】 合成是在氮氣箱內進行。將 ALDRICH 公司製：無水三氯化釹 4g 裝入於 200ml SCHLENK 管，加四氫呋喃 25ml，在室溫下攪拌一夜，得標的物 $\text{Nd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 7.45g 的四氫呋喃分散液。

$\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{LiCl}_3$ 的合成

【0100】 合成是在氮氣箱內進行。將二甲基醯胺鋰 2.6g 溶解於四氫呋喃 50ml。將此二甲基醯胺鋰的四氫呋喃溶液，在上述的 $\text{Nd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 四氫呋喃分散液中在氮氣箱內注意不要使反應液升到室溫以上，費時 2 小時，緩緩滴下。反應後，在室溫下攪拌一夜，之後，將溶媒的四氫呋喃在減壓下餾去，得標的物 6g。

$\text{Nd}[(\mu -\text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 的合成

【0101】 合成是在氮氣箱內進行。在 $\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{LiCl}_3$ 中，加入正-己烷 23ml 成爲分散液。將三甲基鋁的 1M 己烷溶液 125ml 一邊注意反應液不要升到室溫以上，一邊費時 2 小時緩緩滴下。反應後，在室溫下攪拌一夜，之後，將溶媒的正-己烷及未反應的三甲基鋁、其他副產物在減壓下，餾去至乾固。

【0102】 在反應物中加入正-己烷 15 至 30ml，使其分散。將此分散液以玻璃過濾器過濾，將不溶成分濾別。

將過濾後的溶液在減壓下，去除正-己烷而使其乾固，得粗生成物 7.5g。在此粗生成物中加入正-己烷 2 至 5ml，在 -50 至 60℃ 清洗後，去除正-己烷。將此操作反覆 4 次，在第 5 次時，在 -50 至 60℃ 進行再結晶，去除正-己烷後，在減壓下乾燥，獲得針狀結晶 3.8g。

【0103】 由 $^1\text{H-NMR}$ 確認與文獻記載相同的 10.56ppm 的甲基的位置，確認標的物以 97% 的純度合成。

(合成例 2)

$\text{Gd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 的合成

【0104】 合成是在氮氣箱內進行。將 ALDRICH 公司製：無水三氯化釷 4g 裝入於 200ml SCHLENK 管，加入四氫呋喃 25ml，在室溫攪拌一夜，得標的物 $\text{Gd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 7.45g 的四氫呋喃分散液。

$\text{Gd}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{LiCl}_3$ 的合成

【0105】 合成是在氮氣箱內進行。將二甲基醯胺鋰 2.6g 溶解於四氫呋喃 50ml。在此二甲基醯胺鋰的四氫呋喃溶液，將上述 $\text{Gd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 四氫呋喃分散液，在氮氣箱內一邊注意不要使反應液上升到室溫以上，一邊費時 2 小時緩緩滴下。反應後，在室溫攪拌一夜，之後，將溶媒的四氫呋喃在減壓下餾去，得標的物 6g。

$\text{Gd}[(\mu -\text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 的合成

【0106】 合成是在氮氣箱內進行。在 $\text{Gd}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{LiCl}_3$ 中加入正-己烷 23ml 成為分散液。將三甲基鋁的 1M 己烷溶液 125ml 一邊注意不要使反應液上升到室溫以上，

一邊費時 2 小時緩緩滴下。反應後，在室溫攪拌一夜，之後，將溶媒的正-己烷及未反應的三甲基鋁、其他副產物在減壓下，餾去至乾固。

【0107】 在反應物中加入正-己烷 15 至 30ml，使其分散。將此分散液以玻璃過濾器過濾，將不溶成分濾別。將過濾後的溶液在減壓下，去除正-己烷而乾固，得粗生成物 7.5g。在此粗生成物中加入正-己烷 2 至 5ml，在 -50 至 60°C 清洗後，去除正-己烷。將此操作反覆 4 次，在第 5 次時，在 -50 至 60°C 進行再結晶，去除正-己烷後，在減壓下乾燥，得標的物 3.8g。

(合成例 3)

$\text{Y}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 的合成

【0108】 合成是在氮氣箱內進行。將 ALDRICH 公司製：無水三氯化釔 4g 裝入於 200ml SCHLENK 管，加入四氫呋喃 25ml，在室溫攪拌一夜，得標的物 $\text{Nd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 7.45g 的四氫呋喃分散液。

$\text{Y}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{LiCl}_3$ 的合成

【0109】 合成是在氮氣箱內進行。將二甲基醯胺鋰 2.6g 溶解於四氫呋喃 50ml。將此二甲基醯胺鋰的四氫呋喃溶液，在上述 $\text{Nd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 四氫呋喃分散液中，在氮氣箱內一邊注意不要使反應液上升到室溫以上，一邊費時 2 小時緩緩滴下。反應後，在室溫攪拌一夜，之後，將溶媒的四氫呋喃在減壓下餾去，得標的物 6g。

$\text{Y}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 的合成

【0110】 合成是在氮氣箱內進行。在 $Y(NMe_2)_3 \cdot LiCl_3$ 中加入正-己烷 23ml 成為分散液。在三甲基鋁的 1M 己烷溶液 125ml 一邊注意不要使反應液上升到室溫以上，一邊費時 2 小時緩緩滴下。反應後，在室溫攪拌一夜，之後，將溶媒的正-己烷及未反應的三甲基鋁、其他副產物在減壓下，餾去至乾固。

【0111】 在反應物中加入正-己烷 15 至 30ml，使其分散。將此分散液以玻璃過濾器過濾，將不溶成分濾別。將過濾後的溶液在減壓下，去除正-己烷除至乾固，得粗生成物 7.5g。在此粗生成物基正-己烷 2 至 5ml，在 -50 至 60℃ 清洗後，去除正-己烷。將此操作反覆 4 次，在第 5 次時，在 -50 至 60℃ 進行再結晶，去除正-己烷後，在減壓下乾燥，得標的物 3.8g。

(比較合成例 1)

$Nd(Vers)_3$ 的合成

【0112】 由於 $Nd(Vers)_3$ 的合成是在水系進行，原料的環己烷是不做特別的精製等而使用。將新癸酸(versatic acid, $C_9H_{19}COOH$, $Mw = 172.3$) 2.9g 在 1000ml 燒杯內溶解於環己烷(和光純藥特級)300ml。將氫氧化鈉 0.6g 溶解於水 200ml，加入於上述新癸酸的環己烷溶液中，攪拌 2 小時。析出白色固體，溶解於水層，水層變化成白色。繼而將 $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ 2g 溶解於水 50ml，加入於上述燒杯，攪拌 2 小時。

【0113】 水層變透明，有機層變化成紫色時，將內溶液移到 1000ml 分液漏斗。將水層分離後，再以水 100ml

清洗 2 次，在內溶液中加入環己烷 300ml，移到 1000ml 茄形燒瓶中。在茄形燒瓶裝上是迪安-斯脫克分水器 (Dean Stark trap) 及蛇形冷凝管 (Dimroth condenser)，在油浴中攪拌下，開始還流。將迪安-斯脫克分水器析出的水除去，油浴內變透明，還流至水分量降到 100ppm 以下爲止。將燒瓶內的溶液濃縮到 100ml，移到耐壓瓶或 SCHLENK 管後，將系內脫氣而以氮氣取代。以 Cu-PAN 法做 Nd 的滴定，決定濃度爲 0.17mol/l。

(比較合成例 2)

【0114】 氮氣環境下，在五甲基環戊二烯 (ALDRICH 公司製) (0.8g, 6.2mmol) 的脫水正-己烷溶液 20ml 中緩緩滴下 15% 正-丁鋰的正-己烷溶液 (2.8ml, 6.2mmol)。將所得的沈澱物過濾，得白色沈澱物 0.88g。將此白色沈澱物溶解於脫水四氫呋喃，緩緩滴下於無水氯化釷 (ALDRICH 公司製) (0.79g, 3mmol) 的脫水四氫呋喃溶液中。由反應液餾去四氫呋喃，加脫水甲苯 40ml，得 $[(C_5Me_5)_2GdCl_2Li(thf)_2]$ (1.95g, 3mmol) 的甲苯溶液。在所得的 $[(C_5Me_5)_2GdCl_2Li(thf)_2]$ 的甲苯溶液 40ml 中，緩緩滴下 $K[N(SiMe_3)_2]$ (0.60g, 3mmol) (ALDRICH 公司製) 的甲苯溶液 15ml，將所得的溶液在室溫攪拌 16 小時。

【0115】 攪拌後，由溶液減壓餾去甲苯，在所得的殘渣中加入己烷 60ml，攪拌 3 小時。以過濾器過濾，去除沈澱物。由所得的濾液減壓餾去己烷，得 $[(C_5Me_5)_2GdN(SiMe_3)_2]$ (1.10g, 收率 62%) 的黃色固體。

(比較合成例 3)

【0116】 除了使用 $[(C_5Me_4H)_2GdCl_2Li(thf)_2]$ 代替 $[(C_5Me_5)_2GdCl_2Li(thf)_2]$ 以外，其餘與比較合成例 2 同樣操作，得 $[(C_5Me_4H)_2GdN(SiMe_3)_2]$ 的黃綠色固體(收率 65%)。

(比較合成例 4)

【0117】 氮氣環境下，在 $GdCl_3(0.84g, 3.17mmol)$ 的四氫呋喃溶液 10ml 中，緩緩滴下 $Na(C_5H_5)(3.17mmol)$ 的四氫呋喃溶液 1.59ml，將所得的溶液在室溫攪拌 1 小時。在攪拌後的溶液中，加入 $KN(SiMe_3)_2(1.26g, 6.34mmol)$ 的四氫呋喃溶液 15ml，在室溫攪拌 14 小時。

【0118】 在由溶液減壓餾去四氫呋喃所得的殘渣中，加入己烷 60ml。所得的溶液以過濾器過濾，去除沈澱物。由濾液減壓餾去己烷，得 $[(C_5H_5)Gd[N(SiMe_3)_2]_2](thf)$ (1.14g，收率 52%) 的白色固體。

(比較合成例 5)

【0119】 除了使用 $NdCl_3$ 代替 $GdCl_3$ 做為原料以外，其餘與比較合成例 5 同樣操作，得 $[(C_5H_5)Nd[N(SiMe_3)_2]_2](thf)$ 的藍色固體(收率 45%)。

(比較合成例 6)

$((i-PrC_5H_4)_2GdN(SiMe_3)_2)$ 的合成)

氮：通過市售的脫水管柱(沸石)、脫氧管柱(還原金屬)後使用。

溶媒：四氫呋喃、正-己烷、甲苯

【0120】 使用的溶媒預先在二苯甲酮自由基存在

下，還流 24 小時以上，以卡爾費雪水分計確認水分量未達 1ppm 後使用。

【0121】 與合成例 2 的 $\text{Gd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 的合成同樣的方法得 $\text{Gd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 1.91g 的四氫呋喃分散液。一邊將此分散液在氮氣箱中攪拌，一邊將 $i\text{-PrC}_5\text{H}_4\text{Na}$ (ALDRICH 公司製) 1.1g 的四氫呋喃溶液 40ml，在不超過室溫以上的溫度緩緩滴下。滴下完成後，將反應液在室溫攪拌 16 小時以上。繼而，將四氫呋喃減壓下餾去，加入脫水甲苯 30ml。在此將 $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (ALDRICH 公司製) 0.72g 的甲苯溶液 20ml 在不超過室溫以上的溫度緩緩滴下。滴下後在室溫攪拌 16 小時。之後，將甲苯減壓餾去，取而代之加入己烷 100ml，將沈澱物以過濾器過濾，將己烷減壓餾去，得黃色液體的 $(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ 21.6g。

[聚合觸媒組成物的調製]

【0122】 觸媒組成物的調製操作皆在氮氣箱內進行。使用的溶媒及器具類如下。

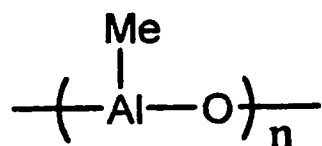
溶媒：環己烷、正-己烷、甲苯是市售的脫水溶媒(關東化學公司製：脫水環己烷、正-己烷，和光純藥公司製：超脫水甲苯)，通過預先活性化的氧化鋁管柱，水分量未達 1ppm 後使用。

器具類：所使用的器具類(試樣瓶、注射器、注射針、不銹鋼製打入管)預先以乾燥機在 100°C 乾燥 24 小時後使用。

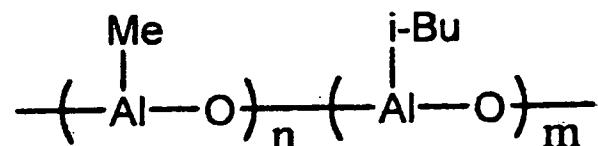
【0123】 鋁氧化合物、烷基鋁化合物，及硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物是使用以下的化合物。

[鋁氧化合物]

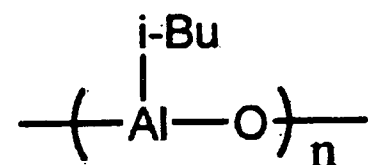
TOSOH FINECHEM CO.製：TMAO-210



TOSOH FINECHEM CO.製：MMAO-3A



TOSOH FINECHEM CO.製：PBAO



[烷基鋁化合物]

關東化學公司製，氫化二異丁基鋁

[硼烷系化合物]

ALDRICH 公司製，三(五氟苯基)硼烷



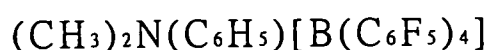
[硼酸鹽系化合物]

TOSOH FINECHEM CO.製，三苯甲基四(五氟苯基)硼酸鹽



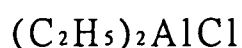
TOSOH FINECHEM CO.製，N,N-二甲基苯胺鎢四(五氟苯基)

硼酸 (N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate)

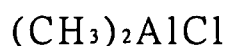


鹵化金屬化合物是使用以下者。

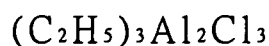
TOSOH FINECHEM CO.製，氯化二乙基鋁



TOSOH FINECHEM CO.製，氯化二甲基鋁



TOSOH FINECHEM CO.製，倍半氯化乙基鋁



(實施例 1 至 15)

【0124】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu -\text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 的預定量(參照表 1)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製，TMAO-210，2.4M，甲苯溶液)預定量(參照表 1)，攪拌 15 分鐘。之後，加入氯化二異丁基鋁(關東化學，1.0M，己烷溶液)9ml，攪拌 5 分鐘。之後，加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製，1M，己烷溶液)預定量(參照表 1)，攪拌 15 分鐘後，移入於不銹鋼製打入管，得觸媒組成物 1。

(實施例 16)

【0125】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu -\text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 2)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製，MMAO-3A，2.4M，甲苯溶液)預定量(參照表 2)，攪拌 15 分鐘。之後，加入作為烷基鋁之三異丁基鋁(關東化學，1.0M，己烷溶液)預定量(參照表 2，烷基鋁的項)，攪拌 15 分鐘。之後，加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製，1M，己烷溶液)預定量(參照表 2)，攪拌 15 分鐘後，移到不銹鋼製打入管，得觸媒

組成物 2。

(實施例 17)

【0126】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 2)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製, MMAO-3A, 2.4M, 甲苯溶液)預定量(參照表 2), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入作為烷基鋁之三乙基鋁(關東化學, 1.0M, 己烷溶液)預定量(參照表 2, 烷基鋁的項), 攪拌 20 分鐘。之後, 加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, 1M, 己烷溶液)預定量(參照表 2), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得觸媒組成物 3。

(實施例 18)

【0127】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 2)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製, MMAO-3A, 2.4M, 甲苯溶液)預定量(參照表 2), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入作為烷基鋁之三己基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, TNHAl, 1.0M, 環己烷溶液)預定量(參照表 2, 烷基鋁的項), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, 1M, 己烷溶液)預定量(參照表 2), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得觸媒組成物 4。

(實施例 19 至 21)

【0128】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 3)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基

鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製, MMAO-3A, 2.4M, 甲苯溶液)預定量(參照表 3), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入氫化二異丁基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, TNHAL, 1.0M, 環己烷溶液)預定量(參照第 3 表), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, 1M, 己烷溶液)預定量(參照表 3), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得觸媒組成物 5。

(實施例 22 至 23)

● **【0129】** 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 4)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製, PBAO, 2.4M, 環己烷溶液)預定量(參照表 4), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入氫化二異丁基鋁(關東化學, 1.0M, 己烷溶液)預定量(參照表 4), 攪拌 5 分鐘。之後, 加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, 1M, 己烷溶液)預定量(參照表 4), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得觸媒組成物 6。

● (實施例 24)

【0130】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 5)40mg 在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入三(五氟苯基)硼烷 $\text{B}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (ALDRICH 公司製)預定量(參照表 5), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入氫化二異丁基鋁(關東化學, 1.0M, 己烷溶液)預定量(參照表 5), 攪拌 5 分鐘。之後, 加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, 1M, 己烷溶液)預定量(參照表 5), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼

製打入管，得觸媒組成物 7。

(實施例 25)

【0131】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 5)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入三苯甲基四(五氟基苯)硼酸鹽 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{TOSOH FINECHEM CO.製})$ 預定量(參照表 5)，攪拌 15 分鐘。之後，加入氫化二異丁基鋁(關東化學，1.0M，己烷溶液)預定量(參照表 5)，攪拌 5 分鐘。之後，加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製)預定量(參照表 5)，攪拌 15 分鐘後，移到不銹鋼製打入管，得觸媒組成物 8。

(實施例 26)

【0132】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 5)在試樣瓶中溶解於甲苯 20ml。加入三苯甲基四(五氟苯基)硼酸鹽 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{TOSOH FINECHEM CO.製})$ 預定量(參照表 5)，攪拌 15 分鐘。之後，加入氫化二異丁基鋁(關東化學，1.0M，己烷溶液)預定量(參照表 5)，攪拌 5 分鐘。之後，加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製)預定量(參照表 5)，攪拌 15 分鐘後，移到不銹鋼製打入管，得觸媒組成物 9。

(實施例 27)

【0133】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 5)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入 N,N-二甲基苯胺鎢四(五氟苯基)硼酸鹽 $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{TOSOH FINECHEM CO.製})$ 預定量(參照表 5)，攪拌 15 分

鐘。之後，加入氫化二異丁基鋁(關東化學，1.0M，己烷溶液)預定量(參照第 5 表)，攪拌 5 分鐘。之後，加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製，M，己烷溶液)預定量(參照表 5)，攪拌 15 分鐘後，移到不銹鋼製打入管，得觸媒組成物 10。

(實施例 28)

【0134】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(第參照表 6)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製，TMAO-210，2.4M，環己烷溶液)預定量(參照表 6)，攪拌 15 分鐘。之後，加入氫化二異丁基鋁(關東化學，1.0M，己烷溶液)預定量(參照第 6 表)，攪拌 5 分鐘。之後，加入氯化二甲基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製，1M，己烷溶液)預定量(參照表 6)，攪拌 15 分鐘後，移到不銹鋼製打入管，得觸媒組成物 11。

(實施例 29)

【0135】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 6)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製，TMAO-210，2.4M，環己烷溶液)預定量(參照表 6)，攪拌 15 分鐘。之後，加入氫化二異丁基鋁(關東化學，1.0M，己烷溶液)預定量(參照表 6)，攪拌 5 分鐘。之後，加入倍半氯化乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製，1M，己烷溶液)預定量(參照表 6)，攪拌 15 分鐘後，移到不銹鋼製打入管，得觸媒組成物 12。

(實施例 30)

【0136】 除了使用合成例 2 所得的 $\text{Gd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 7)代替 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 以外，其餘與實施例 1 同樣的方法得觸媒組成物 13。
(實施例 31)

【0137】 除了使用在合成例 3 所得的 $\text{Y}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 7)代替 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 以外，其餘與實施例 1 同樣的方法得觸媒組成物 14。
(實施例 32 至 40)

● 【0138】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 8)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製，TMAO-210，2.4M，甲苯溶液)預定量(參照表 8)，攪拌 15 分鐘。之後，加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製，1M，己烷溶液)預定量(參照表 8)，攪拌 15 分鐘後，移到不銹鋼製打入管，得觸媒組成物 15。
(實施例 41 至 43)

● 【0139】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 9)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製，MMAO-3A，2.4M，環己烷溶液)預定量(參照表 9)，攪拌 15 分鐘。之後，加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製，1M，己烷溶液)預定量(參照表 9)，攪拌 15 分鐘後，移到不銹鋼製打入管，得觸媒組成物 16。
(實施例 44 至 45)

【0140】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu -\text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 10)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製, PBAO, 2.4M, 環己烷溶液)預定量(參照表 10), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, 1M, 己烷溶液)預定量(參照表 10), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得觸媒組成物 17。

(實施例 46)

【0141】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu -\text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 11)40mg 在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入三(五氟苯基)硼烷 $\text{B}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (ALDRICH 公司製)預定量(參照表 11), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, 1M, 己烷溶液)預定量(參照表 11), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得觸媒組成物 18。

(實施例 47)

【0142】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu -\text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 11)40mg 在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入三苯甲基四(五氟苯基)硼酸鹽 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (TOSOH FINECHEM CO.製)預定量(參照表 11), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製)預定量(參照第 11 表), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得觸媒組成物 19。

(實施例 48)

【0143】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu -\text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預

定量(參照表 11)在試樣瓶中溶解於甲苯 20ml。加入三苯甲基四(五氟苯基)硼酸鹽 $(C_6H_5)_3C [B(C_6F_5)_4]$ (TOSOH FINECHEM CO.製)預定量(參照表 11), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製)預定量(參照表 11), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得觸媒組成物 20。

(實施例 49)

【0144】 將在合成例 1 所得的 $Nd[(\mu -Me_2)AlMe_2]_3$ 預定量(參照表 11)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入 N,N-二甲基苯胺鎢四(五氟苯基)硼酸鹽 $(CH_3)_2N(C_6H_5)[B(C_6F_5)_4]$ (TOSOH FINECHEM CO.製)預定量(參照表 11), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, M, 己烷溶液)預定量(參照表 11), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得觸媒組成物 21。

(實施例 50)

【0145】 將在合成例 1 所得的 $Nd[(\mu -Me_2)AlMe_2]_3$ 預定量(參照表 12)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製, TMAO-210, 2.4M, 環己烷溶液)預定量(參照表 12), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入氯化二甲基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, 1M, 己烷溶液)預定量(參照表 12), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得觸媒組成物 22。

(實施例 51)

【0146】 將在合成例 1 所得的 $Nd[(\mu -Me_2)AlMe_2]_3$ 預

定量(參照表 12)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。加入甲基鋁氧烷(TOSOH FINECHEM CO.製, TMAO-210, 2.4M, 環己烷溶液)預定量(參照表 12), 攪拌 15 分鐘。之後, 加入倍半氯化乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, 1M, 己烷溶液)預定量(參照表 12), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得觸媒組成物 23。

(實施例 52)

【0147】 除了使用在合成例 2 所得的 $\text{Gd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 13)代替 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 以外, 其餘與實施例 1 同樣的方法得觸媒組成物 23。

(實施例 53)

【0148】 除了使用在合成例 3 所得的 $\text{Y}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 13)代替 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 以外, 其餘與實施例 1 同樣的方法得觸媒組成物 24。

(比較例 1)

【0149】 在預先以氮氣取代的耐壓瓶中, 裝入環己烷 10ml、丁二烯 1ml, 加入在比較合成例 1 所得的 $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ 之環己烷溶液預定量(參照表 14)而混合。在此, 加入氫化二異丁基鋁預定量(參照表 14), 攪拌 5 分鐘使其反應。再者, 加入氯化二乙基鋁預定量(參照表 14), 反應 20 分鐘得比較觸媒組成物 1。

(比較例 2)

【0150】 將在合成例 1 所得的 $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 預定量(參照表 14)在試樣瓶中溶解於環己烷 20ml。之後, 加

入氯化二乙基鋁(TOSOH FINECHEM CO.製, 1M, 己烷溶液)預定量(參照表 14), 攪拌 15 分鐘後, 移到不銹鋼製打入管, 得比較觸媒組成物 2。

(比較例 3 至 5)

【0151】 在氮氣環境的手套箱中, 在耐壓試樣管中, 裝入在比較合成例 6 所得的 $[(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2]$ 預定量(參照表 15)、三苯甲基四(五氟苯)硼酸鹽 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (TOSOH FINECHEM CO.製)預定量(參照表 15)、氯化二異丁基鋁預定量(參照表 15), 以甲苯 10ml 溶解而移到不銹鋼製打入管, 得比較觸媒組成物 3。

(比較例 6)

【0152】 在氮氣環境的手套箱中, 在耐壓試樣管, 裝入在比較合成例 6 所得的 $[(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2]$ 預定量(參照表 16)、MMAO-3A(TOSOH FAINCHEM CO.製, 甲苯溶媒)預定量(參照表 16), 以甲苯 5ml 溶解而移到不銹鋼製打入管, 得比較觸媒組成物 4。

(比較例 7)

【0153】 在氮氣環境的手套箱中, 在試樣瓶中, 裝入在比較合成例 2 所得的 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2]$ 預定量(參照表 17), 以甲苯 6ml 溶解。繼而, 添加 MMAO-3A (TOSOH FAINCHEM CO.製, 甲苯溶媒)預定量(參照表 17), 移到不銹鋼製打入管, 得比較觸媒組成物 5。

(比較例 8)

【0154】 在氮氣環境的手套箱中, 在試樣瓶中, 裝

入在比較合成例 2 所得的 $[(C_5Me_5)_2GdN(SiMe_3)_2]$ 預定量(參照表 17)，以甲苯 6ml 溶解。

【0155】 繼而，添加三異丁基鋁預定量(參照表 17)、
N,N-二甲基苯胺鎢四(五氟苯基)硼酸鹽 $(CH_3)_2N(C_6H_5)[B(C_6F_5)_4]$ (TOSOH FINECHEM CO.製)預定量(參照表 17)，移
到不銹鋼製打入管，得比較觸媒組成物 6。
(比較例 9 至 10)

【0156】 在氮氣環境的手套箱中，在試樣瓶中，裝
入在比較合成例 3 所得的 $[(C_5Me_4H)_2GdN(SiMe_3)_2]$ 預定量(參
照表 18)，以甲苯 6ml 溶解。繼而，添加 MMAO-3A (TOSOH
FAINCHEM CO.製，甲苯溶媒)預定量(參照表 18)，移到不
銹鋼製打入管，得比較觸媒組成物 7。
(比較例 11)

【0157】 在氮氣環境的手套箱中，在試樣瓶中，裝
入在比較合成例 3 所得的 $[(C_5Me_4H)_2GdN(SiMe_3)_2]$ 預定量(參
照表 19)，以甲苯 6ml 溶解。繼而，添加 N,N-二甲基苯胺
鎢四(五氟苯基)硼酸鹽 $(CH_3)_2N(C_6H_5)[B(C_6F_5)_4]$ (TOSOH
FINECHEM CO.製)預定量(參照表 19)，再添加三異丁基鋁
(TOSOH FINECHEM CO.製)預定量(參照表 19)，移到不銹鋼
製打入管，得比較觸媒組成物 8。
(比較例 12 至 13)

【0158】 在氮氣環境的手套箱中，在試樣瓶中，裝
入在比較合成例 4 所得的 $[(C_5H_5)Gd[N(SiMe_3)_2]_2]$ 預定量(參
照表 20)，以甲苯 6ml 溶解。繼而，添加 N,N-二甲基苯胺

鎘四(五氟苯基)硼酸鹽 $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{TOSOH FINECHEM CO.製})$ 預定量(參照表 20)，再添加三異丁基鋁 $(\text{TOSOH FINECHEM CO.製})$ 預定量(參照表 20)，移到不銹鋼製打入管，得比較觸媒組成物 9。

(比較例 14)

【0159】 在氮氣環境的手套箱中，在試樣瓶中，裝入在比較合成例 5 所得的 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$ 預定量(參照表 21)，以甲苯 6ml 溶解。繼而，添加 $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{TOSOH FINECHEM CO.製，甲苯溶媒})$ 預定量(參照表 21)，移到不銹鋼製打入管，得比較觸媒組成物 10。
(實施例 1 至 53)

【0160】 在不銹鋼製 1.5L 高壓釜中，裝入聚合溶媒(參照表 1 至表 13)及 33%丁二烯環己烷溶液使其全量為 750g，調製成為預定的丁二烯濃度。

【0161】 將單體溶液在油浴中，一邊攪拌，一邊將反應器內溫調整為預定的溫度。在其中使用不銹鋼打入管，將上述所得的觸媒組成物以氮氣壓送到反應器內。在預定時間聚合後，加入乙醇停止聚合。將聚合物溶液抽出後，以 1N 鹽酸水溶液清洗 3 次，以甲醇再沉澱，加入二丁基羥基甲苯(BHT)0.1%在真空下 50℃ 乾燥。將實驗條件及實驗結果表示於表 1 至表 13。

(比較例 1 至 14)

【0162】 在不銹鋼製 1.5L 高壓釜中，裝入聚合溶媒(參照表 14 至表 21)及 33%丁二烯環己烷溶液使其全量為

750g，調製成爲預定的丁二烯濃度。

【0163】 將單體溶液在油浴中，一邊攪拌，一邊將反應器內溫調整爲預定的溫度。在其中使用不銹鋼打入管，將上述所得的觸媒組成物以氮氣壓送到反應器內。在預定時間聚合後，加入乙醇停止聚合。將聚合物溶液抽出後，以 1N 鹽酸水溶液清洗 3 次，以甲醇再沉澱，加入 BHT0.1%在真空下 50℃ 乾燥。將實驗條件及實驗結果表示於表 14 至表 21。

表 1

No.	觸媒組合條件				聚合條件				結果													
	觸媒組成物	Nd[(μ-Me) ₂ AIMe ₂] ₃	TMAO-210	mmol	氧化二異丁基鋁		氧化二乙基鋁		聚合溶媒	丁二烯濃度	聚合溫度		開始溫度	最大溫度	聚合時間	轉化率	分子重(萬)		微構造(%)			
					1,2-基	1,3-基	°C	°C			min	%					數平均分子重	重平均分子重	分子重分佈	1,4-順式鍵	1,4-反式鍵	1,2-乙炔基
實施例1	觸媒組成物1	0.21	42	0.88	0.42	環己烷	10	54	22	60	98	18	56	31	99	0.7	0.3					
實施例2	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	環己烷	10	10	32	60	99	36	82	22	99.2	0.4	0.4					
實施例3	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	n-己烷	10	10	28	60	98	29	74	2.6	99.1	0.6	0.3					
實施例4	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	環己烷	10	10	26	60	100	30	74	2.4	99.1	0.5	0.4					
實施例5	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	環己烷	10	10	31	60	99	37	89	2.4	99.1	0.4	0.4					
實施例6	觸媒組成物1	0.21	42	0.88	0.42	甲苯	10	5	19	60	98	17	55	3.2	99.1	0.5	0.4					
實施例7	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	環己烷	10	10	33	60	98	42	113	2.7	99.3	0.3	0.4					
實施例8	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	環己烷	2.5	7	7	60	73	25	80	3.2	98.4	0.3	0.4					
實施例9	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	環己烷	2.5	40	40	7	90	10	29	2.9	98.2	1.3	0.5					
實施例10	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.33	環己烷	2.5	20	20	120	92	13	74	5.5	99.1	0.5	0.4					
實施例11	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.28	環己烷	2.5	20	20	80	85	15	68	4.3	99.1	0.4	0.4					
實施例12	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.31	環己烷	2.5	20	20	180	96	14	80	5.9	99.0	0.6	0.4					
實施例13	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.24	環己烷	2.5	20	20	120	96	14	64	4.7	98.9	0.6	0.5					
實施例14	觸媒組成物1	0.11	21	0.44	0.39	環己烷	2.5	20	20	240	90	10	85	8.5	99.1	0.5	0.4					
實施例15	觸媒組成物1	0.11	10	0.44	0.22	環己烷	2.5	20	20	20	79	11	52	4.68	99.0	0.6	0.4					

表 2

No.		觸媒組合條件				聚合條件				結果						
	觸媒組成物	觸媒量		烷基鋁	氫化二乙基鋁	聚合溶媒	丁二烯濃度	聚合溫度		聚合時間	轉化率	分子量 (萬)		微構造 (%)		
		Nd[(μ-Me) ₂ AIMe ₂] ₃	MMAO-3A					開始溫度	最大溫度			數平均分子量	重量平均分子量	1,4-順式鍵	1,4-反式鍵	1,2-乙烯基
mmol		°C		min		%		X10000		Mn/Mw						
實施例 16	觸媒組成物 2	0.11	21	0.44	0.22	環己烷	2.5	20	20	60	99	73	182	99.0	0.8	0.4
實施例 17	觸媒組成物 3	0.11	21	1.78	0.22	環己烷	2.5	20	20	60	98	75	167	98.9	0.7	0.4
實施例 18	觸媒組成物 4	0.11	21	1.78	0.22	環己烷	2.5	20	20	60	98	68	170	98.9	0.8	0.3

表 3

No.	觸媒組合條件	聚合條件										結果						
		觸媒量			聚合溶媒			丁二烯濃度		聚合溫度		轉化率	分子量 (萬)			微構造 (%)		
		Nd[(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ₃	MMAO-3A	氫化二異丁基鋁	氫化二乙基鋁	聚合溶媒	wt%	°C	°C	min	%		數平均分子量	重平均分子量	分子重分佈	1,4-順式鍵	1,4-反式鍵	1,2-乙基鍵
		mmol																
實施例 19	觸媒組成物 5	0.11	21	0.44	0.22	環己烷	10	10	24	30	99	28	63	98.9	0.8	0.3		
實施例 20	觸媒組成物 5	0.08	10	0.22	0.12	環己烷	10	10	18	60	98	31	72	99.2	0.6	0.2		
實施例 21	觸媒組成物 5	0.11	10	0.44	0.22	環己烷	10	10	22	30	99	29	61	99.1	0.7	0.2		

表 4

No.	觸媒配合條件		觸媒量		聚合條件		結果		分子量 (萬)					微構造 (%)		
	觸媒組成物	Nd[(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ₃	PBAO	氯化二異丁基鋁	氯化二乙基鋁	聚合溶媒	丁二烯濃度	聚合溫度		聚合時間	轉化率	數平均分子量	重平均分子量	分子分布	1.4 順式鍵	1.2 反式鍵
								開始溫度	最大溫度							
實施例 22	觸媒組成物 6	0.11	21	0.44	0.22	環己烷	wt%	°C	°C	min	%	X10000	X10000	Mn/Mw	反	乙烯基
							2.5	20	20	60	99	22	65	3	98.8	0.3
實施例 23	觸媒組成物 6	0.11	21	0.44	0.2	環己烷	2.5	20	20	60	99	25	67	2.7	98.8	0.4

表 5

No.	觸媒配合條件		觸媒量		觸媒組成物		聚合溶媒	聚合條件		結果		微構造 (%)					
	硼烷或 硼酸酯	氯化二異 丁基鋁	氯化二乙 基鋁	Na[(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ₃	開始溫度	最大溫度		聚合時間	轉化率	分子量 (萬)		分子 量分 佈	1.4 順式鍵	1.4 反式鍵	1.2 乙炔基		
										數平均分子量	重量平均 分子量						
實施例 24	觸媒組成物 7	0.11	0.11	0.44	0.22	環己烷	2.5	20	20	60	98	21	55	2.6	98.8	1.0	0.1
實施例 25	觸媒組成物 8	0.11	0.11	0.44	0.22	環己烷	2.5	20	20	60	99	23	67	2.9	99.0	0.8	0.2
實施例 26	觸媒組成物 9	0.11	0.11	0.44	0.22	環己烷	2.5	20	20	60	98	31	82	2.6	98.7	1.1	0.2
實施例 27	觸媒組成物 10	0.11	0.11	0.44	0.22	環己烷	2.5	20	20	60	92	24	69	2.9	98.8	0.9	0.3

表 6

No.	觸媒配合條件						聚合條件		結果							
	觸媒組成物	觸媒量 Na[(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ₃	TMAO- 210	氯化二異 丁基鋁	氯化金屬	聚合溶媒	聚合溫度		轉化率	分子量 (萬)			微構造 (%)			
							開始溫度	最大溫度		數平均分子量	重量平均 分子量	順式鍵	反式鍵			
														°C	°C	X10000
實施例 28	觸媒組成物 11	0.11	0.11	0.44	0.22	環己烷	wt%	°C	min	%	X10000	X10000	2.2	99.0	0.7	0.3
實施例 29	觸媒組成物 12	0.11	0.11	0.44	0.15	環己烷	2.5	20	20	80	99	31	86	99.1	0.6	0.3

表 7

No.	觸媒調合條件						聚合條件		結果									
	觸媒組成物			觸媒量			聚合溶媒	丁二烯 濃度	聚合溫度		聚合時間	轉化率	分子量 (萬)			微構造 (%)		
									TMAO-2 10	氯化二異 丁基鋁			氯化二乙 基鋁	數平均分子量	重量平均 分子量			分子分佈
實施例 30	觸媒組成物 13	0.11	0.11	0.11	0.44	0.22	環己烷	2.5	20	20	3	95	58	127	98.9	0.7	0.4	
實施例 31	觸媒組成物 14	0.11	0.11	0.11	0.44	0.22	環己烷	2.5	20	20	5	72	72	194	98.2	1.2	0.8	

表 8

No.	觸媒配合條件				聚合條件		結果									
	觸媒組成物	觸媒量		二乙基鋁	聚合溶媒	丁二烯濃度 wt%	聚合溫度		聚合時間 h	轉化率 %	分子量(萬)		微構造(%)			
		Na[(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ₃	TMAO-210 mmol				開始溫度 °C	最大溫度 °C			數平均 分子量 X10000	重平均 分子量 X10000	分子平均 分子量 Mn/Mw	1,4 順式鍵	1,4 反式鍵	1,2 乙炔基
實施例32	觸媒組成物15	0.42	84	0.84	甲苯	10	40	51.7	2	95.8	80	189	2.4	98.8	0.5	0.7
實施例33	觸媒組成物15	0.42	84	0.84	環己烷	10	40	57.7	1.5	93.0	66	180	2.7	98.9	0.3	0.8
實施例34	觸媒組成物15	0.42	84	0.84	辛烷	10	40	57.2	1	94.5	67	153	2.3	98.9	0.5	0.8
實施例35	觸媒組成物15	0.21	42	0.42	環己烷	2.5	40	40	2	89.2	89	241	2.71	99.0	0.4	0.8
實施例36	觸媒組成物15	0.21	42	0.42	環己烷	2.5	60	60	1	90.3	41	98	2.41	98.1	1.1	0.8
實施例37	觸媒組成物15	0.21	42	0.21	環己烷	2.5	40	40	1	90.3	72	151	2.1	98.6	0.9	0.6
實施例38	觸媒組成物15	0.21	42	0.63	環己烷	2.5	40	40	24	61.1	49	187	3.84	98.6	0.4	1.0
實施例39	觸媒組成物15	0.21	5.3	0.63	環己烷	2.5	40	40	8	94.8	60	156	2.6	98.8	0.6	0.6
實施例40	觸媒組成物15	0.21	5.3	0.63	環己烷	2.5	40	40	2.5	99.3	54	179	3.32	98.4	1.1	0.5

表 9

No.	觸媒配合條件				聚合條件		結果									
	觸媒組成物	觸媒量			丁二烯濃度 wt%	聚合溫度		聚合時間 h	轉化率 %	分子量(萬)			微構造(%)			
		Nd[(μ-Me) ₂ AINMe ₂] ₃	MMAO -3A	氯化二乙 基鋁		開始溫度 °C	最大溫度 °C			數平均 分子量 X10000	重平均 分子量 X10000	分子分佈 Mn/Mw	1.4 順式鍵	1.4 反式鍵	1.2 乙烯鍵	
實施例41	觸媒組成物18	0.42	84	0.84	環己烷	10	40	55	2	98.0	72	155	2.2	98.9	0.3	0.8
實施例42	觸媒組成物18	0.42	84	0.84	環己烷	10	40	57	2	97.6	75	165	2.2	98.9	0.4	0.7
實施例43	觸媒組成物18	0.42	84	0.84	環己烷	10	40	61	1	90.2	68	158	2.3	98.7	0.5	0.8

表 10

No.	觸媒調合條件				聚合條件			結果								
	觸媒組成物	觸媒量			聚合溶媒	丁二烯濃度 wt%	聚合溫度		聚合時間 h	轉化率 %	分子量(萬)			微構造(%)		
		Na[(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ₃	PBAO	氯化二乙基鋁			開始溫度 °C	最大溫度 °C			數平均 分子量 X10000	重平均 分子量 X10000	分子重分佈 Mn/Mw	1.4 順式鍵	1.4 反式鍵	1.2 乙烯鍵
實施例 44	觸媒組成物 17	0.42	84	0.84	環己烷	10	40	56	2	96.5	80	192	2.2	88.8	0.4	0.8
實施例 45	觸媒組成物 17	0.42	84	0.84	環己烷	10	40	60	2	97.0	75	173	2.3	88.8	0.4	0.8

表 11

No.	觸媒調合條件				觸媒量 Nd[(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ₃	硼烷或 硼酸酯 mmol	氯化二乙 基鋁	聚合溶媒	聚合條件		結果					
	觸媒組成物	丁二烯濃度		聚合溫度					聚合時間	轉化率	分子量(萬)		微構造(%)			
		開始溫度	最大溫度	開始溫度							最大溫度	數平均 分子量	重平均 分子量	分子平均 分子量	1.4 順式鍵	1.4 反式鍵
			wt%	°C	°C	h	%		X10000	X10000	Mn/Mw					
實施例46	觸媒組成物18	0.21	0.21	0.42	環己烷	2.5	40	40	3	80.0	38	165	4.3	98.7	0.3	1.0
實施例47	觸媒組成物19	0.42	0.42	0.84	環己烷	10	40	55	2	99.0	45	178	3.9	98.5	0.3	1.2
實施例48	觸媒組成物20	0.21	0.21	0.42	環己烷	2.5	40	40	2	78.4	31	124	4.0	98.7	0.2	1.1
實施例49	觸媒組成物21	0.21	0.21	0.42	環己烷	2.5	40	40	3	99.0	75	173	2.3	98.8	0.3	0.9

表 12

No.	觸媒調合條件				觸媒量		聚合條件		結果							
		觸媒組成物	Nd(μ -M ₂ O ₃) 210		TMAO- 210	氯化金屬	聚合溶媒	丁二烯濃度		聚合溫度		轉化率	分子量(萬)		微構造(%)	
			mmol	mmol				wt%	°C	°C	數平均 分子量 X10000		重平均 分子量 X10000	分子分布		
																°C
實施例 50	觸媒組成物 22	0.21	42	0.42		環己烷	2.5	2.5	40	40	90.0	72	195	Mn/Mw	順式鍵 1.4 反式鍵 1.2	
實施例 51	觸媒組成物 23	0.21	42	0.28		環己烷	2.5	2.5	40	40	99.0	83	197	2.4	98.9 99.0	0.4 0.5

表 13

No.	觸媒調合條件	結果																	
		聚合條件				分子重(萬)													
		觸媒成分	聚合溫度			丁二烯濃度	開始溫度	最大溫度	聚合時間	轉化率	數平均 分子重	重平均 分子重	分子重分佈	微構造					
			°C	°C	°C									%	1.4 順式鍵	1.4 反式鍵	1.2 乙炔鍵		
實施例 52	觸媒組成物 24	觸媒成分	mmol	0.21	42	0.42	環己烷	2.5	40	40	h	%	X10000	X10000	Mn/Mw	3.7	98.9	0.3	0.6
實施例 53	觸媒組成物 25	觸媒成分	mmol	0.21	42	0.42	環己烷	2.5	40	40	12	78.2	72	215	215	2.9	97.4	0.5	2.1

表 14

No.	觸媒調合條件		觸媒量		聚合溶媒	聚合條件		結果							
	觸媒組成物	Nd	氧化二異 丁基鋁	氧化二乙 基鋁		丁二烯濃度	聚合開始 溫度	轉化率	分子量(萬)		微構造 (%)				
									數平均 分子量	重均平均 分子量					
												分子分布	分子平均 分子量		
比較觸媒組成物 1	0.63	5.25	1.89	環己烷	wt%	°C	h	%	X10000	Mn/Mw	順式鍵			反式鍵	
比較例 2	比較觸媒組成物 2	2.7	5.4	5.4	環己烷	2.5	40	1	96	20	153	7.5	94.9	4.8	0.3

表 15

No.	觸媒組成物	觸媒調合條件				聚合溶媒	聚合條件			結果	
		觸媒量 [(1-Pr)CSH 4)2GdN(Si Me3)2] mmol	氧化二異 丁基鋁				丁二烯溫度	聚合開始 溫度	聚合時間	轉化率	微構造 (%) 1, 4 烯鍵
			[(1-Pr)CSH 4)2GdN(Si Me3)2] mmol	[C8H5]3 C(B(CeF 5)4) mmol	[C8H5]3 C(B(CeF 5)4) mmol						
比較例 3	比較觸媒組成物 3	0.16	0.18	0.32	甲苯	15	0	18	85	99.1	
比較例 4	比較觸媒組成物 3	0.21	0.21	0.42	甲苯	20	-20	120	96	100	
比較例 5	比較觸媒組成物 3	0.21	0.21	0.42	甲苯	20	25	1	99	84.5	

表 16

No.	觸媒調合條件				聚合條件				結果			
	觸媒組成物	觸媒量 [(i-Pr)CSH 4)2GdN(Si Me3)2] mmol	MMAO -3A mmol	聚合溶媒	丁二烯濃度 wt%	聚合開始 溫度 °C	轉化率 %	聚合時間 h	分子量(萬)		微構造(%)	
									數平均 分子量 X10000	重平均 分子量 X10000		
比較例 6	比較觸媒組成物 4	0.74	70.4	甲苯	20	25	58	3	27.7	77.8	2.8	順式鍵 1, 4 94

表 17

No.	觸媒調合條件		觸媒量		聚合條件		結果							
	觸媒組成物	mmol	[(C5Me4H)2GdN(SiMe3)2]	MMAO3A 或 (C6H3)2N(C6H5) 5) [B(C6F5)4]	三異丁基鋁	聚合溶媒	丁二烯濃度 wt%	聚合開始溫度 ℃	聚合時間 h	轉化率 %	分子量 (萬)			
											數平均 分子量	重量平均 分子量	微構造 (%)	
比較例 7	比較觸媒組成物 5	0.74		70.4		甲苯	10	40	1	99	X10000	75	3.1	94.3
比較例 8	比較觸媒組成物 6	0.74		0.74	7.04	甲苯	10	40	1.5	99	X10000	68	3	93.2

表 18

No.	觸媒調合條件		聚合條件				結果					
	觸媒組成物	觸媒量 [(C5Me4H)2GdN(SiMe3)2] mmol	MMAO —3A	聚合溶媒	丁二烯濃度 wt%	聚合開始 溫度 °C	聚合時間 h	轉化率 %	分子量(萬)			
									數平均 分子量	重量平均 分子量	分子分布	
比較例 9	比較觸媒組成物 7	0.74	70.4	甲苯	20	25	1.5	99	53.5	112	2.1	98.6
比較例 10	比較觸媒組成物 7	0.74	70.4	甲苯	20	40	1	99	24	65	2.7	93.8

表 19

No.	觸媒調合條件				聚合條件				結果					
	觸媒組成物	觸媒量 [(C5Me4H)2GaN(SiMe3)2] mmol	三異丁基鋁	聚合溶媒	丁二烯濃度 wt%	聚合開始溫度 ℃	聚合時間 h	轉化率 %	分子量(萬)					
									數平均分子量	重量平均分子量	1,4 順式鍵			
比較例 11	比較觸媒組成物 8	0.74	0.74	7.04	甲苯	20	25	24	10	X10000	X10000	Mn/Mw	2.3	98.2

表 20

No.	觸媒調合條件				聚合條件				結果					
	觸媒組成物	觸媒量	(CH ₃) ₂ N GdN(SiMe ₃) ₂	(CH ₃) ₂ N C ₆ H ₅ (B (C ₆ F ₅) ₄)	三異丁基 鋁	聚合溶媒	丁二烯濃度		聚合開始 溫度	聚合時間	轉化率	分子量 (萬)		1,4 順式鍵
		mmol	wt%	數平均 分子量			重量平均 分子量							
比較例 12	比較觸媒組成物 9	0.74	0.74	7.04	甲苯	20	25	1	h	%	X10000	X10000	Mn/Mw	99.3
比較例 13	比較觸媒組成物 9	0.74	0.74	7.04	甲苯	20	40	1	1	99	34	88	2.6	95.3

表 21

No.	觸媒調合條件				聚合條件				結果								
	觸媒組成物	觸媒量	三異丁基鋁		聚合溶媒	丁二烯濃度	聚合開始溫度	聚合時間	轉化率	分子量(萬)							
		[(C5Me4H)2NdN(SiMe3)2]	(CH3)2N(C6H5)(B(C6F5)4)							數平均分子量	重量平均分子量	分子分布					
比較例 14	比較觸媒組成物 10	0.74		0.74	7.04	甲苯	wt%	20	25	h	3	78	38	68	Mn/Mw	1.9	95

[產業上的可利用性]

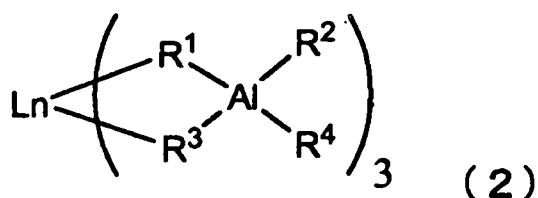
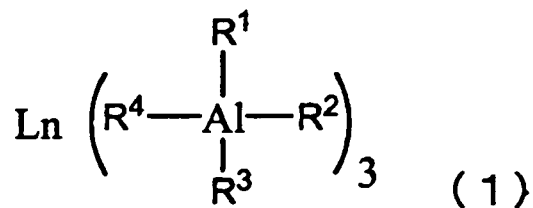
【0164】 使用本發明的觸媒用，則可以高效率得順式鍵含量 98%以上的高順式鍵含量有的共軛聚二烯。順式鍵含量的高二烯系聚合物是，可合適使用於輪胎等的用途。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物，係含有下述
(a)、(b)及(c)成分，
(a)含有下述式(1)或(2)所示構造的鑰系-鋁交聯型錯合物，



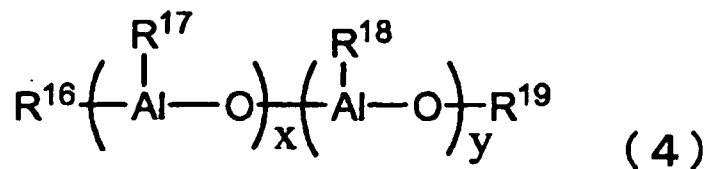
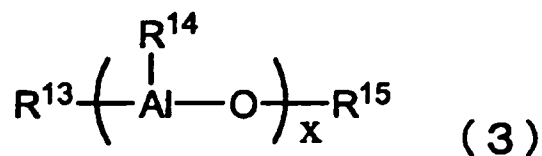
式中，Ln 表示選自由鑰系元素、Sc、Y 所成群組的任 1 種元素；R¹至 R⁴可相同或不同，表示選自由碳數 1 至 8 的烷基、烷氧基、二烷醯胺基所成群組的任 1 者；

(b)式 H_nAlR¹⁰_{3-n} 所示的烷基鋁化合物，

式中，R¹⁰可相同或不同，表示碳數 1 至 8 的烷基，或碳數 1 至 8 的烯基；n 表示 0 至 3 的整數；

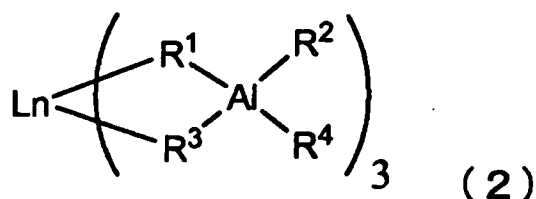
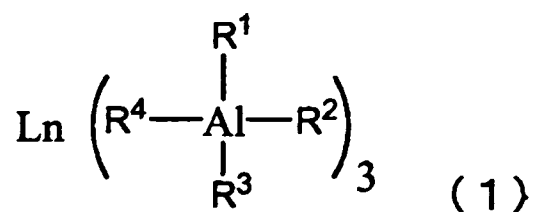
(c)選自由鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物所成群組的 1 種以上的化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物，復含有(d)下述式(3)或式(4)所示的鋁氧化合物，及/或選自由硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物所成群組的 1 種以上的化合物，



式中， R^{13} 至 R^{19} 可相同或不同，表示氫原子或碳數 1 至 8 的烷基； x 、 y 表示 1 至 10000 的整數。

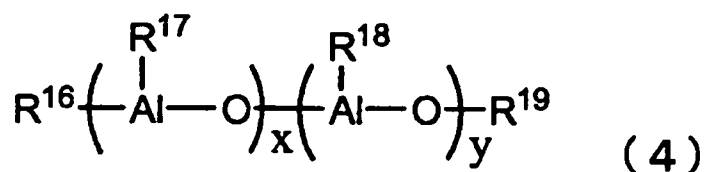
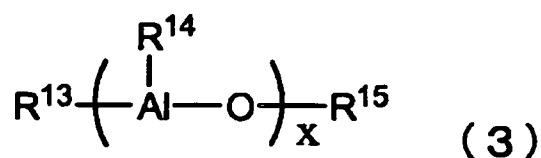
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物，其中，前述烷基鋁化合物含有式 $H_n Al R^{20}_{3-n}$ 所示化合物，式中， R^{20} 表示碳數 1 至 8 的烷基， n 表示 0 至 3 的整數。
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之聚合觸媒組成物，其中，前述烷基鋁化合物含有氫化二異丁基鋁或三異丁基鋁。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合觸媒組成物，其中，前述鹵化金屬化合物含有鹵化鋁化合物。
6. 如申請專利範圍第 2 項所述之聚合觸媒組成物，其中，前述鋁氧化合物含有甲基鋁氧烷。
7. 一種共軛二烯系單體之聚合觸媒組成物，係含有下述 (a)、(c) 及 (d) 成分，
(a) 含有下述式 (1) 或 (2) 所示構造的鑰系-鋁交聯型錯合物，



式中，Ln 表示選自由鑰系元素、Sc、Y 所成群組的任 1 種；R¹ 至 R⁴ 可相同或不同，表示選自由碳數 1 至 8 的烷基、烷氧基、二烷醯胺基所成的群組的任 1 種)；

(c) 選自由鹵化金屬化合物、鹵化矽基化合物所成群組的 1 種以上的化合物；

(d) 下述式(3)或式(4)所示的鋁氧化合物、及/或選自由硼烷系化合物、硼酸鹽系化合物所成群組的 1 種以上的化合物，



式中，R¹³ 至 R¹⁹ 可相同或不同，表示氫原子或碳數 1 至 8 的烷基；x、y 表示 1 至 10000 的整數。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之聚合觸媒組成物，其中，前述鹵化金屬化合物含有鹵化鋁化合物。
9. 如申請專利範圍第 7 項或第 8 項所述之聚合觸媒組成

物，其中，前述鋁氧化合物含有甲基鋁氧烷。

10. 一種製造順式-1,4 鍵含量在 98%以上的聚二烯化合物的方法，係包含：使用申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之聚合觸媒組成物使共軛二烯系單體聚合的步驟的製造方法。
11. 一種聚二烯化合物的製造方法，係包含：使用申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之聚合觸媒組成物使共軛二烯系單體聚合後，將所得的聚合物與含有羰基、醯亞胺基、環氧基之任一化合物反應的步驟。
12. 一種聚二烯化合物，係使用申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之觸媒組成物所製造者，
以 NMR 法所測定的順式-1,4 鍵含量在 98%以上，反式-1,4 鍵含量與 1,2 乙烯鍵含量之比在 18：1 至 1：1 的範圍，重量平均分子量(Mw)在 250000 至 2500000 的範圍，並且數平均分子量(Mn)/重量平均分子量(Mw)= 1.4 至 3.5。
13. 一種改質聚二烯化合物，係使用申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之觸媒組成物所製造者，
以 NMR 法所測定的順式-1,4 鍵含量在 98%以上，反式-1,4 鍵含量與 1,2 乙烯鍵含量之比在 18：1 至 1：1 的範圍，重量平均分子量(Mw)在 250000 至 2500000 的範圍，並且數平均分子量(Mn)/重量平均分子量(Mw)= 1.4 至 3.5，再者，對聚合物末端的官能基化率在 40 至 100%。