

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-535620

(P2017-535620A)

(43) 公表日 平成29年11月30日(2017.11.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 4/54 (2006.01)</b>	CO8F 4/54	4J015
<b>CO8F 4/606 (2006.01)</b>	CO8F 4/606	4J128

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2016-560925 (P2016-560925)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成27年11月18日 (2015.11.18)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(85) 翻訳文提出日	平成28年10月4日 (2016.10.4)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/012424	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(87) 国際公開番号	W02016/080764	(72) 発明者	ウォン・ヒ・キム 大韓民国・テジョン・34122・ユソ -グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケ ム・リサーチ・パーク
(87) 国際公開日	平成28年5月26日 (2016.5.26)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0162933		
(32) 優先日	平成26年11月20日 (2014.11.20)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0162934		
(32) 優先日	平成26年11月20日 (2014.11.20)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0161323		
(32) 優先日	平成27年11月17日 (2015.11.17)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエンの重合用触媒組成物

## (57) 【要約】

本発明では、ランタン系希土類元素含有化合物；修飾メチルアルミノキサン；ハロゲン化合物；及び脂肪族炭化水素系溶媒を含むことにより、少ない量の主触媒の使用でも優れた触媒活性を表し、優れた触媒活性を有するので、高いシス-1,4-結合の含量比及び高い線形性、狭い分子量の分布を有する共役ジエン系重合体を製造することができ、重合反応時間を短縮させることができる触媒組成物及びその製造方法が提供される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ランタン系希土類元素含有化合物；  
修飾メチルアルミノキサン；  
ハロゲン化合物；及び  
脂肪族炭化水素系溶媒  
を含む触媒組成物。

## 【請求項 2】

前記修飾メチルアルミノキサンは、メチルアルミノキサンのメチル基のうち50から90モル%が炭素数2から20の炭化水素基で置換されたものである請求項1に記載の触媒組成物。

10

## 【請求項 3】

前記炭化水素基は、炭素数2から10の線形または分枝状のアルキル基のものである請求項2に記載の触媒組成物。

## 【請求項 4】

前記修飾メチルアルミノキサンは、トリメチルアルミニウム；及びトリメチルアルミニウム以外のトリアルキルアルミニウム由来の混合アルキル基を含み、

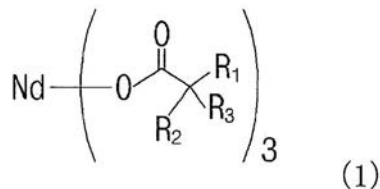
前記トリアルキルアルミニウムは、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム及びトリオクチルアルミニウムからなる群より選択される何れか一つまたは2以上の混合物を含むものである請求項1に記載の触媒組成物。

20

## 【請求項 5】

前記ランタン系希土類元素含有化合物は、下記化学式(1)のネオジウム化合物を含むものである請求項1に記載の触媒組成物：

## 【化 1】



30

前記化学式(1)で、

R<sub>1</sub>からR<sub>3</sub>は、それぞれ独立的に水素原子であるか、または炭素数1から12の線形または分枝状アルキル基である。

## 【請求項 6】

前記ランタン系希土類元素含有化合物は、前記化学式(1)で、R<sub>1</sub>が炭素数6から12の線形または分枝状アルキル基で、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>が、それぞれ独立的に水素原子であるか、または炭素数2から8の線形または分枝状アルキル基であり、但し、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>が同時に水素原子でないネオジウム化合物を含むものである請求項5に記載の触媒組成物。

40

## 【請求項 7】

前記ランタン系希土類元素含有化合物は、Nd(2,2-ジエチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジプロピルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジオクチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-プロピルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-ブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-ヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-プロピル-2-ブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-プロピル-2-ヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-プロピル-2-イソプロピルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-ブチル-2-ヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-ヘキシル-2-オクチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-t-ブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジエチルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジプロピルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジブチルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジヘキシルオクタノエート)<sub>3</sub>、N

50

d(2-エチル-2-プロピルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-ヘキシルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジエチルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジプロピルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジブチルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジヘキシルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-プロピルノナノエート)<sub>3</sub>及びNd(2-エチル-2-ヘキシルノナノエート)<sub>3</sub>からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の混合物を含むものである請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項8】

前記脂肪族炭化水素系溶媒は、炭素数5から20の線形、分枝状及び環状の脂肪族炭化水素からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の混合物を含むものである請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項9】

前記脂肪族炭化水素系溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン及びこれらの混合物からなる群より選択される何れか一つを含むものである請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項10】

前記ハロゲン化合物は、ハロゲン単体、ハロゲン間化合物、ハロゲン化水素、有機ハライド、非金属ハライド、金属ハライド及び有機金属ハライドからなる群より選択される何れか一つまたは2以上の混合物を含むものである請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項11】

前記触媒組成物は、ランタン系列希土類元素含有化合物1モルに対し、修飾メチルアルミノキサンを5から200のモル比で含むものである請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項12】

前記触媒組成物は、ランタン系列希土類元素含有化合物1モルに対し、修飾メチルアルミノキサンを5から200モル、ハロゲン化合物を1から10モル、及び脂肪族炭化水素系溶媒を20から20,000モルで含むものである請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項13】

前記触媒組成物は、ランタン系列希土類元素含有化合物、修飾メチルアルミノキサン、ハロゲン化合物及び脂肪族炭化水素系溶媒の予備混合物のものである請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項14】

前記触媒組成物は、ジイソブチルアルミニウムヒドリドを含まないものである請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項15】

ランタン系列希土類元素含有化合物、修飾メチルアルミノキサン、ハロゲン化合物及び脂肪族炭化水素系溶媒の混合後、0 から60 の温度で熱処理を行う段階を含む、請求項1から請求項14の何れか一項に記載の触媒組成物の製造方法。

【請求項16】

ランタン系列希土類元素含有化合物、修飾メチルアルミノキサン及び脂肪族炭化水素系溶媒の混合後、10 から60 の温度で第1熱処理を行い、結果として収得される混合物にハロゲン化合物を投入して0 から60 の温度範囲で第2熱処理を行う段階を含む、請求項1から請求項14の何れか一項に記載の触媒組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互引用

本出願は、2014年11月20日付韓国特許出願第2014-162933号及び第2014-162934号、そして2015年11月17日付韓国特許出願第2015-161323号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は、本明細書の一部として含まれる。

【0002】

技術分野

本発明は、共役ジエンの重合用触媒組成物に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【0003】

タイヤ、靴の底またはゴルフボールなどの幾多の製造分野でゴム組成物に対する需要が増加するに伴い、生産量が不足な天然ゴムの代替物質として、合成ゴムの共役ジエン系重合体、その中でも特にブタジエン系重合体の価値が高くなっている。

## 【0004】

一般に、共役ジエン系重合体の線形性または分枝化は、重合体の物性に大きな影響を及ぼす。具体的に、線形性が低く、分枝化が大きいほど、重合体の溶解速度及び粘度特性が増加することになり、その結果として重合体の加工性が向上する。しかし、重合体の分枝化が大きければ分子量の分布が広がるため、ゴム組成物の耐磨耗性、耐亀裂性または反発特性などに影響を及ぼす重合体の機械的特性は却って低下する。

10

## 【0005】

また、共役ジエン系重合体、特にブタジエン系重合体の線形性または分枝化は、重合体内に含まれているシス1,4-結合の含量に大きく左右される。共役ジエン系重合体内のシス1,4-結合の含量が高いほど線形性が増加することになり、その結果、重合体が優れた機械的特性を有し、ゴム組成物の耐磨耗性、耐亀裂性及び反発特性などが向上することができる。

## 【0006】

これに伴い、共役ジエン系重合体内のシス-1,4結合の含量を高めて、線形性を増加させる同時に適した加工性を有するようにするための共役ジエン系重合体の製造方法等が多様に研究開発されていた。

20

## 【0007】

具体的に、ランタン系列希土類元素含有化合物、特に、ネオジム系化合物を含む重合システムを利用する方法が提案された。しかし、前記重合システムを利用した方法で製造される共役ジエン系重合体はシス-1,4結合含量が高くないため、ゴム組成物の物性改善の効果が十分でなかった。

## 【0008】

また、ネオジム系化合物とともに、有機アルミニウム化合物、ハロゲン化合物及びブタジエンを含む触媒組成物を予備重合 (preforming) し、これを利用して共役ジエン系単量体の重合反応を行って共役ジエン系重合体を製造する方法が提案された。

## 【0009】

しかし、前記方法は、アルキル化及び分子量の調節とともに、スカベンジャーの役割を同時に行うことができるアルミニウム系化合物として、主にジイソブチルアルミニウムヒドライド (diisobutyl aluminum hydride、DIBAH) を用いるが、触媒組成物内に含まれているDIBAHは、共役ジエン系重合体の製造時に工程上で幾多の問題をもたらす。詳しくは、前記方法では、DIBAHを利用したアルキル化段階で、多様な触媒活性種の生成を低減させるためにブタジエンを少量添加して予備重合を行うところ、このとき、ブタジエンの予備重合によって生成された高分子が重合反応器の触媒投入ラインを阻んで工程性を低下させる問題がある。また、前記方法は、分子量の調節が容易でなく、分子量調節の変化を確認する時点まで長い時間が必要となる問題がある。特に、前記方法は重合反応中に連鎖移動 (chain transfer) が多く発生するため、短鎖分枝 (short chain branch) が多くて線形性が低い、即ち、100 での-S/R (stress/relaxation) の値が1未満の共役ジエン系重合体が製造されるようになる。しかし、このように1未満の-S/R値を有する共役ジエン系重合体は、高い分枝度化によってゴム組成物の抵抗特性、特に転がり抵抗または回転抵抗 (RR; Rolling Resistance) を増加させ、その結果として燃費特性を低下させる問題がある。

30

40

## 【0010】

よって、触媒活性種の均一化、及び迅速かつ容易な分子量の調節を介し、高い線形性を有する共役ジエン系重合体を製造することができる方法の開発が必要である。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

50

## 【 0 0 1 1 】

【特許文献1】韓国特許出願第2014-162933号

【特許文献2】韓国特許出願第2014-162934号

【特許文献3】韓国特許出願第2015-161323号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 2 】

本発明が解決しようとする課題は、共役ジエン系重合体の製造への適用時に工程上の問題を引き起こすことなく、少量の主触媒の使用でも優れた触媒活性を表し、均一な触媒活性種を生成することにより高いシス-1,4-結合の含量比及び高い線形性、そして狭い分子量の分布を有する共役ジエン系重合体を製造することができ、重合反応時間を短縮させることができる共役ジエン重合用触媒組成物及びその製造方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 3 】

前記課題を解決するため、本発明の一実施形態によれば、ランタン系希土類元素含有化合物；修飾メチルアルミノキサン（MMAO：modified methylaluminoxane）；ハロゲン化合物；及び脂肪族炭化水素系溶媒を含む触媒組成物を提供する。

## 【 0 0 1 4 】

さらに、本発明の他の一実施形態によれば、ランタン系希土類元素含有化合物、修飾メチルアルミノキサン、ハロゲン化合物及び脂肪族炭化水素系溶媒の混合後、0 から60 の温度で熱処理を行う段階を含む、前記触媒組成物の製造方法を提供する。

20

## 【 0 0 1 5 】

併せて、本発明のさらに他の一実施形態によれば、ランタン系希土類元素含有化合物、修飾メチルアルミノキサン、及び脂肪族炭化水素系溶媒の混合後、10 から60 の温度で第1熱処理を行い、結果として収得される混合物にハロゲン化合物を投入し、0 から60 の温度範囲で第2熱処理を行う段階を含む、前記触媒組成物の製造方法を提供する。

【発明の効果】

## 【 0 0 1 6 】

本発明に係る触媒組成物は、共役ジエン系重合体の製造への適用時に工程上の問題を引き起こすことなく、少量の主触媒の使用でも優れた触媒活性を表すことができる。さらに、前記触媒組成物は、均一な触媒活性種を生成することにより高いシス-1,4-結合の含量比及び高い線形性、そして狭い分子量の分布を有する共役ジエン系重合体を製造することができ、重合反応時間を短縮させることができる。

30

【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 7 】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。

## 【 0 0 1 8 】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常のかつ辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最善の方法で説明するため、用語の概念を適宜定義することができるという原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念に解釈されなければならない。

40

## 【 0 0 1 9 】

本明細書で用いられる用語『予備重合（preforming）』とは、共役ジエン系重合体製造用触媒組成物内での前重合（pre-polymerization）を意味する。具体的には、ランタン系希土類元素含有化合物、アルミニウム化合物及びハロゲン化合物を含む触媒組成物が前記アルミニウム化合物としてジイソブチルアルミニウムハイドライド（DIBAH）を含む場合、多様な触媒活性種の生成可能性を低減させるため、ブタジエンなどの単量体を少量とともに含む。これに伴い、共役ジエン系重合体の製造のための重合反応に先立って、前記共役ジエン系重合体製造用触媒組成物内でブタジエンなどの単量体の前重合がなされることになるところ、これを予備重合という。

50

## 【0020】

また、本明細書で用いられる用語『予備混合 (premixing)』とは、触媒組成物内で重合がなされることなく各構成成分が均一に混合されている状態を意味する。

## 【0021】

従来の共役ジエン系重合体の製造のための触媒システムは、ランタン系列希土類元素含有化合物、ジイソブチルアルミニウムヒドライド (以下、DIBAH (diisobutyl aluminum hydride) と称する) などのアルミニウム化合物、ハロゲン化合物及びブタジエンを含む触媒組成物を予備重合 (preforming) して製造された。しかし、前述したところのように、このような触媒システムを利用した共役ジエン系重合体の製造時、分子量の調節が容易でなく、分子量調節の変化を確認する時点まで長い時間が必要となった。また、ブタジエンの予備重合によって生成された高分子が、重合反応器の触媒投入ラインを阻む工程上の問題も引き起こした。

10

## 【0022】

これに対し、本発明では、共役ジエン系触媒組成物の製造時に従来に均一な触媒活性種の生成のために用いられていたDIBAHなどのアルミニウム系化合物を用いず、修飾メチルアルミノキサン (以下、「MMAO」と称する) を用いることにより、工程上の問題の発生の恐れがなく、また従来に通常用いられていた芳香族炭化水素系溶媒の代りに脂肪族炭化水素系溶媒の使用が可能になることで、より優れた触媒活性を表すことができる。さらに、これを利用した共役ジエン系重合体の製造時、前記触媒組成物とは別にDIBAHを含めたアルミニウム系化合物を単独で投入することにより、均一な触媒活性種の生成が可能で、分子量の調節が容易であり、その結果、高い線形性を有する共役ジエン系重合体が製造可能である。

20

## 【0023】

つまり、本発明の一実施形態に係る触媒組成物は、ランタン系列希土類元素含有化合物；修飾メチルアルミノキサン (MMAO: modified methylaluminoxane)；ハロゲン化合物及び脂肪族炭化水素系溶媒を含む。

## 【0024】

具体的に、前記触媒組成物において、前記ランタン系列希土類元素含有化合物は、ネオジム、プラセオジム、セリウム、ランタンまたはガドリニウムなどのような周期律表の原子番号57から71の希土類元素のうち何れか一つまたは2以上の元素を含む化合物であってよく、より具体的には、ネオジムを含む化合物であってよい。

30

## 【0025】

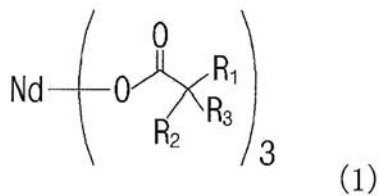
また、前記ランタン系列希土類元素含有化合物は、ランタン系列希土類元素のカルボン酸塩、アルコキシド、 $\alpha$ -ジケトン錯体、リン酸塩または亜リン酸塩などのような炭化水素溶媒に可溶の塩であってよく、このとき、前記炭化水素溶媒は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭素数4~10の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの炭素数5~20の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテンなどのモノオレフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；または塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレン、ペルクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、プロモベンゼンまたはクロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素であってよい。

40

## 【0026】

より具体的には、前記ランタン系列希土類元素含有化合物はネオジム含有カルボン酸塩であってよく、さらに具体的には、下記化学式(1)のネオジム化合物であってよい：

## 【化1】



## 【0027】

10

前記化学式(1)で、

R<sub>1</sub>からR<sub>3</sub>は、それぞれ独立的に水素原子であるか、または炭素数1から12の線形または分枝状アルキル基である。

## 【0028】

具体的に、前記ネオジウム化合物は、Nd(ネオデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチルヘキサノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジエチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジプロピルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジオクチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-プロピルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-ブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-ヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-プロピル-2-ブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-プロピル-2-ヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-プロピル-2-イソプロピルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-ブチル-2-ヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-ヘキシル-2-オクチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-t-ブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジエチルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジプロピルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジブチルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジヘキシルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-プロピルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-ヘキシルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジエチルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジプロピルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジブチルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジヘキシルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-プロピルノナノエート)<sub>3</sub>及びNd(2-エチル-2-ヘキシルノナノエート)<sub>3</sub>からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の混合物であってよい。

20

## 【0029】

30

また、オリゴマー化に対する恐れなく、重合溶媒に対する優れた溶解度、触媒活性種への転換率、及びこれに伴う触媒活性改善の効果の優秀さを考慮するとき、前記ランタン系希土類元素含有化合物はより具体的に、前記化学式(1)で、R<sub>1</sub>が炭素数6から12の線形または分枝状アルキル基で、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立的に水素原子であるか、または炭素数2から8の線形または分枝状アルキル基であり、但し、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>が同時に水素原子でないネオジウム化合物であってよい。その具体的な例には、Nd(2,2-ジエチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジプロピルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジオクチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-プロピルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-ブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-ヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-プロピル-2-ブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-プロピル-2-ヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-プロピル-2-イソプロピルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-ブチル-2-ヘキシルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-ヘキシル-2-オクチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-t-ブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジエチルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジプロピルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジブチルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジヘキシルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-プロピルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-ヘキシルオクタノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジエチルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジプロピルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジブチルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジヘキシルノナノエート)<sub>3</sub>、Nd(2-エチル-2-プロピルノナノエート)<sub>3</sub>またはNd(2-エチル-2-ヘキシルノナノエート)<sub>3</sub>などを挙げることができ、この中でも前記ネオジウム化合物は、Nd(2,2-ジエチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジプロピルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジブチルデカノエート)<sub>3</sub>、Nd(2,2-ジヘ

40

50

キシルデカノエート)<sub>3</sub>及びNd(2,2-ジオクチルデカノエート)<sub>3</sub>からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の混合物であってよい。

【0030】

さらに具体的には、前記ランタン系希土類元素含有化合物は、前記化学式(1)で、R<sub>1</sub>が炭素数6から8の線形または分枝状アルキル基であり、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立的に炭素数2から8の線形または分枝状アルキル基であるネオジム化合物であってよい。

【0031】

このように、前記化学式(1)のネオジム化合物が、位置に炭素数2以上の多様な長さのアルキル基を置換基として含むカルボキシレトリガンドを含む場合、ネオジム中心金属の周りに立体的な変化を誘導して化合物間の凝集現象を遮断することができ、その結果、オリゴマー化を抑制することができる。また、このようなネオジム化合物は、重合溶媒に対する溶解度が高く、触媒活性種への転換に困難さがある中心部分に位置するネオジムの割合が減少して触媒活性種への転換率が高い。

10

【0032】

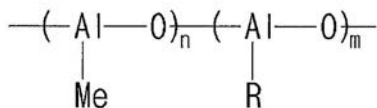
また、前記化学式(1)のネオジム化合物の溶解度は、常温(20±5)で非極性溶媒6g当りに約4g以上であってよい。本発明において、ネオジム化合物の溶解度とは、濁る現象なく清く溶解される度合を意味するものである。このように高い溶解度を示すことにより、優れた触媒活性を表すことができる。

【0033】

一方、前記触媒組成物において、前記修飾メチルアルミノキサンは、従来のDIBAHに代えて触媒組成物内でアルキル化剤として働く。前記修飾メチルアルミノキサンは、メチルアルミノキサンのメチル基を修飾基、具体的には炭素数2から20の炭化水素基で置換したものであって、具体的には下記化学式(2)の化合物であってよい：

20

【化2】



(2)

30

【0034】

前記化学式(2)で、Rは、炭素数2から20の炭化水素基であり、m及びnは、それぞれ2以上の整数であってよい。また、前記化学式(2)でMeはメチル基(methyl group)を意味する。

【0035】

より具体的に、前記化学式(2)で、Rは、炭素数2から20の線形または分枝状のアルキル基、炭素数3から20のシクロアルキル基、炭素数2から20のアルケニル基、炭素数3から20のシクロアルケニル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基、炭素数7から20のアルキルアリール基、アリル基または炭素数2から20のアルキニル基であってよく、より具体的には、エチル基、イソブチル基、ヘキシル基またはオクチル基などのような炭素数2から10の線形または分枝状のアルキル基であり、さらに具体的にはイソブチル基であってよい。

40

【0036】

さらに具体的に、前記修飾メチルアルミノキサンは、メチルアルミノキサンのメチル基の約50モル%以上、より具体的には、50から90モル%を前記炭素数2から20の炭化水素基で置換したものであってよい。修飾メチルアルミノキサン内の置換された炭化水素基の含量が前記範囲内であるとき、アルキル化を促進させて触媒活性を増加させることができる。

【0037】

50

このような修飾メチルアルミノキサンは通常の方法によって製造されてよく、具体的には、トリメチルアルミニウムと、トリメチルアルミニウム以外のトリアルキルアルミニウムを利用して製造されてよい。このとき、前記トリアルキルアルミニウムは、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムまたはトリオクチルアルミニウムなどであってよく、これらのうち何れか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。この場合、前記修飾メチルアルミノキサンは、トリメチルアルミニウム；及びトリメチルアルミニウム以外の1種以上のトリアルキルアルミニウム由来の混合アルキル基を含み、前記トリアルキルアルミニウムは、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム及びトリオクチルアルミニウムからなる群より選択される何れか一つまたは2種以上の混合物を含むものであってよい。

10

**【0038】**

通常、共役ジエン重合体の製造に用いられるメチルアルミノキサン(MAO)またはエチルアルミノキサンなどのアルキルアルミノキサンの場合、脂肪族炭化水素系溶媒に容易に溶解されないため芳香族炭化水素系溶媒を用いなければならない。しかし、芳香族炭化水素系溶媒の場合、反応性を低下させる問題があり、また、触媒システムで芳香族炭化水素系溶媒と脂肪族炭化水素系溶媒を混合して用いる場合、触媒活性を低下させる問題がある。しかし、本発明では、脂肪族炭化水素系溶媒に容易に溶解され得る修飾メチルアルミノキサンを用いることにより、重合溶媒として主に用いられるヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒とともに単一溶媒システムの具現が可能なので、重合反応にさらに有利であるといえる。また、脂肪族炭化水素系溶媒は触媒活性を促進させることができ、このような触媒活性によって反応性をさらに向上させることができる。その結果、迅速かつ容易な分子量の調節が可能で、触媒活性が非常に高いので、低温でも重合がよく進められ、少ない量の主触媒の使用量で重合反応時間を減少させることができる。

20

**【0039】**

また、前記触媒組成物において、前記脂肪族炭化水素系溶媒は、具体的にn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、イソペンタン、イソヘキサン、イソペンタン、イソオクタン、2,2-ジメチルブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンまたはメチルシクロヘキサンなどのような炭素数5から20の線形、分枝状または環状の脂肪族炭化水素系溶媒であるか；または石油エーテル(petroleum ether)(または石油スピリット(petroleum spirits))、またはケロシン(kerosene)などのような炭素数5から20の脂肪族炭化水素の混合溶媒であってよく、これらのうち何れか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。この中でも、修飾メチルアルミノキサンに対する優れた溶解度、及びこれに伴う触媒活性促進効果の優秀さを考慮するとき、前記脂肪族炭化水素系溶媒は、炭素数5から8の線形、分枝状または環状の脂肪族炭化水素系溶媒またはこれらの混合物であってよく、より具体的にはn-ヘキサン、シクロヘキサン、またはこれらの混合物であってよい。

30

**【0040】**

また、前記触媒組成物において、前記ハロゲン化合物はその種類が特に限定されず、通常ジエン系重合体の製造時にハロゲン化剤として用いられるものであれば、特別な制限なく使用可能である。具体的に、前記ハロゲン化合物としては、ハロゲン単体(elemental compound)、ハロゲン間化合物(interhalogen compound)、ハロゲン化水素、有機ハライド、非金属ハライド、金属ハライドまたは有機金属ハライドなどを挙げることができ、これらのうち何れか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。この中でも、触媒活性の向上、及びこれに伴う反応性改善の効果の優秀さを考慮するとき、前記ハロゲン化合物には有機ハライド、金属ハライド及び有機金属ハライドからなる群より選択される何れか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。

40

**【0041】**

より具体的に、前記ハロゲン単体にはフッ素(F<sub>2</sub>)、塩素(Cl<sub>2</sub>)、ブロム(Br<sub>2</sub>)またはヨード(I<sub>2</sub>)のような二原子分子化合物を挙げることができる。

**【0042】**

50

また、前記ハロゲン間化合物には、具体的にヨードモノクロリド、ヨードモノプロミド、ヨードトリクロリド、ヨードペンタフルオリド、ヨードモノフルオリドまたはヨードトリフルオリドなどを挙げるができる。

【0043】

また、前記ハロゲン化水素には、具体的にフッ化水素、塩化水素、ブロム化水素またはヨード化水素などを挙げるができる。

【0044】

また、前記有機ハライドには、具体的にt-ブチルクロリド、t-ブチルプロミド、アリルクロリド、アリルプロミド、ベンジルクロリド、ベンジルプロミド、クロロ-ジ-フェニルメタン、プロモ-ジ-フェニルメタン、トリフェニルメチルクロリド、トリフェニルメチルプロミド、ベンジリデンクロリド、ベンジリデンプロミド、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルプロミド、プロピオニルクロリド、プロピオニルプロミド、メチルクロロホルマート、メチルプロモホルマート、ヨードメタン、ジヨードメタン、トリヨードメタン(「ヨードホルム」とも呼ばれる)、テトラヨードメタン、1-ヨードプロパン、2-ヨードプロパン、1,3-ジヨードプロパン、t-ブチルヨージド、2,2-ジメチル-1-ヨードプロパン(「ネオペンチルヨージド」とも呼ばれる)、アリルヨージド、ヨードベンゼン、ベンジルヨージド、ジフェニルメチルヨージド、トリフェニルメチルヨージド、ベンジリデンヨージド(「ベンザルヨージド」とも呼ばれる)、トリメチルシリルヨージド、トリエチルシリルヨージド、トリフェニルシリルヨージド、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジヨードシラン、ジフェニルジヨードシラン、メチルトリヨードシラン、エチルトリヨードシラン、フェニルトリヨードシラン、ベンゾイルヨージド、プロピオニルヨージドまたはメチルヨードホルマートなどを挙げるができる。

10

20

【0045】

また、前記非金属ハライドには、具体的に三塩化リン、三臭化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、四フッ化ケイ素、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、三塩化ヒ素、三臭化ヒ素、四塩化セレン、四臭化セレン、四塩化テルル、四臭化テルル、四ヨウ化ケイ素、三ヨウ化ヒ素、四ヨウ化テルル、三ヨウ化ホウ素、三ヨウ化リン、オキシヨウ化リンまたは四ヨウ化セレンなどを挙げることができる。

30

【0046】

また、前記金属ハライドには、具体的に四塩化スズ、四臭化スズ、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三フッ化アルミニウム、三塩化ガリウム、三臭化ガリウム、三フッ化ガリウム、三塩化インジウム、三臭化インジウム、三フッ化インジウム、四塩化チタン、四臭化チタン、二塩化亜鉛、二臭化亜鉛、二フッ化亜鉛、三ヨウ化アルミニウム、三ヨウ化ガリウム、三ヨウ化インジウム、四ヨウ化チタン、二ヨウ化亜鉛、四ヨウ化ゲルマニウム、四ヨウ化スズ、二ヨウ化スズ、三ヨウ化アンチモンまたは二ヨウ化マグネシウムを挙げるができる。

【0047】

また、前記有機金属ハライドには、具体的にジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジエチルアルミニウムフルオリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジプロミド、エチルアルミニウムジプロミド、メチルアルミニウムジフルオリド、エチルアルミニウムジフルオリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソブチルアルミニウムセスキクロリド、メチルマグネシウムクロリド、メチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、n-ブチルマグネシウムクロリド、n-ブチルマグネシウムプロミド、フェニルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムプロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、トリメチルスズクロリド

40

50

、トリメチルスズプロミド、トリエチルスズクロリド、トリエチルスズプロミド、ジ-t-ブチルスズジクロリド、ジ-t-ブチルスズジプロミド、ジ-n-ブチルスズジクロリド、ジ-n-ブチルスズジプロミド、トリ-n-ブチルスズクロリド、トリ-n-ブチルスズプロミド、メチルマグネシウムヨージド、ジメチルアルミニウムヨージド、ジエチルアルミニウムヨージド、ジ-n-ブチルアルミニウムヨージド、ジイソブチルアルミニウムヨージド、ジ-n-オクチルアルミニウムヨージド、メチルアルミニウムジヨージド、エチルアルミニウムジヨージド、n-ブチルアルミニウムジヨージド、イソブチルアルミニウムジヨージド、メチルアルミニウムセスキヨージド、エチルアルミニウムセスキヨージド、イソブチルアルミニウムセスキヨージド、エチルマグネシウムヨージド、n-ブチルマグネシウムヨージド、イソブチルマグネシウムヨージド、フェニルマグネシウムヨージド、ベンジルマグネシウムヨージド、トリメチルスズヨージド、トリエチルスズヨージド、トリ-n-ブチルスズヨージド、ジ-n-ブチルスズジヨージドまたはジ-t-ブチルスズジヨージドなどを挙げるができる。

10

**【0048】**

本発明の一実施形態に係る前記触媒組成物は、共役ジエン系重合体の形成のための重合反応時に一層優れた触媒活性を表すことができるよう、前記構成成分等を最適の含量で含むことができる。

**【0049】**

具体的に、前記触媒組成物は、前記ランタン系列希土類元素含有化合物1モルに対し、前記修飾メチルアルミノキサンを5から200のモル比で含むことができ、より具体的には10から100のモル比で含むことができる。

20

**【0050】**

また、前記触媒組成物は、前記ランタン系列希土類元素含有化合物1モルに対し、前記ハロゲン化合物を1から10のモル比で含むことができ、より具体的には2から6のモル比で含むことができる。

**【0051】**

また、前記触媒組成物は、前記ランタン系列希土類元素含有化合物1モルに対し、前記脂肪族炭化水素系溶媒を20から20,000のモル比で含むことができ、より具体的には100から1,000のモル比で含むことができる。

**【0052】**

より具体的に、共役ジエン系重合体の重合反応に対する触媒活性の優秀さを考慮するとき、本発明の一実施形態に係る前記触媒組成物は、ランタン系列希土類元素含有化合物1モルに対し、修飾メチルアルミノキサンを5から200モル、ハロゲン化合物を1から10モル、及び脂肪族炭化水素系溶媒を20から20,000モルで含む予備混合物であって、このとき、前記ランタン系列希土類元素含有化合物は、前記化学式(1)において、 $R_1$ が炭素数6から12の線形または分枝状アルキル基であり、 $R_2$ 及び $R_3$ は、それぞれ独立的に水素原子であるか、または炭素数2から6の線形または分枝状アルキル基であり、但し、 $R_2$ 及び $R_3$ が同時に水素原子でないネオジム化合物を含み、前記修飾メチルアルミノキサンは、メチルアルミノキサンのメチル基の50モル%以上を炭素数2から20の炭化水素基で置換した化合物であり、前記脂肪族炭化水素系溶媒は、炭素数5から8の線形、分枝状及び環状の脂肪族炭化水素系溶媒からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の混合物を含むものであってよい。

30

40

**【0053】**

前記したところのような組成を有する触媒組成物は、20 から90 の温度範囲内で5から60分間の重合中に10,000kg[重合体]/mol[Nd]・h以上の触媒活性度を表すことができる。本発明における触媒活性度は、製造したジエン系重合体の収得量総計に対する前記ランタン系列希土類元素含有化合物、より具体的には、前記化学式(1)のネオジム化合物投入モル比から求めた値である。

**【0054】**

一方、本発明の一実施形態に係る前記触媒組成物は、ランタン系列希土類元素含有化合

50

物、MMAO、ハロゲン化合物及び脂肪族炭化水素系溶媒の予備混合物であって、ランタン系希土類元素含有化合物、MMAO及びハロゲン化合物を脂肪族炭化水素系溶媒中で混合することにより製造されてよい。これに伴い、本発明のさらに他の一実施形態によれば、前記触媒組成物の製造方法が製造される。

【0055】

前記触媒組成物の製造において、ランタン系希土類元素含有化合物、MMAO、ハロゲン化合物及び脂肪族炭化水素系溶媒の混合は、通常の方法によって行われてよい。

【0056】

さらに、前記混合工程の際に触媒活性種の生成を促進させるため、前記混合工程を0から60の温度条件で行うことができる。また、このために熱処理工程が併行されてもよい。より具体的には、前記のような構成でランタン系希土類元素含有化合物、修飾メチルアルミノキサン及び脂肪族炭化水素系溶媒の混合後、10から60の温度で第1熱処理を行い、結果として収得される混合物にハロゲン化合物を投入し、0から60の温度範囲で第2熱処理を行うことにより行われてもよい。

10

【0057】

前記製造方法によって製造された触媒組成物は、少ない量の主触媒の使用でも優れた触媒活性を表し、重合反応時間を短縮させることができる。また、優れた触媒活性を有するので、高いシス-1,4-結合の含量比及び高い線形性、狭い分子量の分布を有する共役ジエン系重合体を製造することができ、従来の1,4-シスポリブタジエン製造用の触媒組成物と異なってジイソブチルアルミニウムヒドリド(DIBAH)を含まず、また、予備重合でなく予備混合(premixing)されるため、従来のブタジエンの予備重合による高分子の重合反応器の触媒投入ラインの閉鎖を防止することができるなど、工程上に非常に有利であるといえる。

20

【0058】

また、本発明の他の一実施形態によれば、前記触媒組成物を利用した共役ジエン系重合体の製造方法が提供される。

【0059】

具体的に、前記共役ジエン系重合体の製造方法は、分子量調節剤と、単量体として共役ジエン単量体との混合物を準備する段階(段階1)；及び前記混合物を、ランタン系希土類元素含有化合物、修飾メチルアルミノキサン、ハロゲン化合物及び脂肪族炭化水素系溶媒を含む触媒組成物を利用して重合反応させる段階(段階2)を含む製造方法によって製造されてよい。

30

【0060】

以下、それぞれの段階別に検討してみれば、本発明の一実施形態に係る共役ジエン系重合体の製造方法における段階1は、分子量調節剤及び共役ジエン系単量体の混合物を準備する段階である。

【0061】

このように、本発明の一実施形態に係る共役ジエン系重合体の製造方法は、従来の共役ジエン系重合体の製造方法のように分子量調節剤が触媒組成物に投入されるのではなく、共役ジエン系単量体とともに別に混合されることにより、共役ジエン系重合体の生産工程で迅速な分子量の調節が可能で、工程能力が改善可能である。

40

【0062】

前記段階1において、前記分子量調節剤としては有機アルミニウム化合物が用いられてよい。

【0063】

前記有機アルミニウム化合物は具体的に、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリスプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウム、トリ-n-ペンチルアルミニウム、トリネオペンチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリス(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリシクロ

50

ヘキシルアルミニウム、トリス(1-メチルシクロペンチル)アルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ-p-トリルアルミニウム、トリス(2,6-ジメチルフェニル)アルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジエチルフェニルアルミニウム、ジエチル-p-トリルアルミニウム、ジエチルベンジルアルミニウム、エチルジフェニルアルミニウム、エチルジ-p-トリルアルミニウムまたはエチルジベンジルアルミニウムなどのようなトリヒドロカルビルアルミニウム；またはジメチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジ*n*-プロピルアルミニウムヒドリド、ジイソプロピルアルミニウムヒドリド、ジ*n*-ブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド(DIBAH)、ジ*t*-ブチルアルミニウムヒドリド、ジペンチルアルミニウムヒドリド、ジヘキシルアルミニウムヒドリド、ジシクロヘキシルアルミニウムヒドリドまたはジオクチルアルミニウムヒドリドなどのようなジヒドロカルビルアルミニウムヒドリドであってよく、これらのうち何れか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。

10

**【0064】**

さらに、前記分子量調節剤として、水素；またはトリメチルシラン、トリエチルシラン、トリブチルシラン、トリヘキシルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジブチルシランまたはジヘキシルシランのようなシラン化合物が用いられてもよい。また、前記シラン化合物は分子量調節剤として単独で用いられてもよく、前記有機アルミニウム化合物とともに混合して用いられてもよい。より具体的に、前記化合物等の中でも、分子量調節剤の使用による改善効果の優秀さを考慮するとき、前記分子量調節剤は、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド(DIBAH)またはこれらの混合物であってよく、さらに具体的には、ジイソブチルアルミニウムヒドリドであってよい。

20

**【0065】**

前記分子量調節剤は、分子量の調節だけでなく、スカベンジャーの役割も可能なので、分子量調節剤の使用量は、不純物の量及び水分の量に従って変わり得る。具体的に、本発明の一実施形態に係る製造方法において、前記段階1で使用可能な分子量調節剤の含量は、ランタン系希土類元素含有化合物1モルに対し1から100モルであってよい。

**【0066】**

一方、前記段階1において、前記単量体としては、通常共役ジエン系重合体の製造に用いられるものであれば特別な制限なく使用可能である。具体的に、前記単量体は1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンまたは2,4-ヘキサジエンなどであってよく、より具体的には、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、または2-エチル-1,3-ブタジエンなどの1,3-ブタジエンまたはその誘導体であってよく、これらのうち何れか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。

30

**【0067】**

また、前記単量体とともに、前記単量体と共重合可能なその他の単量体が選択的にさらに用いられてよい。このとき、追加的に用いられるその他の単量体は、最終的に製造される共役ジエン系重合体の物性的特性を考慮して好適な含量で用いられてよい。

**【0068】**

前記その他の単量体としては、具体的にスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレンなどのような芳香族ビニル単量体などを挙げることができ、これらのうち何れか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。前記その他の単量体は、共役ジエン系重合体の製造のために重合反応に用いられる単量体の総重量に対し、20重量%以下の含量で用いられてよい。

40

**【0069】**

また、前記本発明の一実施形態に係る1,4-シスポリブタジエンの製造方法において、段階2は、前記段階1で準備した混合物を、ランタン系希土類元素含有化合物；修飾メチルアルミノキサン；ハロゲン化合物及び脂肪族炭化水素系溶媒を含む触媒組成物を利用して

50

重合反応させる段階である。このとき、前記ランタン系列希土類元素含有化合物、修飾メチルアルミノキサン、ハロゲン化合物及び脂肪族炭化水素系溶媒を含む触媒組成物は、前記で説明したところと同一である。

【0070】

前記触媒組成物は、共役ジエン系単量体100gに対し、前記ランタン系列希土類元素含有化合物を0.01から0.25mmol、具体的には0.02から0.20mmol、より具体的には0.02から0.10mmolになるようにする量で含むことができる。

【0071】

また、前記触媒組成物は、共役ジエン系単量体100gに対し、ランタン系列希土類元素含有化合物0.01から0.25mmol、修飾メチルアルミノキサン0.1から25.0mmol、ハロゲン化合物0.02から1.5mmol、及び脂肪族炭化水素系溶媒10から180mmolの量で含むことができる。

10

【0072】

より具体的には、前記触媒組成物は、共役ジエン系単量体100gに対し、ランタン系列希土類元素含有化合物0.01から0.05mmol、修飾メチルアルミノキサン0.1から5.0mmol、ハロゲン化合物0.03から0.10mmol、及び脂肪族炭化水素系溶媒10から180mmolの量で含むことができる。

【0073】

前記段階2での重合反応時、ポリオキシエチレングリコールホスフェートなどのような反応停止剤、2,6-ジ-*t*-ブチルパラクレゾールなどのような酸化防止剤、通常、溶液の重合を容易にするためのキレート剤、分散剤、pH調節剤、脱酸素剤または酸素捕捉剤 (oxygen scavenger) のような添加剤が選択的にさらに用いられてもよい。

20

【0074】

また、前記段階2での重合反応は、20 から90 の温度範囲で行われてよく、特に約20 ~ 30 の低温でも短時間の間に重合体の100%転換率を具現することができる。重合反応時に温度が90 を超過すれば、重合反応を十分に制御し難く、生成されたジエン系重合体のシス-1,4結合の含量が低くなる恐れがある。また、温度が20 未満であれば、重合反応速度及び効率が低下する恐れがある。

【0075】

さらに、本発明の一実施形態に係る製造方法によれば、前記重合反応は1,4-シスポリブタジエン100%転換率に至るまで5分から60分間行われてよく、具体的に10分から30分間行われてよい。

30

【0076】

また、前記反応完了後、製造される共役ジエン系重合体は、メチルアルコールやエチルアルコールなどの低級アルコール、或いはスチームを付加して沈殿させることにより収得可能である。これに伴い、本発明の一実施形態に係る共役ジエン系重合体の製造方法は、重合反応後製造される共役ジエン系重合体に対する沈殿及び分離工程をさらに含むこともできる。このとき、沈殿された共役ジエン系重合体に対するろ過、分離及び乾燥工程は、通常の方法によって行われてよい。

【0077】

前記のような製造方法によって、共役ジエン系重合体、具体的には前記ランタン系列希土類元素含有化合物、より具体的には、前記化学式(1)のネオジム化合物を含む触媒から由来された活性有機金属部位を含むネオジム触媒化共役ジエン系重合体、さらに具体的には、1,3-ブタジエン単量体単位を含むネオジム触媒化1,4-シスポリブタジエンが生成される。また、前記共役ジエン系重合体は、1,3-ブタジエン単量体だけからなる1,4-シスポリブタジエンであってよい。

40

【0078】

また、前記製造方法によって製造される1,4-シスポリブタジエンは、前記で説明したところのように、高い線形性を含めた優れた物性的特性を有する。これに伴い、本発明のさらに他の一実施形態によれば、前記製造方法によって製造された共役ジエン系重合体を提供する。

50

## 【 0 0 7 9 】

具体的に、前記共役ジエン系重合体は、100 での -S/R (stress/relaxation) の値が1以上の高い線形性を有する重合体である。より具体的に、前記共役ジエン系重合体の -S/R 値は1から1.2であり、さらに具体的には1.045から1.2であってよい。

## 【 0 0 8 0 】

本発明において、前記 -S/R 値は、物質内に発生した同量の変形 (strain) に対する反応として現われるストレス (stress) の変化を表すものであって、重合体の線形性を表す指数である。通常、-S/R 値が低いほど共役ジエン系重合体の線形性が低いことを意味し、線形性が低いほど、ゴム組成物への適用時に転がり抵抗または回転抵抗が増加することになる。また、前記 -S/R 値から重合体の分枝化度及び分子量の分布を予測することができる。-S/R 値が低いほど、分枝化度が高くて分子量の分布が広く、その結果として重合体の加工性は優れる傍ら、機械的特性は低い。

10

## 【 0 0 8 1 】

本発明の一実施形態に係る共役ジエン系重合体は、前記範囲の -S/R 値を具現することにより、従来の触媒システムで製造された重合体に比べて転がり抵抗または回転抵抗 (RR ; Rolling Resistance) が低くなるので、燃費特性が大幅に向上する効果を奏することができる。

## 【 0 0 8 2 】

本発明において、-S/R 値はムーニー粘度計、例えば、モンサント (Monsanto) 社 MV2000 E のラージローター (Large Rotor) を用いて100 及びロータースピード (Rotor Speed)  $2 \pm 0.02 \text{rpm}$  の条件で測定することができる。具体的には、重合体を常温 ( $23 \pm 5$  ) で30分以上放置したあと、 $27 \pm 3 \text{g}$  を採取してダイキャピティの内部に充填しておき、プラテン (Platen) を作動させてトルクを印加しながらムーニー粘度を測定し、また、トルクが緩みながら現われるムーニー粘度の変化の勾配値を測定することにより -S/R 値を決定することができる。

20

## 【 0 0 8 3 】

また、本発明の一実施形態に係る前記共役ジエン系重合体は、多分散度 (PDI ; Polydispersity) が3以下の狭い分子量の分布を有するものであってよい。共役ジエン系重合体の PDI が3を超過する場合、ゴム組成物への適用時に耐摩耗性及び耐衝撃性などの機械的物性が低下する恐れがある。PDI 制御に伴う重合体の機械的物性改善の効果の顕著さを考慮するとき、前記共役ジエン系重合体の PDI は、具体的には2.0から2.5、より具体的には2.35から2.5であってよい。

30

## 【 0 0 8 4 】

本発明において、共役ジエン系重合体の PDI は分子量の分布 (MWD) とも呼ばれ、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 対数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) から計算され得る。このとき、前記数平均分子量 ( $M_n$ ) は、 $n$  個の重合体分子の分子量を測定し、これら分子量の総合を求めて  $n$  で分けて計算した個別重合体分子量の共通平均 (common average) であり、前記重量平均分子量 ( $M_w$ ) は高分子組成物の分子量の分布を表し、下記数式 (1) によって計算され得る。

## 【 数 1 】

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

40

## 【 0 0 8 5 】

前記数式 (1) で、 $N_i$  は、分子量が  $M_i$  である分子の数である。全ての分子量の平均は、モル当たりのグラム (g/mol) で表現可能である。

50

## 【0086】

また、本発明において、前記重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれゲル透過型クロマトグラフィー（GPC）で分析されるポリスチレン換算分子量である。

## 【0087】

また、本発明の一実施形態に係る前記共役ジエン系重合体は、前記多分散度条件を満たすとともに、重量平均分子量（Mw）が400,000から2,500,000g/mol、具体的には1,100,000から2,300,000g/molであってよい。また、本発明の一実施形態に係る前記共役ジエン系重合体は、数平均分子量（Mn）が100,000から1,000,000g/mol、具体的には500,000から900,000g/molであってよい。前記共役ジエン系重合体の重量平均分子量（Mw）が400,000g/mol未満であるか、または数平均分子量（Mn）が100,000g/mol未満の場合、加硫物の弾性率低下によりヒステリシスロスが上昇し、耐磨耗性が悪化する恐れがある。また、重量平均分子量（Mw）が2,500,000g/molを超えるか、数平均分子量（Mn）が1,000,000g/molを超える場合、共役ジエン系重合体の加工性低下によりゴム組成物の作業性が悪化し、混練りが困難となり、ゴム組成物の物性を十分に向上させ難いことがある。

10

## 【0088】

また、本発明の一実施形態に係る前記共役ジエン系重合体は、100 でのムーニー粘度（mooney viscosity、MV）が30から90、具体的には70から90のものであってよい。前記範囲のムーニー粘度を有するとき、一層優れた加工性を表すことができる。

## 【0089】

本発明において、ムーニー粘度は、ムーニー粘度計、例えば、モンサント社MV2000Eをもって100 でロータースピード $2 \pm 0.02$ rpm、ラージローターを用いて測定することができる。このとき用いられた試料は、常温（ $23 \pm 5$  ）で30分以上放置したあと、 $27 \pm 3$ gを採取してダイキャピティの内部に充填しておき、プラテン（Platen）を作動させて測定することができる。

20

## 【0090】

さらに、本発明の一実施形態に係る前記共役ジエン系重合体は、フーリエ変換赤外分光法で測定した前記共役ジエン系重合体内のシス（cis）結合の含量、具体的にシス-1,4結合の含量が95%以上、より具体的には96%以上のものであってよい。このように重合体内のシス-1,4結合の含量が高い場合に線形性が増加し、ゴム組成物に配合するとき、ゴム組成物の耐磨耗性及び耐亀裂性を向上させることができる。

30

## 【0091】

これに伴い、本発明のさらに他の一実施形態によれば、前記共役ジエン系重合体を含むゴム組成物が提供される。

## 【0092】

具体的に、前記ゴム組成物は、前記共役ジエン系重合体10重量%から100重量%、及びゴム成分0から90重量%を含むことができる。前記共役ジエン系重合体の含量が10重量%未満であれば、ゴム組成物の耐磨耗性、耐亀裂性及び耐オゾン性改善の効果が僅かであり得る。

## 【0093】

前記ゴム組成物において、ゴム成分は、具体的に天然ゴム（NR）；またはスチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、水添SBR、低いシス-1,4-結合の含量を有するポリブタジエン（BR）、水添BR、ポリイソプレン（IR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレンゴム（Ethylene propylene rubber）、エチレン-プロピレンジエンゴム（Ethylene propylene diene rubber）、ポリイソブチレン-コ-イソプレン、ネオプレン、ポリ（エチレン-コ-プロピレン）、ポリ（スチレン-コ-ブタジエン）、ポリ（スチレン-コ-イソプレン）、ポリ（スチレン-コ-イソプレン-コ-ブタジエン）、ポリ（イソプレン-コ-ブタジエン）、ポリ（エチレン-コ-プロピレン-コ-ジエン）、ポリスルフィドゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴムまたはエピクロロヒドリンゴムなどのような合成ゴムであってよく、これらのうち何れか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。

40

## 【0094】

50

また、前記ゴム組成物は、前記ゴム成分100重量部に対して充填剤を10重量部以上さらに含むことができる。このとき、充填剤はカーボンブラック、澱粉、シリカ、アルミニウムヒドロキシド、マグネシウムヒドロキシド、粘土（水和アルミニウムシリケート）などであってよく、これらのうち何れか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。

【0095】

また、前記ゴム組成物は、前述したゴム成分及び充填剤の他に、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、軟化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸またはシランカップリング剤などの、ゴム業界で通常用いられる配合剤を、本発明の目的を阻害しない範囲内で適宜選択・配合してさらに含むことができる。

【0096】

前記のようなゴム組成物は、具体的に乗用車、トラック、バス用のタイヤ（例えば、タイヤトレッド、サイドウォール、サブトレッド、ビードフィラー、制動部材など）、タイヤストックの弾性部品、O-リング、プロファイル、ガスケット、フィルム、ホース、ベルト、靴底、防塵ゴムまたはウィンドウシール（window seal）などの多様なゴム成型品の製造に有用である。特に、100 での-S/Rの値が1以上として高い線形性を有する共役ジエン系重合体を含むことにより、抵抗特性、特に転がり抵抗または回転抵抗が減少し、著しく改善された燃費特性を表すことができるので、低い抵抗特性及び優れた燃費特性が求められるタイヤに流用であり得る。

【0097】

以下、本発明を具体的に説明するため、実施例を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明に係る実施例は幾多の他の形態に変形されてよく、本発明の範囲が下記で詳述する実施例に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に、本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0098】

[ネオジム化合物の製造]

製造例1：Nd（2,2-ジヘキシルデカノエート）<sub>3</sub>の合成

2,2-ジヘキシルデカン酸0.35g（1.0mmol）が入っている50mlの丸いフラスコに10mlのエタノールを添加し、常温（20±5）で10分間攪拌した。結果として収得された混合溶液に1.0mlの1.0M水酸化ナトリウム水溶液（1.0mmol）を添加し、常温（20±5）で1時間攪拌して第1混合溶液を製造した。

【0099】

250mlの丸いフラスコに塩化ネオジム水和物0.125g（0.35mmol）を入れて、20mlのヘキサンと10mlのエタノールを添加して溶解させて第2混合溶液を製造した。

【0100】

前記第1混合溶液を滴下漏斗に入れて、常温（20±5）で前記第2混合溶液に滴下して第3混合溶液を製造した。添加完了後、常温（20±5）で15時間攪拌した。

【0101】

第3混合溶液を減圧蒸留して溶媒を全て除去し、前記第3混合溶液に50mlのヘキサンと50mlの蒸留水を添加し、分別漏斗に入れたあと、3回繰り返して有機層を抽出した。集められた有機層に硫酸ナトリウムを添加し、常温（20±5）で10分間攪拌したあと、ろ過して得られた溶液を減圧蒸留して除去した。その結果、ヘキサンに溶解される黄味がかった青色固体の標題化合物（1）0.38g（収率94%）を得た。



## [ 共役ジエン系重合体の製造 ]

## 実施例1

段階(i) : 分子量調節剤及び共役ジエン系単量体の混合物準備段階

完全に乾燥させた10Lの高圧反応器に真空と窒素を交互に加えた後、再び窒素を満たして常圧(1±0.05atm)状態にした。この高圧反応器にヘキサン(2086.4g)と1,3-ブタジエン(250g)を添加して混合したあと、70℃で約10分間第1熱処理を行った。この高圧反応器に、下記表1に記載の量でジイソブチルアルミニウムヒドリド(DIBAH)を添加して混合したあと、結果の混合溶液を約70℃で約2分間第2熱処理を行って、分子量調節剤及び共役ジエン系単量体の混合物を製造した。

【0109】

10

段階(ii) : 重合反応段階

下記表1に記載の使用量で、前記製造例1のネオジム化合物と修飾メチルアルミノキサン(MMAO)(MISC MAO、Lot:9578-110-3、アルベマール(ALBEMARLE)社、イソヘプタン(isoheptane)中のAl含量=8.6重量%)及びヘキサンを予備混合したあと、50℃で10分間熱処理を行った。結果の混合物に塩化ジエチルアルミニウム(DEAC)を下記表1に記載の使用量で添加し、26℃で10分間熱処理を行って触媒組成物を製造した。

【0110】

前記段階(i)で製造した分子量調節剤及び共役ジエン系単量体の混合物に、前記触媒組成物を注入し、70℃で約40分間重合反応を行って1,4-シスポリブタジエンを得た。

【0111】

20

## 実施例2

前記製造例1で製造したネオジム化合物、MMAO、ヘキサン、DIBAH及びDEACを下記表1に記載の量で用いることを除き、前記実施例1と同様の方法で行って1,4-シスポリブタジエンを製造した。

【0112】

## 実施例3及び4

前記製造例1で製造したネオジム化合物に代えて製造例2で製造したネオジム化合物を用い、また前記製造例2のネオジム化合物、MMAO、ヘキサン、DIBAH及びDEACを下記表1に記載の量で用いることを除き、前記実施例1と同様の方法で行って1,4-シスポリブタジエンを製造した。

30

【0113】

## 実施例5から7

前記製造例1で製造したネオジム化合物に代えて製造例2で製造したネオジム化合物を用い、また前記製造例2のネオジム化合物、MMAO、ヘキサン、DIBAH及びDEACを下記表2に記載の量で用いて、重合反応温度30℃で約40分間重合反応を行うことを除き、前記実施例1と同様の方法で1,4-シスポリブタジエンを製造した。

【0114】

## 比較例1

完全に乾燥させた10Lの高圧反応器に真空と窒素を交互に加えたあと、再び窒素を満たして常圧状態にした。この高圧反応器に、ヘキサン(2086.4g)と1,3-ブタジエン(250g)を添加して混合したあと、70℃で約10分間第1熱処理を行った。この高圧反応器に、下記表1に記載の量で前記製造例1のネオジム化合物とDIBAH及びDEACを混合した溶液を添加し、70℃で30分間重合反応を行って1,4-シスポリブタジエンを製造した。

40

【0115】

## 比較例2

前記製造例1で製造したネオジム化合物に代えて製造例2で製造したネオジム化合物を用い、前記製造例2のネオジム化合物、ヘキサン、DIBAH及びDEACを下記表1に記載の量で用い、また表1に記載の反応条件で行うことを除き、前記比較例1と同様の方法で行って1,4-シスポリブタジエンを製造した。

【0116】

50

## 比較例3及び4

前記製造例1で製造したネオジム化合物に代えて製造例2で製造したネオジム化合物を用い、前記製造例2のネオジム化合物、ヘキサン、DIBAH及びDEACを下記表2に記載の量で用い、また表2に記載の反応条件で行うことを除き、前記比較例1と同様の方法で行って1,4-シスポリブタジエンを製造した。

## 【0117】

## 実験例1：転換率及び触媒活性評価

前記実施例及び比較例における1,4-シスポリブタジエンの製造のための重合反応を完了したあと、反応溶液の一部を取って転換率を測定し、これに基づいて触媒活性を計算した。

10

## 【0118】

詳しくは、前記転換率は、重合反応完了後に取った反応溶液の一部分の質量を測定した値と、その重合体の一部分を120℃で10分間加熱し、ヘキサン溶媒と残留ブタジエンを全て除去して残ったポリブタジエンの質量を測定した値との割合を利用して計算した。

## 【0119】

また、触媒活性は、前記転換率に基づいて生成されたポリブタジエンの質量と、重合反応に用いた前記ネオジム化合物のモル数及び重合時間とを利用して計算した。その結果を下記表1及び2に示した。

## 【0120】

## 実験例2：物性評価

前記実施例及び比較例で製造した1,4-シスポリブタジエンに対し、下記のような方法でそれぞれの物性を測定し、その結果を下記表1及び2に示した。

20

## 【0121】

## 1) 重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn) 及び多分散度 (PDI)

前記実施例及び比較例で製造した1,4-シスポリブタジエンを、それぞれ40℃の条件下でテトラヒドロフラン (THF) に30分間溶解させたあと、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC : gel permeation chromatography) に積載して流した。このとき、カラムは、ポリマーラボラトリーズ (Polymer Laboratories) 社の商品名PLgel Olexisカラム2本とPLgel mixed-Cカラム1本とを組み合わせ用いた。また、新たに交替したカラムは何れも混床 (mixed bed) タイプのカラムを用い、ゲル透過クロマトグラフィー標準物質 (GPC Standard material) としてポリスチレン (Polystyrene) を用いた。

30

## 【0122】

## 2) ムーニー粘度及び-S/R値

前記実施例及び比較例で製造した1,4-シスポリブタジエンに対し、モンサント社MV2000 Eでラージローターを用いて100 rpm、ロータースピード $2 \pm 0.02$  rpmの条件でムーニー粘度 (MV) を測定した。このとき用いられた試料は、常温 ( $23 \pm 5$  °C) で30分以上放置したあと、 $27 \pm 3$  gを採取してダイキャピティの内部に充填しておき、プラテン (Platen) を作動させてトルクを印加しながらムーニー粘度を測定した。

## 【0123】

また、前記ムーニー粘度の測定時にトルクが緩みながら現れるムーニー粘度の変化を観察し、その勾配値から-S/R値を決定した。

40

## 【0124】

## 3) シス-1,4結合の含量

前記実施例及び比較例で製造した1,4-シスポリブタジエンに対してフーリエ変換赤外分光分析を行い、その結果から前記1,4-シスポリブタジエン内のシス1,4結合の含量を求めた。

## 【0125】

【表 1】

	分子重量調節剤含有混合物製造 <sup>1)</sup>		触媒組成物の製造					重合反応		転換率 (%)	触媒活性 (kgI 重合体) / (mol Ni) / (h)	物性評価				
	DIBAH (mmol)	Ni系化合物 (mmol)	MMAO (mmol)	DEAC (mmol)	ヘキサン (mmol)	DIBAH (mmol)	温度 (°C)	時間 (min)	Mn (x10 <sup>5</sup> g/mol)			Mw (x10 <sup>5</sup> g/mol)	PDI	MV	-S/R	シス-1,4 結合含量 (%)
実施例 1	0.25	製造例 1	8.0	0.18	80	-	70	10	100	13,194	8.9	22.2	2.5	88.6	1.0521	96.8
		0.08														
実施例 2	0.66	製造例 1	4.0	0.18	80	-	70	10	100	13,194	6.7	15.9	2.38	75.7	1.0456	96.2
		0.08														
実施例 3	1.0	製造例 2	1.2	0.09	40	-	70	10	100	26,338	4.3	9.9	2.31	43.5	1.0423	98.4
		0.04														
実施例 4	1.0	製造例 2	0.8	0.09	40	-	70	10	100	26,338	4.2	10.2	2.41	59.8	1.0786	98.5
		0.04														
比較例 1	-	製造例 1	-	0.55	120	3.0	70	30	88	733	1.9	6.2	3.24	46.0	0.6529	96.4
		0.24														
比較例 2	-	製造例 2	-	0.55	120	3.0	70	30	86	717	2.1	9.0	4.34	45.5	0.6556	97.8
		0.24														

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

【表 2】

	分子量調節剤含有混合物製造 <sup>1)</sup>	触媒組成物の製造					重合反応		転換率 (%)	触媒活性 (kgI 重合体) / (mol Nd] · h)	物性評価					
		DIBAH (mmol)	Nd系化合物 (mmol)	MMAO (mmol)	DEAC (mmol)	ヘキサノ (mmol)	DIBAH (mmol)	温度 (°C)			時間 (min)	Mn (x10 <sup>5</sup> g/mol)	Mw (x10 <sup>5</sup> g/mol)	PDI	MV	-S/R
実施例 5	0.92	製造例 2 0.08	8.0	0.18	80	-	30	40	100	4.68 8	3.1	7.4	2.35	39.5	1.0306	96.0
実施例 6	0.87	製造例 2 0.08	8.0	0.18	80	-	30	40	100	4.68 8	3.2	8.0	2.46	46.1	1.0122	95.6
実施例 7	0.83	製造例 2 0.08	8.0	0.18	80	-	30	40	100	4.68 8	3.4	8.3	2.41	50.5	1.0446	96.1
比較例 3	-	製造例 2 0.20	-	0.46	100	2.04	70	60	96	1.20 0	2.0	6.3	3.06	33.5	0.8563	96.5
比較例 4	-	製造例 2 0.20	-	0.46	100	1.82	70	60	91	1.31 8	2.4	7.7	3.28	43.8	0.8548	97.4

10

20

30

40

## 【0127】

前記表1及び2で、1)の分子量調節剤含有混合物の製造は、分子量調節剤とジエン系単量体の混合による混合物の製造を意味する。

## 【0128】

50

前記表1は、MMAO及びDIBAHの含量とDIBAHの投入順に応じた重合転換率、触媒活性、そして製造された重合体内のシス-1,4結合の含量と分子量の分布及び線形性を比べたものである。

【0129】

前記表1から分かるところのように、実施例1から4の重合体は、比較例1と2に比べて著しく向上した重合転換率及び触媒活性を示した。

【0130】

具体的に検討してみれば、実施例1から4の場合、比較例1と2に比べて1/6から1/3水準の少ない量のNd系化合物の主触媒を用いても、同一の重合温度で重合時間が1/3に短縮された。また、実施例1から4の場合、主触媒の量及び重合時間を減らしても、100%の重合転換率を示した。その反面、比較例1と2の場合、実施例1から4に比べて主触媒の量を3倍から6倍に増加させ、重合時間を3倍に増加させたにもかかわらず、約86%から88%の低い重合転換率を示した。

10

【0131】

また、実施例1から4の場合、比較例1と2に比べて触媒活性が15倍から35倍まで向上した。

【0132】

さらに、実施例1から4で製造した1,4-シスポリブタジエンの場合、比較例1及び2に比べて狭い分子量の分布を示した。具体的に、実施例1から4の1,4-シスポリブタジエンは、PDIが2.3から2.5の範囲で、分子量分布の範囲が2.5以下である反面、比較例1と2の重合体の場合、それぞれ3.24及び4.34で、実施例1から4に比べて著しく増加した分子量の分布を示した。

20

【0133】

また、前記表2は、DIBAHの含量及び重合温度を異にして、DIBAHの投入順に応じた重合転換率、触媒活性、そして製造された1,4-シスポリブタジエン内のシス-1,4結合の含量と分子量の分布及び線形性を比べたものである。

【0134】

具体的に、前記表2から分かるところのように、実施例5から7は触媒活性が非常に高いため、低温（30℃）でも短時間内に重合が容易に進められた。その反面、比較例3と4の場合、70℃で60分間重合を行っても重合転換率が100%に到達できなかった。

30

【0135】


また、実施例5から7で製造した1,4-シスポリブタジエンは-S/Rが1以上で、比較例3と4に比べて20%以上増加した値を示した。これから、実施例5から7の1,4-シスポリブタジエンは超高線形性を表し、その結果、タイヤに適用する場合、転がり抵抗を減少させて、燃費特性を向上させ得ることを予想することができる。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2015/012424**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C08F 4/619(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F 4/619; C08F 36/04; C08F 36/02; C08F 136/04; C08F 36/06; C08F 4/54; C08F 2/38; C07F 5/00  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: neodymium(Nd), lanthanum-based rare earth element, modified methylaluminoxane, conjugated diene, halogen, aliphatic hydrocarbon, solvent, catalyst		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2008-0063191 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 03 July 2008 See abstract; paragraphs [0016]-[0022], [0028]-[0030] and [0041]-[0064]; claims 1-5; and example 1.	1-13,15,16
A		14
A	JP 2000-034320 A (JSR CORP.) 02 February 2000 See paragraphs [0015]-[0026]; and claim 1.	1-16
A	JP 2013-194099 A (BRIDGESTONE CORP.) 30 September 2013 See paragraphs [0006]-[0017]; and claim 1.	1-16
A	KR 10-2012-0031186 A (SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN et al.) 30 March 2012 See abstract; paragraphs [0050]-[0073]; and claims 1 and 8.	1-16
A	KR 10-2001-0100205 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 14 November 2001 See abstract; pages 2 and 3; and claims 1-4.	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>07 MARCH 2016 (07.03.2016)</b>		Date of mailing of the international search report <b>07 MARCH 2016 (07.03.2016)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korea Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2015/012424**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0063191 A	03/07/2008	CN 101225134 A	23/07/2008
		CN 101225134 B	18/07/2012
		CN 102746542 A	24/10/2012
		CN 102746542 B	20/05/2015
		EP 1939221 A2	02/07/2008
		EP 1939221 A3	29/07/2009
		JP 2008-163338 A	17/07/2008
		JP 5288787 B2	11/09/2013
		KR 10-2015-0023578 A	05/03/2015
		US 2008-182954 A1	31/07/2008
		US 8017695 B2	13/09/2011
		JP 2000-034320 A	02/02/2000
EP 0957115 B1	03/12/2003		
JP 4110344 B2	02/07/2008		
US 6255416 B1	03/07/2001		
JP 2013-194099 A	30/09/2013	NONE	
KR 10-2012-0031186 A	30/03/2012	CN 102449002 A	09/05/2012
		CN 102449002 B	24/09/2014
		EP 2438095 A1	11/04/2012
		JP 2012-528906 A	15/11/2012
		JP 5623514 B2	12/11/2014
		US 2013-0274407 A1	17/10/2013
		WO 2010-139449 A1	09/12/2010
KR 10-2001-0100205 A	14/11/2001	AU 2000-76916 A1	24/09/2001
		EP 1134233 A1	19/09/2001
		EP 1134233 B1	01/08/2007
		JP 2001-261683 A	26/09/2001
		JP 3828340 B2	04/10/2006
		KR 10-0384813 B1	22/05/2003
		TW 224601 A	01/12/2004
		US 2002-0173606 A1	21/11/2002
		US 6482930 B1	19/11/2002
		US 6506865 B2	14/01/2003
		WO 01-68716 A2	20/09/2001
WO 01-68716 A3	22/08/2002		

국제조사보고서

국제출원번호  
**PCT/KR2015/012424**

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C08F 4/619(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 4/619; C08F 36/04; C08F 36/02; C08F 136/04; C08F 36/06; C08F 4/54; C08F 2/38; C07F 5/00		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 네오디뮴(Nd), 란탄 계열 희토류 원소, 변성 메틸알루미늄옥산, 공액 디엔, 할로젠, 지방족 탄화수소, 용매, 촉매		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2008-0063191 A (가부시카이가사 브리지스톤) 2008.07.03 요약; 단락 [0016]-[0022], [0028]-[0030] 및 [0041]-[0064]; 청구항 1-5; 및 실시예 1 참조.	1-13, 15, 16
A		14
A	JP 2000-034320 A (JSR CORP.) 2000.02.02 단락 [0015]-[0026]; 및 청구항 1 참조.	1-16
A	JP 2013-194099 A (BRIDGESTONE CORP.) 2013.09.30 단락 [0006]-[0017]; 및 청구항 1 참조.	1-16
A	KR 10-2012-0031186 A (소시에테 드 테크놀로지 미세런 등) 2012.03.30 요약; 단락 [0050]-[0073]; 및 청구항 1 및 8 참조.	1-16
A	KR 10-2001-0100205 A (금호석유화학 주식회사) 2001.11.14 요약; 페이지 2 및 3; 및 청구항 1-4 참조.	1-16
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 03월 07일 (07.03.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 03월 07일 (07.03.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405	

국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호  
PCT/KR2015/012424

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0063191 A	2008/07/03	CN 101225134 A CN 101225134 B CN 102746542 A CN 102746542 B EP 1939221 A2 EP 1939221 A3 JP 2008-163338 A JP 5288787 B2 KR 10-2015-0023578 A US 2008-182954 A1 US 8017695 B2	2008/07/23 2012/07/18 2012/10/24 2015/05/20 2008/07/02 2009/07/29 2008/07/17 2013/09/11 2015/03/05 2008/07/31 2011/09/13
JP 2000-034320 A	2000/02/02	EP 0957115 A1 EP 0957115 B1 JP 4110344 B2 US 6255416 B1	1999/11/17 2003/12/03 2008/07/02 2001/07/03
JP 2013-194099 A	2013/09/30	없음	
KR 10-2012-0031186 A	2012/03/30	CN 102449002 A CN 102449002 B EP 2438095 A1 JP 2012-528906 A JP 5623514 B2 US 2013-0274407 A1 WO 2010-139449 A1	2012/05/09 2014/09/24 2012/04/11 2012/11/15 2014/11/12 2013/10/17 2010/12/09
KR 10-2001-0100205 A	2001/11/14	AU 2000-76916 A1 EP 1134233 A1 EP 1134233 B1 JP 2001-261683 A JP 3828340 B2 KR 10-0384813 B1 TW 224601 A US 2002-0173606 A1 US 6482930 B1 US 6506865 B2 WO 01-68716 A2 WO 01-68716 A3	2001/09/24 2001/09/19 2007/08/01 2001/09/26 2006/10/04 2003/05/22 2004/12/01 2002/11/21 2002/11/19 2003/01/14 2001/09/20 2002/08/22

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72) 発明者 ヒョ・ジン・ペ  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 ジョン・ホン・アン  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 ヒ・ジュン・ジョン  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 キョン・ホワン・オ  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 ウ・ジン・チョ  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 スク・ヨン・カン  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

Fターム(参考) 4J015 DA04 DA05 DA37

4J128 AA01 AB00 AC49 BA01B BA02A BB01B BB02A BC16A BC25A BC26B

DB04 DB10 EA01 EB13 EC01 FA02 FA09 GA01 GA05 GA06

GA11