

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 29 年 12 月 14 日 (2017.12.14)

【公表番号】特表 2016-536447 (P2016-536447A)

【公表日】平成 28 年 11 月 24 日 (2016.11.24)

【年通号数】公開・登録公報 2016-065

【出願番号】特願 2016-551096 (P2016-551096)

【国際特許分類】

C 08 F 295/00 (2006.01)

C 08 F 4/70 (2006.01)

【F I】

C 08 F 295/00

C 08 F 4/70

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 11 月 6 日 (2017.11.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 (I) :

$P B_1 - P B_2$  (I)

(式中、

・  $P B_1$  は 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックに対応し、

・  $P B_2$  は 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックに対応する)

を有する、本質的に 1, 4 - トランス単位を含有しない、1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロック及び 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックから構成される立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 2】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンが以下の特徴：

・ 赤外分析にかけると (FT - IR)、前記 1, 4 - シス及び 1, 2 配列に典型的なバンドがそれぞれ  $737\text{ cm}^{-1}$  及び  $911\text{ cm}^{-1}$  に集まり、

・  $^{13}\text{C}$  - NMR 分析にかけると、前記 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックと前記 1, 2 構造を有するポリブタジエンブロックとの間の接合点に特徴的なシグナルが  $30.7\text{ ppm}$ 、 $25.5\text{ ppm}$  及び  $41.6\text{ ppm}$  にくる

を有する、請求項 1 に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 3】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

・ 前記 1, 4 - シス構造を有するブロックが、 $-100$  以下のガラス転移温度 ( $T_g$ )

、 $-2$  以下の融点 ( $T_m$ ) 及び  $-25$  以下の結晶化温度 ( $T_c$ ) を有し、

・ 前記 1, 2 シンジオタクチック構造を有するブロックが、 $-10$  以下のガラス転移温度 ( $T_g$ )、 $70$  以上の融点 ( $T_m$ ) 及び  $55$  以上の結晶化温度 ( $T_c$ ) を有する、請求項 1 又は 2 に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 4】

1.9 ~ 2.2 の  $M_w / M_n$  比 ( $M_w$  = 重量平均分子量、 $M_n$  = 数平均分子量) に対応する多分散指数 (PDI) を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の立体規則性ジプロ

ックポリブタジエン。

【請求項 5】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

前記 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックが、室温、静穏条件（すなわち、ストレスに供さない）では非晶質であり、前記 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロック中に存在するブタジエン単位の総モル量に対して 96 モル % 以上の 1, 4 - シス含有量を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 6】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

前記 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックが、15 % 以上のシンジオタクチック三連子含有量 [ ( r r ) % ] を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 7】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

1, 4 - シス / 1, 2 モル比が 15 : 85 ~ 80 : 20 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 8】

前記立体規則性ジブロックポリブタジエンが、100000 ~ 800000 g / モルの重量平均分子量 (  $M_w$  ) を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

【請求項 9】

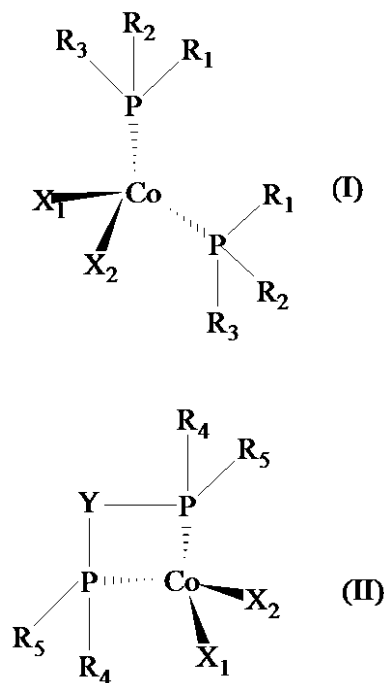
・ 1, 3 ブタジエンを、ヒンダ - ド脂肪族ホスフィン又は二座ホスフィンから選択される少なくとも 1 種のホスフィンリガンドを含む触媒系の存在下、完全又は部分立体特異性重合に供することで 1, 4 - シスリビング構造のポリブタジエンを得て、

・ 少なくとも 1 種の単座芳香族ホスフィン及び任意で 1, 3 - ブタジエンを添加し、前記立体特異性重合を継続することで 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロック及び 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックから構成される立体規則性ジブロックポリブタジエンを得ることを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエンを調製するための方法。

【請求項 10】

ヒンダ - ド脂肪族ホスフィン又は二座ホスフィンから選択される少なくとも 1 種のホスフィンリガンドとの前記コバルト錯体が、一般式 ( I ) 又は ( II ) :

## 【化 1】



(式中、

- ・ 同じ又は異なる  $R_1$  及び  $R_2$  は線状又は分岐  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、 $C_3 - C_{30}$  シクロアルキル基から選択され、
- ・  $R_3$  は線状又は分岐  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、 $C_3 - C_{30}$  シクロアルキル基から選択され、
- ・ 同じ又は異なる  $R_4$  及び  $R_5$  は線状又は分岐  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、 $C_3 - C_{30}$  シクロアルキル基、 $C_6 - C_{30}$  アリール基から選択され、
- ・  $Y$  は、二価の基 -  $(CH_2)_n -$  ( $n$  は 1 ~ 5 の整数である) 又は二価の基 -  $NR_6 -$  ( $R_6$  は水素原子又は線状若しくは分岐  $C_1 - C_{20}$  アルキル基を表す) 又は二価の基 -  $(CH_2)_m - R' - (CH_2)_m -$  ( $R'$  は任意で置換されるアリール基を表し、 $m$  は 0、1 又は 2 である) を表し、
- ・ 同じ又は異なる  $X_1$  及び  $X_2$  はハロゲン原子を表し、あるいは線状又は分岐  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、 $-OCOR_7$  基又は  $-OR_7$  基 ( $R_7$  は線状又は分岐  $C_1 - C_{20}$  アルキル基から選択される) から選択される) を有するコバルト錯体から選択される、請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記触媒系が、炭素とは異なる元素  $M'$  の有機化合物から選択される少なくとも 1 種の共触媒を含み、前記元素  $M'$  が元素周期表の 2、12、13 又は 14 族に属する元素から選択される、請求項 9 又は 10 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記共触媒が、一般式 (III) :



(式中、 $X'$  はハロゲン原子を表し、 $R_8$  は線状又は分岐  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選択され、これらの基は任意で 1 つ以上のケイ素又はゲルマニウム原子で置換され、 $n$  は 0 ~ 2 の整数である) を有するアルミニウムアルキルから選択される、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

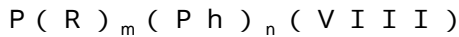
前記共触媒が、元素周期表の 13 又は 14 族に属する炭素とは異なる元素  $M'$  の有機酸素添加化合物から選択される、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記共触媒が、請求項 10 にしたがって、ヒンダ - ド脂肪族ホスフィン又は二座ホスフィンから選択される少なくとも 1 種のホスフィンリガンドとのコバルト錯体と反応可能であり、一価又は多価アニオンを抽出して一方では少なくとも 1 種の中性化合物を、他方ではリガンドが配位した金属 (Co) を含有するカチオン及び金属 M' を含有する、負電荷が多中心構造上で非局在化する非配位有機アニオンから成るイオン化合物を生成する、炭素とは異なる元素 M' の有機金属化合物又は有機金属化合物の混合物から選択される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

前記単座芳香族ホスフィンが、一般式 (VII) :



(式中、

- ・ R は任意で置換される線状又は分岐  $C_1 - C_{16}$  アルキル基、任意で置換される  $C_3 - C_{16}$  シクロアルキル基、任意で置換されるアリル基、任意で置換されるフェニルから選択され、
- ・ Ph は任意で置換されるフェニルであり、
- ・ 互いに異なる m 及び n は 1 又は 2 であり、 $m + n = 3$  である)

を有する芳香族ホスフィンから選択される、請求項 9 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記方法が、

飽和脂肪族炭化水素；飽和シクロ脂肪族炭化水素；モノ - オレフィン；芳香族炭化水素；ハロゲン化炭化水素から選択される不活性な有機溶媒の存在下で行われる、請求項 9 ~ 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

前記不活性有機溶媒中で重合する 1, 3 - ブタジエンの濃度が、1, 3 - ブタジエンと不活性有機溶媒との混合物の総質量に対して 5 ~ 50 質量%である、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記方法が、

- 70 ~ + 120 °C の温度で行われる、請求項 9 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0216

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0216】

【表 1 - 1】

表 1. ヒンダード脂肪族ホスフィン又は二座ホスフィンから選択される少なくとも 1 種のホスフィンリガンド及び芳香族ホスフィンとのコバルト錯体を含む触媒系での 1, 3 - ブタジエンの重合

実施例	温度 (°C)	時間 (分)	収率 (g)	変換率 (%)	1,4-cis/1,2 (モル比)	( $\eta$ ) <sup>(b)</sup> (%)	T <sub>m</sub> <sup>(c)</sup> (°C)	T <sub>c</sub> <sup>(d)</sup> (°C)	T <sub>g</sub> <sup>(e)</sup> (°C)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
6 (MM46)	20	40	1.04	74	96.8 <sup>(a)</sup>	-	-11.1	-33.5	-108.0	220000	1.9
7 (MM48)	20	105	1.4	100	35.9/64.1	72.7	-12.8 <sup>(cs)</sup> 121.9 <sup>(ch)</sup>	-42.4 <sup>(ds)</sup> 93.2 <sup>(dh)</sup>	-107 <sup>(es)</sup> -15.8 <sup>(eh)</sup>	187000	2.1
8 (MM49)	20	105	1.4	100	54.5/45.5	69.2	-14.9 <sup>(cs)</sup> 116.1 <sup>(ch)</sup>	-47.6 <sup>(ds)</sup> 90.1 <sup>(dh)</sup>	-107.5 <sup>(es)</sup> -20.2 <sup>(eh)</sup>	125000	2.3
9 (MM47)	20	105	1.4	100	68/32	68.5	-16.5 <sup>(cs)</sup> 112.5 <sup>(ch)</sup>	-56.5 <sup>(ds)</sup> 86.3 <sup>(dh)</sup>	-106.8 <sup>(es)</sup> -19.8 <sup>(eh)</sup>	130500	2.4
10 (MM53)	20	40	1.035	73.9	96.9 <sup>(a)</sup>	-	-14.7	-38.4	-109	300500	2.2
11 (MM54)	20	105	1.4	100	39.4/60.6	70.9	-13.1 <sup>(cs)</sup> 113.8 <sup>(ch)</sup>	-45.8 <sup>(ds)</sup> 99.8 <sup>(dh)</sup>	-108.0 <sup>(es)</sup> -17.8 <sup>(eh)</sup>	226800	2.3
12 (G1173)	20	55	1.4	100	48/52	68.5	-10.7 <sup>(cs)</sup> 107.0 <sup>(ch)</sup>	-50.0 <sup>(ds)</sup> 77.1 <sup>(dh)</sup>	-108.2 <sup>(es)</sup> -19.6 <sup>(eh)</sup>	230000	2.2
13 (MM64)	20	385	1.4	100	45.4/54.6	17.9	-14.1 <sup>(cs)</sup> n.d. <sup>(ch)</sup>	-37.2 <sup>(ds)</sup> n.d. <sup>(dh)</sup>	-107.6 <sup>(es)</sup> -23.9 <sup>(eh)</sup>	215500	2.3
14 (MM50)	20	180	1.4	100	97.1	-	-10.6	-29.9	-110	170000	1.9
15 (MM60)	20	15	1.4	100	26.7/73.3	74.7	-11.8 <sup>(cs)</sup> 126.5 <sup>(ch)</sup>	-32.1 <sup>(ds)</sup> 110.4 <sup>(dh)</sup>	-106.8 <sup>(es)</sup> -16.8 <sup>(eh)</sup>	157000	2.1

【表 1 - 2】

16 (G1174)	20	50	1.4	100	58.7/41.3	72.9	-12.7 <sup>(es)</sup> 118.4 <sup>(ch)</sup>	-35.3 <sup>(ds)</sup> 103.5 <sup>(dh)</sup>	-107.0 <sup>(es)</sup> -15.4 <sup>(eh)</sup>	152000	2.0
17 (MM65)	20	252	1.4	100	28.4/71.6	18.7	-12.5 <sup>(es)</sup> n.d. <sup>(eh)</sup>	-34.8 <sup>(ds)</sup> n.d. <sup>(eh)</sup>	n.d. <sup>(es)</sup> n.d. <sup>(eh)</sup>	165000	2.0
18 (MM66)	20	252	1.4	100	75/25	20.3	-13.0 <sup>(es)</sup> n.d. <sup>(eh)</sup>	-37.0 <sup>(ds)</sup> n.d. <sup>(eh)</sup>	-108.9 <sup>(es)</sup> -23.9 <sup>(eh)</sup>	160000	1.9
19 (G1168)	20	200	1.4	100	97	-	-8.2	-32.8	-109.5	145700	2.2
20 (MM59)	20	15	1.4	100	31.4/68.6	73.9	-9.4 <sup>(es)</sup> 122.1 <sup>(eh)</sup>	-32.6 <sup>(ds)</sup> 105.3 <sup>(dh)</sup>	-107.9 <sup>(es)</sup> -16.4 <sup>(eh)</sup>	139500	2.1
21 (MM57)	20	105	1.4	100	62.5/37.5	71.8	-12.6 <sup>(es)</sup> 115.9 <sup>(eh)</sup>	-41.2 <sup>(ds)</sup> 99.8 <sup>(dh)</sup>	-108.5 <sup>(es)</sup> -18.6 <sup>(eh)</sup>	137000	2.0
22 (MM58)	20	105	1.4	100	85.1/14.9	70.3	-14.8 <sup>(es)</sup> 112.0 <sup>(eh)</sup>	-49.3 <sup>(ds)</sup> 86.0 <sup>(dh)</sup>	-109.0 <sup>(es)</sup> -19.3 <sup>(eh)</sup>	150000	2.1
23 (MM68)	20	150	1.4	100	33.9/66.1	20.1	-10.6 <sup>(es)</sup> n.d. <sup>(eh)</sup>	-31.5 <sup>(ds)</sup> n.d. <sup>(eh)</sup>	-108.4 <sup>(es)</sup> -22.7 <sup>(eh)</sup>	160000	2.2
24 (MM69)	20	150	1.4	100	84/16	19.5	-10.3 <sup>(es)</sup> n.d. <sup>(eh)</sup>	-30.8 <sup>(ds)</sup> n.d. <sup>(eh)</sup>	-108.7 <sup>(es)</sup> -23.3 <sup>(eh)</sup>	165000	2.0
25 (MM67)	20	120	0.765	54.6	97.2	-	-8.8	-28.7	-111.0	350000	1.8
26 (MM70)	20	150	1.4	100	35.9/64.1	76.4	-9.5 <sup>(es)</sup> 130.8 <sup>(eh)</sup>	-29.8 <sup>(ds)</sup> 114.6 <sup>(dh)</sup>	-110.2 <sup>(es)</sup> -14.1 <sup>(eh)</sup>	330000	1.9
27 (MM71)	20	150	1.4	100	55.5/44.5	75.7	-9.4 <sup>(es)</sup> 129.3 <sup>(eh)</sup>	-29.5 <sup>(ds)</sup> 114.1 <sup>(dh)</sup>	-110.8 <sup>(es)</sup> -14.8 <sup>(eh)</sup>	328000	2.1

- (a) : % 1, 4 - シス ;  
 (b) :  $^{13}\text{C}$  - NMR 分析で求められた 1, 2 シンジオタクチック構造のポリブタジエンブロックにおけるシンジオタクチック三連子含有量 [ ( r r ) % ]  
 (c) : 融点 ;  
 (d) : 結晶化温度 ;  
 (e) : ガラス転移温度 ;  
 (cs) : 1, 4 - シス構造を有するブロックの融点 ;  
 (ch) : 1, 2 シンジオタクチック構造を有するブロックの融点 ;  
 (ds) : 1, 4 - シス構造を有するブロックの結晶化温度 ;  
 (dh) : 1, 2 シンジオタクチック構造を有するブロックの結晶化温度 ;  
 (es) : 1, 4 - シス構造を有するブロックのガラス転移温度 ;  
 (eh) : 1, 2 シンジオタクチック構造を有するブロックのガラス転移温度 ;  
 n . d . : 測定せず

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

[ 1 ] 以下の式 ( I ) :

$P B_1 - P B_2$  ( I )

( 式中、

- ・  $P B_1$  は 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックに対応し、
  - ・  $P B_2$  は 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックに対応する )
- を有する、本質的に 1, 4 - トランス単位を含有しない、1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロック及び 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックから構成される立体規則性ジブロックポリブタジエン。

[ 2 ] 前記立体規則性ジブロックポリブタジエンが以下の特徴 :

- ・ 赤外分析にかけると ( F T - I R )、前記 1, 4 - シス及び 1, 2 配列に典型的なバンドがそれぞれ  $737\text{ cm}^{-1}$  及び  $911\text{ cm}^{-1}$  に集まり、
  - ・  $^{13}\text{C}$  - NMR 分析にかけると、前記 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックと前記 1, 2 構造を有するポリブタジエンブロックとの間の接合点に特徴的なシグナルが  $30.7\text{ ppm}$ 、 $25.5\text{ ppm}$  及び  $41.6\text{ ppm}$  にくる
- を有する、前記 [ 1 ] に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

[ 3 ] 前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

- ・ 前記 1, 4 - シス構造を有するブロックが、 $-100$  以下、好ましくは  $-104 \sim -113$  のガラス転移温度 (  $T_g$  )、 $-2$  以下、好ましくは  $-5 \sim -20$  の融点 (  $T_m$  ) 及び  $-25$  以下、好ましくは  $-30 \sim -54$  の結晶化温度 (  $T_c$  ) を有し、
- ・ 前記 1, 2 シンジオタクチック構造を有するブロックが、 $-10$  以下、好ましくは  $-14 \sim -24$  のガラス転移温度 (  $T_g$  )、 $70$  以上、好ましくは  $95 \sim 140$  の融点 (  $T_m$  ) 及び  $55$  以上、好ましくは  $60 \sim 130$  の結晶化温度 (  $T_c$  ) を有する、前記 [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

[ 4 ]  $1.9 \sim 2.2$  の  $M_w / M_n$  比 (  $M_w$  = 重量平均分子量、 $M_n$  = 数平均分子量 ) に対応する多分散指数 ( PDI ) を有する、前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

[ 5 ] 前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

前記 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロックが、室温、静穏条件 ( すなわち、ストレスに供さない ) では非晶質であり、前記 1, 4 - シス構造を有するポリブタジエンブロック中に存在するブタジエン単位の総モル量に対して  $96\text{ mol}\%$  以上、好ましくは  $97 \sim 99\text{ mol}\%$  の 1, 4 - シス含有量を有する、前記 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

[ 6 ] 前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

前記 1, 2 シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックが、 $15\%$  以上、好ましくは  $60 \sim 80\%$  のシンジオタクチック三連子含有量 [ ( r r ) % ] を有する、前

記〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

〔７〕前記立体規則性ジブロックポリブタジエンにおいて、

１，４－シス／１，２モル比が１５：８５～８０：２０、好ましくは２５：７５～７０：３０である、前記〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

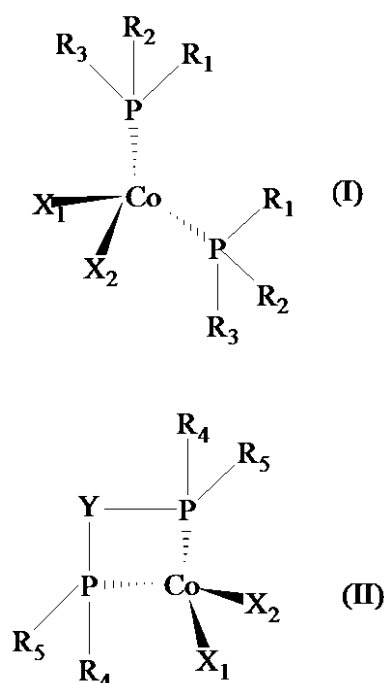
〔８〕前記立体規則性ジブロックポリブタジエンが、１０００００～８０００００ｇ／モル、好ましくは１２００００～６０００００ｇ／モルの重量平均分子量（ $M_w$ ）を有する、前記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエン。

〔９〕・１，３ブタジエンを、ヒンダ－ド脂肪族ホスフィン又は二座ホスフィンから選択される少なくとも１種のホスフィンリガンドを含む触媒系の存在下、完全又は部分立体特異性重合に供することで１，４－シスリビング構造のポリブタジエンを得て、

・少なくとも１種の単座芳香族ホスフィン及び任意で１，３－ブタジエンを添加し、前記立体特異性重合を継続することで１，４－シス構造を有するポリブタジエンブロック及び１，２シンジオタクチック構造を有するポリブタジエンブロックから構成される立体規則性ジブロックポリブタジエンを得ることを含む、前記〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の立体規則性ジブロックポリブタジエンを調製するための方法。

〔１０〕ヒンダ－ド脂肪族ホスフィン又は二座ホスフィンから選択される少なくとも１種のホスフィンリガンドとの前記コバルト錯体が、一般式（Ⅰ）又は（Ⅱ）：

【化１】



（式中、

・同じ又は異なる  $R_1$  及び  $R_2$  は線状又は分岐  $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは  $C_1 - C_{15}$  アルキル基、 $C_3 - C_{30}$ 、好ましくは  $C_4 - C_{15}$  シクロアルキル基から選択され、より好ましくはイソ－プロピル、tert－ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルから選択され、

・ $R_3$  は線状又は分岐  $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは  $C_1 - C_{15}$  アルキル基、 $C_3 - C_{30}$ 、好ましくは  $C_4 - C_{15}$  シクロアルキル基から選択され、より好ましくはメチル、エチル、n－プロピル、イソ－プロピル、tert－ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルから選択され、

・同じ又は異なる  $R_4$  及び  $R_5$  は線状又は分岐  $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは  $C_1 - C_{15}$  アルキル基、 $C_3 - C_{30}$ 、好ましくは  $C_4 - C_{15}$  シクロアルキル基、 $C_6 - C_{30}$ 、好ましくは  $C_6 - C_{15}$  アリ－ル基から選択され、より好ましくはメチル、エチル、n－プロピル、イソ－プロピル



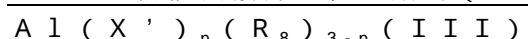
ル、tert-ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニルから選択され、  
 ・Yは、二価の基 - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - (nは1～5の整数である)又は二価の基 - NR<sub>6</sub> - (R<sub>6</sub>は水素原子又は線状若しくは分岐C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>、好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>15</sub>アルキル基を表し、より好ましくは水素原子である)又は二価の基 - (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - R' - (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - (R'は任意で置換されるアリール基、好ましくは任意で置換されるフェニル基を表し、mは0、1又は2である)を表し、

・同じ又は異なるX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>はハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨード、好ましくは塩素を表し、あるいは線状又は分岐C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>、好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>15</sub>アルキル基、好ましくはメチル、エチル、-OCOR<sub>7</sub>基又は-OR<sub>7</sub>基(R<sub>7</sub>は線状又は分岐C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>、好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>15</sub>アルキル基、好ましくはメチル、エチルから選択される)から選択される)

を有するコバルト錯体から選択される、前記〔9〕に記載の方法。

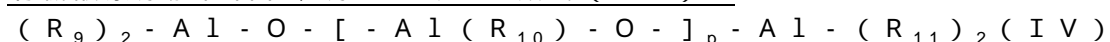
〔11〕前記触媒系が、炭素とは異なる元素M'の有機化合物から選択される少なくとも1種の共触媒を含み、前記元素M'が元素周期表の2、12、13又は14族に属する元素、例えばホウ素、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、スズ、より一層好ましくはアルミニウム、ホウ素から選択される、前記〔9〕又は〔10〕に記載の方法。

〔12〕前記共触媒が、一般式(III)：



(式中、X'はハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨード、フッ素を表し、R<sub>8</sub>は線状又は分岐C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選択され、これらの基は任意で1つ以上のケイ素又はゲルマニウム原子で置換され、nは0～2の整数である)を有するアルミニウムアルキルから選択される、前記〔11〕に記載の方法。

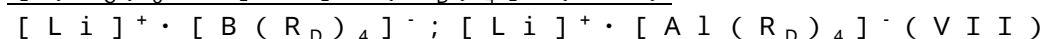
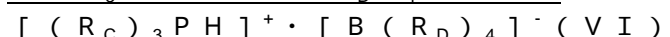
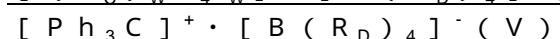
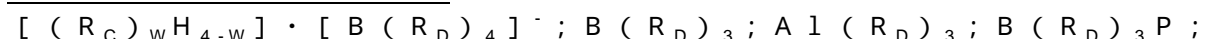
〔13〕前記共触媒が、元素周期表の13又は14族に属する炭素とは異なる元素M'の有機酸素添加化合物、好ましくは一般式(IV)：



(式中、同じ又は異なるR<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨード、フッ素を表し、あるいは線状又は分岐C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選択され、これらの基は任意で1つ以上のケイ素又はゲルマニウム原子により置換され、pは0～1000の整数である)

を有するアルミノキサンから選択される、前記〔11〕に記載の方法。

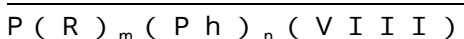
〔14〕前記共触媒が、前記〔10〕にしたがって、ヒンダード脂肪族ホスフィン又は二座ホスフィンから選択される少なくとも1種のホスフィンリガンドとのコバルト錯体と反応可能であり、一価又は多価アニオンを抽出して一方では少なくとも1種の中性化合物を、他方ではリガンドが配位した金属(Co)を含有するカチオン及び金属M'を含有する、負電荷が多中心構造上で非局在化する非配位有機アニオンから成るイオン化合物を生成する、炭素とは異なる元素M'の有機金属化合物又は有機金属化合物の混合物、好ましくはアルミニウム及び特にはホウ素の有機化合物から選択され、例えば、以下の一般式(V)、(VI)又は(VII)：



(式中、wは0～3の整数であり、各基R<sub>C</sub>は独立して1～10個の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基を表し、各基R<sub>D</sub>は独立して6～20個の炭素原子を有する部分的に又は完全に、好ましくは完全にフッ素化されたアリール基を表し、Pは任意で置換されるピロルラジカルを表す)

で表されるものである、前記〔11〕に記載の方法。

〔15〕前記単座芳香族ホスフィンが、一般式(VIII)：



(式中、

・ R は任意で置換される線状又は分岐  $C_1 - C_{16}$ 、好ましくは  $C_1 - C_8$  アルキル基、 $C_3 - C_{16}$ 、好ましくは  $C_3 - C_8$  シクロアルキル基、任意で置換されるアリル基、任意で置換されるフェニルから選択され、

・ Ph は任意で置換されるフェニルであり、

・ 互いに異なる m 及び n は 1 又は 2 であり、 $m + n = 3$  である )

を有する芳香族ホスフィンから選択される、前記〔 9 〕～〔 14 〕のいずれか一項に記載の方法。

〔 16 〕前記方法が、

ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン又はこれらの混合物等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン又はこれらの混合物等の飽和シクロ脂肪族炭化水素；1 - ブテン、2 - ブテン又はこれらの混合物等のモノ - オレフィン；ベンゼン、トルエン、キシレン又はこれらの混合物等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、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、ブromoベンゼン、クロロトルエン又はこれらの混合物等のハロゲン化炭化水素から選択される不活性な有機溶媒の存在下で行われる、前記〔 9 〕～〔 15 〕のいずれかに記載の方法。

〔 17 〕前記不活性有機溶媒中で重合する 1, 3 - ブタジエンの濃度が、1, 3 - ブタジエンと不活性有機溶媒との混合物の総質量に対して 5 ~ 50 質量%、好ましくは 10 ~ 20 質量%である、前記〔 16 〕に記載の方法。

〔 18 〕前記方法が、

- 70 ~ + 120 、好ましくは - 20 ~ + 100 の温度で行われる、前記〔 9 〕～〔 17 〕のいずれか一項に記載の方法。