

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 1 月 14 日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/006665 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/606 (2006.01) C08F 4/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069801
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 9 日(09.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-140986 2014 年 7 月 9 日(09.07.2014) JP
特願 2014-158373 2014 年 8 月 4 日(04.08.2014) JP
特願 2014-174790 2014 年 8 月 29 日(29.08.2014) JP
特願 2014-174797 2014 年 8 月 29 日(29.08.2014) JP
特願 2014-174805 2014 年 8 月 29 日(29.08.2014) JP
特願 2014-174813 2014 年 8 月 29 日(29.08.2014) JP
特願 2014-174820 2014 年 8 月 29 日(29.08.2014) JP
特願 2014-181053 2014 年 9 月 5 日(05.09.2014) JP
特願 2014-181067 2014 年 9 月 5 日(05.09.2014) JP
特願 2014-181082 2014 年 9 月 5 日(05.09.2014) JP
特願 2014-183420 2014 年 9 月 9 日(09.09.2014) JP
特願 2014-183428 2014 年 9 月 9 日(09.09.2014) JP
特願 2014-183435 2014 年 9 月 9 日(09.09.2014) JP
特願 2014-185299 2014 年 9 月 11 日(11.09.2014) JP
特願 2014-185319 2014 年 9 月 11 日(11.09.2014) JP
特願 2014-185332 2014 年 9 月 11 日(11.09.2014) JP
特願 2014-185348 2014 年 9 月 11 日(11.09.2014) JP
特願 2014-185357 2014 年 9 月 11 日(11.09.2014) JP
特願 2014-185454 2014 年 9 月 11 日(11.09.2014) JP
特願 2014-185694 2014 年 9 月 11 日(11.09.2014) JP
特願 2014-185976 2014 年 9 月 12 日(12.09.2014) JP
特願 2014-249758 2014 年 12 月 10 日(10.12.2014) JP
特願 2015-005470 2015 年 1 月 15 日(15.01.2015) JP
- (71) 出願人: 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 斯波 晃司(SHIBA, Koji); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 山田 雄太(YAMADA, Yuta); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 深澤 駿(FUKAZAWA, Suguru); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 岡本 尚美(OKAMOTO, Naomi); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiko et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 2 丁目 1 3 番 1 1 号 サンアイ茅場町ビル 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KR, 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, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CATALYST FOR CONJUGATED DIENE POLYMERIZATION, CONJUGATED DIENE POLYMER, MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER, POLYBUTADIENE, AND COMPOSITIONS COMPRISING FOREGOING

(54) 発明の名称: 共役ジエン重合用触媒、共役ジエン重合体、変性共役ジエン重合体、及びポリブタジエン、並びに、それらを含む組成物

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for conjugated diene polymerization, characterized in comprising: metal compound (A) containing terbium, lanthanum, dysprosium, praseodymium, holmium, erbium, thulium, or gadolinium; ionic compound (B) formed from noncoordinating anions and cations; and organic metal compound (C) of elements selected from groups 2, 12 and 13 of the Periodic Table. The present invention also relates to: a method for producing a conjugated diene polymer and a modified conjugated diene polymer using the catalyst; a conjugate diene polymer; and a modified conjugated diene polymer.

(57) 要約: 本発明は、テルビウム、ランタン、ジスプロシウム、プラセオジウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、またはガドリニウムを含む金属化合物 (A) と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物 (B) と、周期律表第 2 族、12 族及び 13 族から選ばれる元素の有機金属化合物 (C) と、を含むことを特徴とする共役ジエン重合用触媒、それを用いた共役ジエン重合体及び変性共役ジエン重合体の製造方法、共役ジエン重合体、変性共役ジエン重合体に関する。



WO 2016/006665 A1

明 細 書

発明の名称：

共役ジエン重合用触媒、共役ジエン重合体、変性共役ジエン重合体、及びポリブタジエン、並びに、それらを含む組成物

技術分野

[0001] 本発明は、共役ジエン重合用触媒、それを用いた共役ジエン重合体及び変性共役ジエン重合体の製造方法、共役ジエン重合体、変性共役ジエン重合体、共役ジエン重合体組成物、変性共役ジエン重合体組成物等に関するものである。また、本発明は、この重合用触媒を用いた、シスー1，4構造の割合の高いポリブタジエン（BR）を、主にシンジオタクチックー1，2構造からなる結晶性ポリブタジエンにより補強したポリブタジエン（VCR）の製造方法、ポリブタジエン、及びポリブタジエン組成物にも関する。

背景技術

[0002] 1，3－ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンの重合用触媒に関しては、従来数多くの提案がなされており、その幾つかは工業化されている。例えば、高シスー1，4構造の共役ジエン重合体の製造方法としては、チタン、コバルト、ニッケル、ネオジム等の化合物と有機アルミニウムの組合せがよく用いられる。

[0003] また、周期律表第3族元素を触媒とする共役ジエンの重合は公知であり、これまでに様々な重合方法が提案されている。例えば、特許文献1には、希土類金属の塩、周期律表第Ⅰ～Ⅲ族元素の有機金属化合物、含フッ素有機ホウ素化合物からなる触媒系が開示されている。特許文献2には、周期律表第ⅢB族金属の化合物、非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、周期律表第Ⅰ～Ⅲ族元素の有機金属化合物からなる重合触媒が開示されている。特許文献3には、嵩高い配位子を有する原子番号57～71の金属の化合物、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物、周期律表第2族、12族、13族から選ばれる元素の有機金属化合物、から

得られる触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させる共役ジエン重合体の製造方法が開示されている。しかしながら、特許文献1～3に記載の触媒として実施例で効果が示されているのは、主にネオジム系である。特許文献4にも、原子番号が57～71または92の金属のうち、少なくとも1種の希土類金属（具体的には、ネオジム）の化合物を担体に担持した共役ジエンの（共）重合用担体担持固体触媒が開示されている。

[0004] 非特許文献1には、触媒として $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} : \text{La} \sim \text{Lu}$)、助触媒に $\text{Et}_3\text{Al} / \text{Et}_2\text{AlCl}$ を用いてBD（ブタジエン）等のジエンモノマーを重合した結果が記載されており、BDの重合ではPrでほぼ定量的にポリマーが得られたことが示されている。非特許文献2には、 LnCl_3 ($\text{Ln} : \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Gd}$) $\cdot 2\text{THF} - \text{AlEt}_3$ 触媒系を用いてブタジエンを重合した結果と、イソプレンを重合した結果が記載されており、反応性は $\text{Nd} > \text{Pr} > \text{Gd}$ であったことが示されている。

[0005] また、従来、ポリブタジエンゴム（BR）、あるいはスチレンーブタジエンゴム（SBR）を主成分とし、他に天然ゴムなどを配合したゴム組成物は、その特徴を生かし、主としてタイヤ用の材料（自動車タイヤ用ゴム）、クローラ式走行装置のクローラ、工業用ゴムベルトなどとして工業的に生産され、使用されている（特許文献5～7）。これらの用途において、低発熱性や低燃費性等の特性を求められることがある。

[0006] タイヤ用の材料としては、近年、自動車の低燃費化の要求と雪上及び氷上における走行安全性の要求が高まり、転がり抵抗が小さく（すなわち、 $\tan \delta$ が小さく）、かつ雪上及び氷上における路面グリップ（すなわち、ウェットスキッド抵抗）の大きなゴム材料の開発も望まれている。

[0007] ところが、ポリブタジエンゴム（BR）のように転がり抵抗が小さいゴムはウェットスキッド抵抗が低い傾向があり、一方、スチレンーブタジエンゴム（SBR）には、ウェットスキッド抵抗は大きい、転がり抵抗も大きいという問題がある。上記のような課題を解決する方法として、変性ゴムの技術開発が数多くなされてきた。その中で特に、リチウム系触媒の存在下で、

低シスジエン系ゴムを変性剤（例えば、シリカやカーボンブラック等のタイヤ用ゴム組成物用の充填剤と相互作用する官能基を含む変性剤）によって化学変性させる方法が数多く提案されている。

[0008] 高シスジエン系ゴムを変性させた例として、特許文献 8 には、シクロペンタジエニル骨格を有するチタン化合物を触媒として、シス-1, 4-ポリブタジエンを製造したのち、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンと反応させて変性する方法が開示されているが、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）が 1.5 未満と極めて小さいため、加工性に問題がある。

[0009] 特許文献 9～11 には、活性なアルカリ金属末端を有するジエン系ゴムを、ニトロアミノ化合物、ニトロ化合物、ニトロアルキル化合物などと反応させることにより、反撥弾性に優れ、低温硬度が低いゴムが得られる旨が記載されている。特許文献 12 及び 13 には、低シスBR及びSBRをアルコキシシラン化合物で変性する方法が記載されている。

[0010] しかしながら、低シスBRは耐摩耗性が不十分であり、変性によってもこの問題点は解決されない。また、SBRでは反撥弾性が低く、変性後もこの欠点の十分な解決には至らない。

[0011] 特許文献 14 及び 15 には、ネオジム触媒により得られた高シスBRをアルコキシシラン化合物で変性させた例が記載されている。しかしながら、特許文献 14 に記載の変性共役ジエン重合体の製造プロセスは、触媒熟成や中間重合体の合成を伴い、操作が煩雑である。また、特許文献 15 に記載の変性重合体は、そのムーニー粘度が著しく上昇していることから、ゲル化が懸念される。

[0012] 特許文献 16～18 には、周期律表の原子番号 57 から 71 にあたる希土類元素含有化合物を触媒として、シス-1, 4-ポリブタジエンを製造したのち、アミン系化合物、イミド系化合物、キノン系化合物、チアゾール系化合物、スルフェンアミド系化合物などを反応させて変性する方法が開示されているが、1, 3-ブタジエンを重合させる方法の具体的な例示（実施例）

は、ネオジウム含有触媒を用いた方法に限られている。

[0013] また、重合触媒の種類によって種々のミクロ構造を有するポリブタジエンが得られることが知られており、コバルト化合物、あるいはニッケル化合物と有機アルミニウム化合物を用いて合成したポリブタジエンはシス体割合が高く（ハイシスBR）、タイヤ用の材料として好適に使用される。このハイシスBRのもつ特徴を生かし、より高機能な特徴を持ったBRとして、ハイシスBR中にシンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン（SPB）を分散させたビニル・シスーポリブタジエン（VCR）が知られている。VCRは、従来のシスー1, 4-ポリブタジエンゴムに比べて製品の高硬度化、高弾性率化や加工性の改良を容易にする材料として知られている。

[0014] 上記VCRの製造方法として、例えば、特許文献19及び20には、コバルト触媒を用いたSPB含有のハイシスBR複合体（VCR）の製造法が開示されている。特許文献21には、ニッケル触媒を用いたSPB含有のハイシスBR複合体（VCR）の製造法が開示されている。特許文献22及び23などにも、同様なVCRの製造方法が開示されている。

[0015] また、特許文献24には、n-ブタン、シスー2-ブテン、トランスー2-ブテン及び1-ブテンなどのC₄留分を主成分とする不活性有機溶媒中において、シスー1, 4重合触媒として、可溶性コバルト化合物を用いて、VCRを製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：特開平7-268013号公報

特許文献2：特開平11-80222号公報

特許文献3：特開2007-161921号公報

特許文献4：特開平6-228221号公報

特許文献5：特開2007-230266号公報

特許文献6：特開2012-180475号公報

特許文献7：特開2004-346220号公報

特許文献8：特開2000-86719号公報

特許文献9：特公平6-53766号公報

特許文献10：特公平6-57769号公報

特許文献11：特公平6-78450号公報

特許文献12：特開2010-209256号公報

特許文献13：特開2013-129693号公報

特許文献14：特開2007-308653号公報

特許文献15：特開2005-8870号公報

特許文献16：特開2001-139633号公報

特許文献17：特開2001-139634号公報

特許文献18：特開2002-30110号公報

特許文献19：特公昭49-17666号公報

特許文献20：特公昭49-17667号公報

特許文献21：特公昭63-1324号公報

特許文献22：特公平2-62123号公報

特許文献23：特公平4-48815号公報

特許文献24：特開2000-44633号公報

非特許文献

[0017] 非特許文献1：Polymer Preprints, Japan, Vol.38, No.2, p.170 (1989)

非特許文献2：Macromolecules, Vol.15, No.2, p.230-233(1982)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、シス-1, 4構造含有率が高い共役ジエン重合体を高活性で製造することができる共役ジエン重合用触媒、及びそれを用いた共役ジエン重合体の製造方法、変性共役ジエン重合体の製造方法、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン（SPB）を含むシス-1, 4-ポリブタジエン（ビニル・シス-ポリブタジエン，VCR）の製造方法を提供することを目的とする。

[0019] 本発明は、さらに、シスー 1, 4 構造含有率が高い共役ジエン重合体、及び変性共役ジエン重合体を提供すること、また、シスー 1, 4 構造含有率が高い共役ジエン重合体または変性共役ジエン重合体を含む共役ジエン重合体組成物または変性共役ジエン重合体組成物、タイヤ等で求められる低燃費性等の効果を奏する共役ジエン重合体組成物または変性共役ジエン重合体組成物を提供することも目的とする。

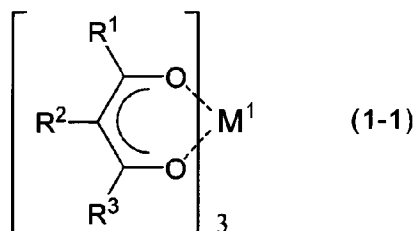
[0020] 本発明は、さらに、シスー 1, 4 構造含有率が高いポリブタジエン（ハイシス BR）中にシンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエン（SPB）を含むビニル・シスーポリブタジエン（VCR）、及びそれを含むポリブタジエン組成物、耐疲労性及び耐摩耗性に優れたポリブタジエン組成物を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明は、以下の事項に関する。

1. テルビウム、ランタン、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、またはツリウムを含む金属化合物（A1）と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物（B）と、周期律表第 2 族、12 族及び 13 族から選ばれる元素の有機金属化合物（C）と、を含むことを特徴とする共役ジエン重合用触媒。
2. 前記金属化合物（A1）が、下記一般式（1-1）で表される非メタロセン型金属化合物であることを特徴とする前記項 1 に記載の共役ジエン重合用触媒。

[0022] [化1]



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、または炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、 M^1 はテルビウム原子(Tb)、ランタン原子(La)、ジスプロシウム原子(Dy)、ホルミウム原子(Ho)、エルビウム原子(Er)又はツリウム原子(Tm)を表す。)

[0023] 3. 前記有機金属化合物(C)が有機アルミニウムであることを特徴とする前記項1又は2に記載の共役ジエン重合用触媒。

4. 前記イオン性化合物(B)が含ホウ素化合物であることを特徴とする前記項1～3のいずれかに記載の共役ジエン重合用触媒。

[0024] 5. 前記項1～4のいずれかに記載の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。

6. 分子量調節剤として(1)水素、(2)水素化金属化合物、及び(3)水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物を用いて、前記共役ジエン化合物を重合させたことを特徴とする前記項5に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

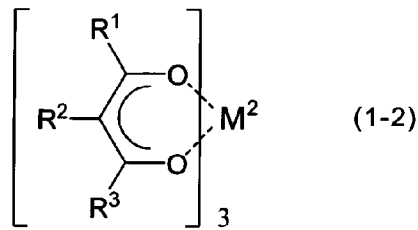
7. 前記共役ジエン化合物が、1,3-ブタジエンであることを特徴とする前記項5又は6に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

[0025] 8. 前記項5～7のいずれかに記載の共役ジエン重合体の製造方法により製造されたことを特徴とする共役ジエン重合体。

9. 下記一般式(1-2)で表される非メタロセン型金属化合物(A^2)と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B)と、周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物(C)と、を含む共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させた共役ジエン重合体(α)と、(α)以外のジエン系重合体(β)と、ゴム補強剤(γ)とを含むことを特徴とする共役ジエン重合体組成物。

[0026]

[化2]



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、または炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、 M^2 はテルビウム原子(Tb)、ランタン原子(La)、ジスプロシウム原子(Dy)、プラセオジム原子(Pr)、ホルミウム原子(Ho)、エルビウム原子(Er)又はツリウム原子(Tm)を表す。)

[0027] 10. 前記ゴム補強剤(γ)が、カーボンブラック及び／又はシリカであることを特徴とする前記項9に記載の共役ジエン重合体組成物。

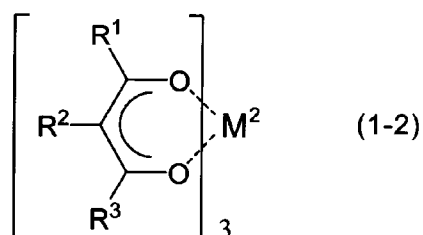
11. 前記共役ジエン化合物が、1,3-ブタジエンであることを特徴とする前記項9～10のいずれかに記載の共役ジエン重合体組成物。

[0028] 12. テルビウム、ランタン、ジスプロシウム、プラセオジム、ホルミウム、エルビウム、またはツリウムを含む金属化合物(A2)と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B)と、周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物(C)と、を含む触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させ、得られた共役ジエン重合体をさらに変性剤により変性させることを特徴とする変性共役ジエン重合体の製造方法。

13. 前記金属化合物(A2)が、下記一般式(1-2)で表される非メタロセン型金属化合物であることを特徴とする前記項12に記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[0029]

[化3]



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、または炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、 M^2 はテルビウム原子(Tb)、ランタン原子(La)、ジスプロシウム原子(Dy)、プラセオジム原子(Pr)、ホルミウム原子(Ho)、エルビウム原子(Er)又はツリウム原子(Tm)を表す。)

[0030] 14. 前記変性剤が、極性官能基を有する芳香族化合物であることを特徴とする前記項12又は13に記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

15. 前記極性官能基を有する芳香族化合物が、ハロゲン化ベンジル化合物、芳香族アルデヒド化合物、及び芳香族カルボニル化合物の中から選ばれる少なくともいずれか1種であることを特徴とする前記項14に記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

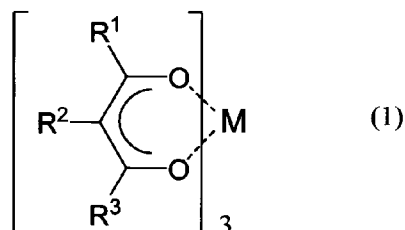
16. 前記共役ジエン重合体が、シス-1,4構造を90%以上有するポリブタジエンであることを特徴とする前記項12～15のいずれかに記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[0031] 17. テルビウム、ランタン、ジスプロシウム、プラセオジム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、またはガドリニウムを含む金属化合物(A)と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B)と、周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物(C)と、を含む触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させ、得られた共役ジエン重合体をさらにアルコキシ基を有する有機珪素化合物により変性させることを特徴とする変性共役ジエン重合体の製造方法。

18. 前記金属化合物(A)が、下記一般式(1)で表される非メタロセ

ン型金属化合物であることを特徴とする前記項 17 に記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[0032] [化4]



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ、水素又は炭素数1～12の置換基を表す。 O は酸素原子を表し、 M はテルビウム原子(Tb)、ランタン原子(La)、ジスプロシウム原子(Dy)、プラセオジム原子(Pr)、ホルミウム原子(Ho)、エルビウム原子(Er)、ツリウム原子(Tm)又はガドリニウム原子(Gd)を表す。)

[0033] 19. 前記アルコキシ基を有する有機珪素化合物が、環状エーテルを含有するアルコキシシラン化合物であることを特徴とする前記項17又は18に記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

20. 前記共役ジエン重合体が、シス-1,4構造を90%以上有するポリブタジエンであることを特徴とする前記項17～19のいずれかに記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

21. 前記アルコキシ基を有する有機珪素化合物の添加量が、前記金属化合物(A)に対して10当量未満であることを特徴とする前記項17～20のいずれかに記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[0034] 22. 前記項12～21のいずれかに記載の変性共役ジエン重合体の製造方法により製造されたことを特徴とする変性共役ジエン重合体。

23. 前記項22に記載の変性共役ジエン重合体(α')と、(α')以外のジエン系重合体(β)と、ゴム補強剤(γ)とを含むことを特徴とする変性共役ジエン重合体組成物。

24. 前記ゴム補強剤(γ)が、カーボンブラック及び／又はシリカであ

ることを特徴とする前記項 23 に記載の変性共役ジエン重合体組成物。

[0035] 25. 前記項 9～11 のいずれかに記載の共役ジエン重合体組成物、又は前記項 23 又は 24 に記載の変性共役ジエン重合体組成物を用いたタイヤ。

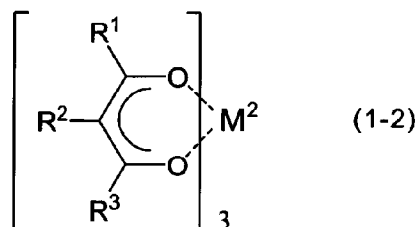
26. 前記項 9～11 のいずれかに記載の共役ジエン重合体組成物、又は前記項 23 又は 24 に記載の変性共役ジエン重合体組成物を用いたゴムベルト。

[0036] 27. 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4 重合し、次いでこの重合系でシンジオタクチック-1, 2 重合するポリブタジエンの製造方法において、

シス-1, 4 重合の触媒として、テルビウム、ランタン、ジスプロシウム、プラセオジウム、ホルミウム、エルビウム、またはツリウムを含む金属化合物 (A2) と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物 (B) と、周期律表第 2 族、12 族及び 13 族から選ばれる元素の有機金属化合物 (C) と、を含む触媒を用いることを特徴とするポリブタジエンの製造方法。

28. 前記金属化合物 (A2) が、下記一般式 (1-2) で表される非メタロセン型金属化合物であることを特徴とする前記項 27 に記載のポリブタジエンの製造方法。

[0037] [化5]



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、または炭素数 1～12 の置換基を表す。O は酸素原子を表し、 M^2 はテルビウム原子 (Tb)、ランタン原子 (La)、ジスプロシウム原子 (Dy)、プラセオジウム原子 (Pr)、ホルミウム原子 (Ho)、エルビウム原子 (Er) 又はツリウム原子 (Tm) を表す。)

[0038] 29. 前記シンジオタクチックー1, 2重合の触媒が、硫黄化合物を含む触媒系であることを特徴とする前記項27又は28に記載のポリブタジエンの製造方法。

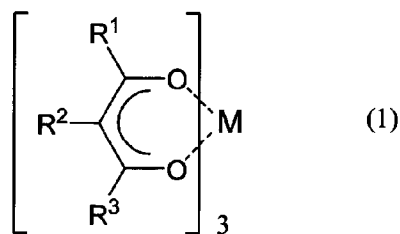
30. 前記項27～29のいずれかに記載のポリブタジエンの製造方法により製造されたことを特徴とするポリブタジエン。

[0039] 31. ビニル・シスーポリブタジエン(α'')と、(α'')以外のジエン系重合体(β)と、ゴム補強剤(γ)とを含むポリブタジエン組成物であって、

前記ビニル・シスーポリブタジエン(α'')が、1, 3-ブタジエンをシスー1, 4重合し、次いでこの重合系でシンジオタクチックー1, 2重合して得られたポリブタジエンであり、

シスー1, 4重合の触媒として、下記一般式(1)で表される非メタロセン型金属化合物(A)と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B)と、周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物(C)と、を含む触媒を用いて製造したポリブタジエンであることを特徴とするポリブタジエン組成物。

[0040] [化6]



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ、水素又は炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、Mはテルビウム原子(Tb)、ランタン原子(La)、ジスプロシウム原子(Dy)、プラセオジウム原子(Pr)、ホルミウム原子(Ho)、エルビウム原子(Er)、ツリウム原子(Tm)又はガドリニウム原子(Gd)を表す。)

[0041] 32. 前記ゴム補強剤(γ)が、カーボンブラック及び／又はシリカであ

ることを特徴とする前記項 3 1 に記載のポリブタジエン組成物。

発明の効果

[0042] 本発明によれば、シスー 1, 4 構造含有率が高い共役ジエン重合体を高活性で製造することができる共役ジエン重合用触媒、及びそれを用いた共役ジエン重合体の製造方法、変性共役ジエン重合体の製造方法、シンジオタクチックー 1, 2ーポリブタジエン (S P B) を含むシスー 1, 4ーポリブタジエン (ビニル・シスーポリブタジエン, V C R) の製造方法を提供することができる。本発明の共役ジエン重合用触媒は、取り扱いも比較的容易である。

[0043] 本発明によれば、さらに、シスー 1, 4 構造含有率が高い共役ジエン重合体、及び変性共役ジエン重合体を提供することができる。また、シスー 1, 4 構造含有率が高い共役ジエン重合体または変性共役ジエン重合体を含む共役ジエン重合体組成物または変性共役ジエン重合体組成物を提供することができ、タイヤ等で求められる低燃費性等の効果を奏する共役ジエン重合体組成物または変性共役ジエン重合体組成物を提供することができる。

[0044] また、本発明によれば、シスー 1, 4 構造含有率が高いポリブタジエン (ハイス B R) 中にシンジオタクチックー 1, 2ーポリブタジエン (S P B) を含むビニル・シスーポリブタジエン (V C R)、及びそれを含むポリブタジエン組成物を提供することができ、耐疲労性及び耐摩耗性に優れたポリブタジエン組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0045] [図1]本発明の変性共役ジエン重合体の変性度を求めるための、 $UV/R I$ の値と $(1/M n) \times 10^4$ との関係を表すグラフである。ここで、 UV は、ポリマーの G P C 測定によって得られる 274 nm における UV 吸光度から得られるピーク面積値を表し、 $R I$ は、示差屈折率から得られるピーク面積値を表す。また、 $M n$ は数平均分子量を表す。

発明を実施するための形態

[0046] (共役ジエン重合用触媒)

本発明の共役ジエン重合用触媒は、テルビウム（Tb）、ランタン（La）、ジスプロシウム（Dy）、プラセオジム（Pr）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）またはガドリニウム（Gd）を含む金属化合物（A）と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物（B）と、周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物（C）と、を含む。

[0047] 但し、ある実施態様においては、金属化合物（A）がガドリニウム（Gd）を含む金属化合物であるものは除くことができる。また、ある実施態様においては、金属化合物（A）がプラセオジム（Pr）を含む金属化合物であるものは除くことができる。ガドリニウム（Gd）を含む金属化合物と、プラセオジム（Pr）を含む金属化合物とを除いた態様の金属化合物（A）、すなわちテルビウム（Tb）、ランタン（La）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）またはツリウム（Tm）を含む金属化合物を、便宜上、金属化合物（A1）と呼ぶこともある。ガドリニウム（Gd）を含む金属化合物を除いた態様の金属化合物（A）、すなわちテルビウム（Tb）、ランタン（La）、ジスプロシウム（Dy）、プラセオジム（Pr）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）またはツリウム（Tm）を含む金属化合物を、便宜上、金属化合物（A2）と呼ぶこともある。

[0048] 金属化合物（A）は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049] 金属化合物（A）は、テルビウム（Tb）、ランタン（La）、ジスプロシウム（Dy）、プラセオジム（Pr）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）またはガドリニウム（Gd）を含み、非極性の有機溶媒に溶解するものであれば良く、メタロセン型の金属化合物でも非メタロセン型の金属化合物でも良い。その中で、メタロセン型金属化合物よりも比較的合成が簡便である非メタロセン型金属化合物が好ましい。

[0050] 金属化合物（A）としては、例えば、テルビウム塩、ランタン塩、ジスプ

ロシウム塩、プラセオジウム塩、ホルミウム塩、エルビウム塩、ツリウム塩、ガドリニウム塩等の塩、ハロゲン化テルビウム、ハロゲン化ランタン、ハロゲン化ジスプロシウム、ハロゲン化プラセオジウム、ハロゲン化ホルミウム、ハロゲン化エルビウム、ハロゲン化ツリウム、ハロゲン化ガドリニウム等のハロゲン化物、テルビウムアルコキサイド、ランタンアルコキサイド、ジスプロシウムアルコキサイド、プラセオジウムアルコキサイド、ホルミウムアルコキサイド、エルビウムアルコキサイド、ツリウムアルコキサイド、ガドリニウムアルコキサイド等のアルコキサイド、非メタロセン型テルビウム錯体、非メタロセン型ランタン錯体、非メタロセン型ジスプロシウム錯体、非メタロセン型プラセオジウム錯体、非メタロセン型ホルミウム錯体、非メタロセン型エルビウム錯体、非メタロセン型ツリウム錯体、非メタロセン型ガドリニウム錯体等の非メタロセン型金属錯体などが挙げられる。

[0051] 上記テルビウム塩としては、例えば、酢酸テルビウム、シュウ酸テルビウム、硝酸テルビウム、水酸化テルビウムなどが挙げられる。上記ランタン塩としては、例えば、酢酸ランタン、シュウ酸ランタン、硝酸ランタン、水酸化ランタンなどが挙げられる。上記ジスプロシウム塩としては、例えば、酢酸ジスプロシウム、シュウ酸ジスプロシウム、硝酸ジスプロシウム、水酸化ジスプロシウムなどが挙げられる。上記プラセオジウム塩としては、例えば、酢酸プラセオジウム、シュウ酸プラセオジウム、硝酸プラセオジウム、水酸化プラセオジウムなどが挙げられる。上記ホルミウム塩としては、例えば、酢酸ホルミウム、シュウ酸ホルミウム、硝酸ホルミウム、水酸化ホルミウムなどが挙げられる。上記エルビウム塩としては、例えば、酢酸エルビウム、シュウ酸エルビウム、硝酸エルビウム、水酸化エルビウムなどが挙げられる。上記ツリウム塩としては、例えば、酢酸ツリウム、シュウ酸ツリウム、硝酸ツリウム、水酸化ツリウムなどが挙げられる。上記ガドリニウム塩としては、例えば、酢酸ガドリニウム、シュウ酸ガドリニウム、硝酸ガドリニウム、水酸化ガドリニウムなどが挙げられる。

[0052] 上記ハロゲン化テルビウムとしては、例えば、フッ化テルビウム、塩化テ

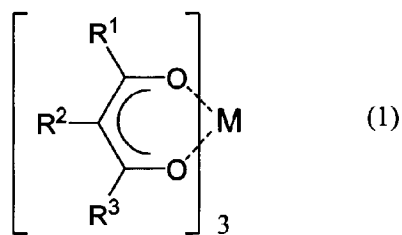
ルビウム、臭化テルビウム、ヨウ化テルビウムなどが挙げられる。上記ハロゲン化ランタンとしては、例えば、フッ化ランタン、塩化ランタン、臭化ランタン、ヨウ化ランタンなどが挙げられる。上記ハロゲン化ジスプロシウムとしては、例えば、フッ化ジスプロシウム、塩化ジスプロシウム、臭化ジスプロシウム、ヨウ化ジスプロシウムなどが挙げられる。上記ハロゲン化プラセオジムとしては、例えば、フッ化プラセオジム、塩化プラセオジム、臭化プラセオジム、ヨウ化プラセオジムなどが挙げられる。上記ハロゲン化ホルミウムとしては、例えば、フッ化ホルミウム、塩化ホルミウム、臭化ホルミウム、ヨウ化ホルミウムなどが挙げられる。上記ハロゲン化エルビウムとしては、例えば、フッ化エルビウム、塩化エルビウム、臭化エルビウム、ヨウ化エルビウムなどが挙げられる。上記ハロゲン化ツリウムとしては、例えば、フッ化ツリウム、塩化ツリウム、臭化ツリウム、ヨウ化ツリウムなどが挙げられる。上記ハロゲン化ガドリニウムとしては、例えば、フッ化ガドリニウム、塩化ガドリニウム、臭化ガドリニウム、ヨウ化ガドリニウムなどが挙げられる。

[0053] 上記テルビウムアルコキサイドとしては、例えば、トリメトキシテルビウム、トリエトキシテルビウム、トリプロポキシテルビウム、トリイソプロポキシテルビウム、トリブトキシテルビウムなどが挙げられる。上記ランタンアルコキサイドとしては、例えば、トリメトキシランタン、トリエトキシランタン、トリプロポキシランタン、トリイソプロポキシランタン、トリブトキシランタンなどが挙げられる。上記ジスプロシウムアルコキサイドとしては、例えば、トリメトキシジスプロシウム、トリエトキシジスプロシウム、トリプロポキシジスプロシウム、トリイソプロポキシジスプロシウム、トリブトキシジスプロシウムなどが挙げられる。上記プラセオジムアルコキサイドとしては、例えば、トリメトキシプラセオジム、トリエトキシプラセオジム、トリプロポキシプラセオジム、トリイソプロポキシプラセオジム、トリブトキシプラセオジムなどが挙げられる。上記ホルミウムアルコキサイドとしては、例えば、トリメトキシホルミウム、トリエトキシホルミウム、トリ

プロポキシホルミウム、トリイソプロポキシホルミウム、トリブトキシホルミウムなどが挙げられる。上記エルビウムアルコキサイドとしては、例えば、トリメトキシエルビウム、トリエトキシエルビウム、トリプロポキシエルビウム、トリイソプロポキシエルビウム、トリブトキシエルビウムなどが挙げられる。上記ツリウムアルコキサイドとしては、例えば、トリメトキシツリウム、トリエトキシツリウム、トリプロポキシツリウム、トリイソプロポキシツリウム、トリブトキシツリウムなどが挙げられる。上記ガドリニウムアルコキサイドとしては、例えば、トリメトキシガドリニウム、トリエトキシガドリニウム、トリプロポキシガドリニウム、トリイソプロポキシガドリニウム、トリブトキシガドリニウムなどが挙げられる。

[0054] 本発明に係る共役ジエン重合用触媒に用いられる金属化合物（A）は、下記一般式（1）で表される非メタロセン型の金属化合物であることが特に好ましい。一般式（1）で表される非メタロセン型金属化合物を用いることで、シスー1，4構造含有率が高く、種々の優れた特性を有する共役ジエン重合体を得ることができる。

[0055] [化7]



（但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ、水素又は炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、Mはテルビウム原子（Tb）、ランタン原子（La）、ジスプロシウム原子（Dy）、プラセオジム原子（Pr）、ホルミウム原子（Ho）、エルビウム原子（Er）、ツリウム原子（Tm）又はガドリニウム原子（Gd）を表す。）

但し、ある実施態様においては、Mがガドリニウム原子（Gd）であるものは除くことができる。また、ある実施態様においては、Mがプラセオジム

原子 (Pr) であるものは除くことができる。M がガドリニウム (Gd) であるものと、プラセオジウム (Pr) であるものを除いた、一般式 (1) で表される非メタロセン型金属化合物は、前記一般式 (1-1) で表される非メタロセン型金属化合物である。M がガドリニウム (Gd) であるものを除いた、一般式 (1) で表される非メタロセン型金属化合物は、前記一般式 (1-2) で表される非メタロセン型金属化合物である。前記一般式 (1-1) の $R^1 \sim R^3$ 、及び前記一般式 (1-2) の $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ、一般式 (1) の $R^1 \sim R^3$ に対応し、一般式 (1) の $R^1 \sim R^3$ と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

[0056] 一般式 (1)、一般式 (1-1) 及び一般式 (1-2) の $R^1 \sim R^3$ における炭素数 1 ~ 12 の置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、及びドデシル基などの飽和炭化水素基、ビニル基、1-プロペニル基、及びアリル基などの不飽和炭化水素基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、及びエチルシクロヘキシル基などの脂環式炭化水素基、並びにフェニル基、ベンジル基、トルイル基、及びフェネチル基などの芳香族炭化水素基などが挙げられる。さらに、それらにヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボメトキシ基、カルボエトキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシ基、及びフェノキシ基などが任意の位置に置換されているものも含まれる。中でも、炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基が好ましく、特に炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基が好ましい。

[0057] 一般式 (1)、一般式 (1-1) 及び一般式 (1-2) の $R^1 \sim R^3$ は、 R^2 は水素又は炭素数 1 ~ 12 の置換基、 R^1 と R^3 は炭素数 1 ~ 12 の置換基であることが好ましい。特に R^2 は水素又は炭素数 1 ~ 6 の置換基、 R^1 と R^3 は炭素数 1 ~ 6 の置換基であることが好ましい。

- [0058] また、一般式(1)、一般式(1-1)及び一般式(1-2)の $R^1 \sim R^3$ は、 R^2 は水素又は炭素数1～12の飽和炭化水素基、 R^1 と R^3 は炭素数1～12の飽和炭化水素基であることが好ましい。特に R^2 は水素又は炭素数1～6の飽和炭化水素基、 R^1 と R^3 は炭素数1～6の飽和炭化水素基であることが好ましい。
- [0059] Mがテルビウム(Tb)である一般式(1)の非メタロセン型の金属化合物(A)の具体例としては、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)テルビウム、トリス(2, 6, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)テルビウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)テルビウム、トリス(3, 5-ヘプタンジオナト)テルビウム、トリス(2, 4-ペンタンジオナト)テルビウム、トリス(2, 4-ヘキサンジオナト)テルビウム、トリス(1, 5-ジシクロペンチル-2, 4-ペンタンジオナト)テルビウム、トリス(1, 5-ジシクロヘキシル-2, 4-ペンタンジオナト)テルビウムなどが挙げられる。
- [0060] 中でも、好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)テルビウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)テルビウム、トリス(2, 4-ペンタンジオナト)テルビウムなどが挙げられる。特に好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)テルビウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)テルビウムが挙げられる。
- [0061] Mがランタン(La)である一般式(1)の非メタロセン型の金属化合物(A)の具体例としては、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(2, 6, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(3, 5-ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(2, 4-ペンタンジオナト)ランタン、トリス(2, 4-ヘキサンジオナト)ランタン、トリス(1, 5-ジシクロペンチル-2, 4-ペンタンジオナト)ランタン、トリス(1, 5-ジシクロヘキシル-2, 4-ペン

タンジオナト)ランタンなどが挙げられる。

[0062] 中でも、好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(2, 4-ペンタンジオナト)ランタンなどが挙げられる。特に好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ランタンが挙げられる。

[0063] Mがジスプロシウム(Dy)である一般式(1)の非メタロセン型の金属化合物(A)の具体例としては、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム、トリス(2, 6, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム、トリス(3, 5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム、トリス(2, 4-ペンタンジオナト)ジスプロシウム、トリス(2, 4-ヘキサンジオナト)ジスプロシウム、トリス(1, 5-ジシクロペンチル-2, 4-ペンタンジオナト)ジスプロシウム、トリス(1, 5-ジシクロヘキシル-2, 4-ペンタンジオナト)ジスプロシウムなどが挙げられる。

[0064] 中でも、好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム、トリス(2, 4-ペンタンジオナト)ジスプロシウムなどが挙げられる。特に好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウムが挙げられる。

[0065] Mがプラセオジム(Pr)である一般式(1)の非メタロセン型の金属化合物(A)の具体例としては、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)プラセオジム、トリス(2, 6, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)プラセオジム、トリス(2, 6-ジメチル-

3, 5-ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (3, 5-ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 4-ペンタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 4-ヘキサンジオナト) プラセオジウム、トリス (1, 5-ジシクロペンチル-2, 4-ペンタンジオナト) プラセオジウム、トリス (1, 5-ジシクロヘキシル-2, 4-ペンタンジオナト) プラセオジウムなどが挙げられる。

[0066] 中でも、好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 4-ペンタンジオナト) プラセオジウムなどが挙げられる。特に好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) プラセオジウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) プラセオジウムが挙げられる。

[0067] Mがホルミウム (Ho) である一般式 (1) の非メタロセン型の金属化合物 (A) の具体例としては、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (2, 6, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (2, 4-ペンタンジオナト) ホルミウム、トリス (2, 4-ヘキサンジオナト) ホルミウム、トリス (1, 5-ジシクロペンチル-2, 4-ペンタンジオナト) ホルミウム、トリス (1, 5-ジシクロヘキシル-2, 4-ペンタンジオナト) ホルミウムなどが挙げられる。

[0068] 中でも、好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (2, 4-ペンタンジオナト) ホルミウムなどが挙げられる。特に好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウムが挙げられる。

[0069] Mがエルビウム (Er) である一般式 (1) の非メタロセン型の金属化合

物 (A) の具体例としては、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) エルビウム、トリス (2, 6, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) エルビウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) エルビウム、トリス (3, 5-ヘプタンジオナト) エルビウム、トリス (2, 4-ペンタンジオナト) エルビウム、トリス (2, 4-ヘキサンジオナト) エルビウム、トリス (1, 5-ジシクロペンチル-2, 4-ペンタンジオナト) エルビウム、トリス (1, 5-ジシクロヘキシル-2, 4-ペンタンジオナト) エルビウムなどが挙げられる。

[0070] 中でも、好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) エルビウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) エルビウム、トリス (2, 4-ペンタンジオナト) エルビウムなどが挙げられる。特に好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) エルビウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) エルビウムが挙げられる。

[0071] Mがツリウム (Tm) である一般式 (1) の非メタロセン型の金属化合物 (A) の具体例としては、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ツリウム、トリス (2, 6, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ツリウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ツリウム、トリス (3, 5-ヘプタンジオナト) ツリウム、トリス (2, 4-ペンタンジオナト) ツリウム、トリス (2, 4-ヘキサンジオナト) ツリウム、トリス (1, 5-ジシクロペンチル-2, 4-ペンタンジオナト) ツリウム、トリス (1, 5-ジシクロヘキシル-2, 4-ペンタンジオナト) ツリウムなどが挙げられる。

[0072] 中でも、好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ツリウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ツリウム、トリス (2, 4-ペンタンジオナト) ツリウムなどが挙げられる。特に好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ツリウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-

ーヘプタンジオナト) ツリウムが挙げられる。

[0073] Mがガドリニウム (Gd) である一般式 (1) の非メタロセン型の金属化合物 (A) の具体例としては、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2, 6, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (3, 5-ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2, 4-ペンタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2, 4-ヘキサンジオナト) ガドリニウム、トリス (1, 5-ジシクロペンチル-2, 4-ペンタンジオナト) ガドリニウム、トリス (1, 5-ジシクロヘキシル-2, 4-ペンタンジオナト) ガドリニウムなどが挙げられる。

[0074] 中でも、好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2, 4-ペンタンジオナト) ガドリニウムなどが挙げられる。特に好ましくは、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ガドリニウムが挙げられる。

[0075] 非メタロセン型の金属化合物 (A) は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0076] 金属化合物 (A) は、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物 (B)、並びに周期律表第2族、12族、及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物 (C) と組み合わせることにより、共役ジエン重合用触媒として用いることができる。

[0077] 上記 (B) 成分である非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物において、非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ (フェニル) ボレート、テトラ (フルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ジフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ペンタフルオロフ

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

[0078] 一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、フェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

[0079] カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ (メチルフェニル) カルボニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) カルボニウムカチオンを挙げることができる。

[0080] アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリ (n-ブチル) アンモニウムカチオン、トリ (i-ブチル) アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ (i-プロピル) アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

[0081] ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、テトラフェニルホスホニウムカチオン、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムカチオン、テトラ (メチルフェニル) ホスホニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムカチオン、テトラ (ジメチルフェニル)

ホスホニウムカチオンなどのアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

[0082] イオン性化合物（B）としては、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。

[0083] 中でも、イオン性化合物（B）としては、含ホウ素化合物が好ましく、その中でも特に、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（フルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1，1’－ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが好ましい。イオン性化合物（B）は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0084] また、（B）成分である非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物の代わりに、アルモキサンを用いてもよい。アルモキサンとしては、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式 $(-A-(R')O-)_n$ （R' は炭素数 1～10 の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び／又はアルコキシ基で置換されたものも含む。n は重合度であり、5 以上、好ましくは 10 以上である。）で示される鎖状アルモキサン、あるいは環状アルモキサンが挙げられる。R' としては、メチル基、エチル基、プロピル基、及びイソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。アルモキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、及びトリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム並びにその混合物などが挙げられる。それらの中でも、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物を原料として用いたアルモキサンを好適に用いることができる。

[0085] アルモキサンの製造に用いられる縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他に該有機アルミニウム化合物が縮合反応する任意の

もの、例えば無機物などの吸着水やジオールなどが挙げられる。

[0086] 上記(C)成分である周期律表第2族、12族、13族から選ばれる元素の有機金属化合物としては、例えば、有機マグネシウム、有機亜鉛、有機アルミニウム等が用いられる。これらの化合物の中で好ましいのは、ジアルキルマグネシウム；アルキルマグネシウムクロライド、アルキルマグネシウムブロマイドなどのアルキルマグネシウムハライド；ジアルキル亜鉛；トリアルキルアルミニウム；ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイド；アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイド、アルキルアルミニウムジクロライドなどの有機アルミニウムハロゲン化合物；ジアルキルアルミニウムハイドライドなどの水素化有機アルミニウム化合物などである。

[0087] 具体的な化合物としては、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムアイオダイド、ヘキシルマグネシウムアイオダイドなどのアルキルマグネシウムハライドを挙げることができる。

[0088] さらに、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルヘキシルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウムを挙げることができる。

[0089] さらに、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジヘキシル亜鉛、ジオクチル亜鉛、ジデシル亜鉛などのジアルキル亜鉛を挙げることができる。

[0090] さらに、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。

[0091] さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどの有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキハイドライドなどの水素化有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

[0092] これらの周期律表第2族、12族、13族から選ばれる元素の有機金属化合物（C）は、単独で用いることもできるが、2種類以上併用することも可能である。

[0093] 中でも好ましくは、13族元素の有機金属化合物であり、その中でも有機アルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどが挙げられる。特に好ましくは、トリエチルアルミニウムである。

[0094] なお、本発明においては、各触媒成分を無機化合物、又は有機高分子化合物に担持して用いることもできる。

[0095] 本発明の共役ジエン重合用触媒の（A）成分（金属化合物）、（B）成分（非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物）及び（C）成分（周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物）の割合は、特に限定されるものではないが、（B）成分の量は、（A）成分1モル当たり0.5～10モルが好ましく、1～5モルが特に好ましい。（C）成分の量は、（A）成分1モル当たり10～10000モルが好ましく、50～7000モルが特に好ましい。

[0096] （共役ジエン重合体）

本発明の共役ジエン重合体は、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒、すなわちテルビウム（Tb）、ランタン（La）、ジスプロシウム（Dy）、プラセオジム（Pr）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）またはガドリニウム（Gd）を含む金属化合物（A）、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物（B）、及び周期律表第2

族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物（C）を含む触媒を用いて、共役ジエン化合物を重合させることにより得られるものである。本発明の共役ジエン重合体の製造方法は、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させることを特徴とするものである。

[0097] 原料となる共役ジエン化合物モノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどが挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンを主成分（例えば50モル%以上、好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上）とする共役ジエン化合物モノマーが好ましい。これらのモノマー成分は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0098] 本発明の共役ジエン重合体の原料モノマーは、上記の共役ジエンの他に、エチレン、プロピレン、アレン、1-ブテン、2-ブテン、1,2-ブタジエン、ペンテン、シクロペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、オクテン、シクロオクタジエン、シクロドデカトリエン、ノルボルネン、ノルボルナジエンなどのオレフィン化合物等を含んでいてもよい。

[0099] 本発明においては、上述した（A）、（B）及び（C）成分を備える触媒を用いて共役ジエンの重合を行うが、上記以外にも本発明の効果を妨げない範囲で、得られる共役ジエン重合体の分子量調節剤などを添加することができる。

[0100] 分子量調節剤としては、水素、水素化金属化合物、及び水素化有機金属化合物から選ばれる化合物を用いることができる。

[0101] 水素化金属化合物としては、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化マグネシウム、水素化カルシウム、ボラン、水素化アルミニウム、水素化ガリウム、シラン、ゲルマン、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウムアル

ミニウムなどが挙げられる。

[0102] また、水素化有機金属化合物としては、メチルボラン、エチルボラン、プロピルボラン、ブチルボラン、フェニルボランなどのアルキルボラン、ジメチルボラン、ジエチルボラン、ジプロピルボラン、ジブチルボラン、ジフェニルボランなどのジアルキルボラン、メチルアルミニウムジハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、プロピルアルミニウムジハイドライド、ブチルアルミニウムジハイドライド、フェニルアルミニウムジハイドライドなどのアルキルアルミニウムジハイドライド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジノルマルブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、メチルシラン、エチルシラン、プロピルシラン、ブチルシラン、フェニルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジプロピルシラン、ジブチルシラン、ジフェニルシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、トリプロピルシラン、トリブチルシラン、トリフェニルシランなどのシラン類、メチルゲルマン、エチルゲルマン、プロピルゲルマン、ブチルゲルマン、フェニルゲルマン、ジメチルゲルマン、ジエチルゲルマン、ジプロピルゲルマン、ジブチルゲルマン、ジフェニルゲルマン、トリメチルゲルマン、トリエチルゲルマン、トリプロピルゲルマン、トリブチルゲルマン、トリフェニルゲルマンなどのゲルマン類などが挙げられる。

[0103] これらの中でも、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライドが好ましく、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが特に好ましい。

[0104] 本発明に係る共役ジエン重合体の製造方法において、上記触媒成分〔金属化合物（A）、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物（B）、及び周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物（C）〕の添加順序は、特に制限はないが、例えば次の順序で行うことができる。

- [0105] (1) 不活性有機溶媒中、共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に (C) 成分を添加し、(A) 成分と (B) 成分を任意の順序で添加する。
- [0106] (2) 不活性有機溶媒中、共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に (C) 成分を添加し、上述した分子量調節剤を添加した後、(A) 成分と (B) 成分を任意の順序で添加する。
- [0107] (3) 不活性有機溶媒中、共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に (A) 成分を添加し、(C) 成分と上述した分子量調節剤を任意の順序で添加した後、(B) 成分を添加する。
- [0108] (4) 不活性有機溶媒中、共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に (B) 成分を添加し、(C) 成分と上述した分子量調節剤を任意の順序で添加した後、(A) 成分を添加する。
- [0109] (5) 不活性有機溶媒中、共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に (C) 成分を添加し、(A) 成分と (B) 成分を任意の順序で添加した後、上述した分子量調節剤を添加する。
- [0110] ここで、最初に添加するモノマーは、モノマーの全量であっても、一部であってもよい。
- [0111] 重合方法は、特に制限はなく、1, 3-ブタジエンなどの共役ジエン化合物モノマーそのものを重合溶媒とする塊状重合（バルク重合）、又は溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素等が挙げられ、中でも、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンとの混合物などが好適に用いられる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0112] 重合温度は-30～150℃の範囲が好ましく、0～100℃の範囲が特

に好ましい。特に金属化合物（A）としてランタン（L a）を含む金属化合物またはプラセオジム（P r）を含む金属化合物を用いる場合は、重合温度は40℃以下、より好ましくは0～30℃の範囲にあることが好ましい傾向がある。

- [0113] 重合時間は1分～12時間が好ましく、5分～5時間が特に好ましい。
- [0114] 本発明の共役ジエン重合用触媒の使用量は、特に限定されるものではないが、（A）成分（金属化合物）の濃度が、1～100 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましく、2～50 $\mu\text{mol/L}$ であることが特に好ましい。
- [0115] 所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。このようにして、本発明の共役ジエン重合体を得ることができる。
- [0116] 本発明で得られる共役ジエン重合体としては、特に限定されるものではないが、好ましくはシスー1，4構造を89.0%以上、より好ましくは90.0%以上、さらに好ましくは91.0%以上、特に好ましくは91.5%以上有するシスー1，4ーポリブタジエンが挙げられる。ある実施態様においては、シスー1，4構造含有率がさらに高いことが好ましいこともあり、本発明で得られる共役ジエン重合体として、好ましくはシスー1，4構造を92.0%以上、より好ましくは92.5%以上、より好ましくは93.0%以上、より好ましくは93.5%以上、さらに好ましくは94.0%以上、特に好ましくは94.5%以上有するシスー1，4ーポリブタジエンが挙げられる。本発明で得られるポリイソプレン等の他の共役ジエン重合体のシスー1，4構造含有率も、特に限定されるものではないが、上記の範囲が好ましい。なお、本明細書において、シスー1，4構造の%はモル%を示す。
- [0117] また、該共役ジエン重合体の固有粘度 $[\eta]$ としては、好ましくは0.1～1.0、より好ましくは1.0～7.0、さらに好ましくは1.2～5.0、特に好ましくは1.5～5に制御することができる。
- [0118] 本発明で得られる共役ジエン重合体の数平均分子量（Mn）としては、好ましくは10000～1000000、さらに好ましくは30000～70

0000、特に好ましくは50000～550000が挙げられる。ある実施態様においては、本発明で得られる共役ジエン重合体の数平均分子量 (M_n) としては、さらに好ましくは100000以上、特に好ましくは150000以上である。また、本発明で得られる共役ジエン重合体の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) としては、好ましくは1.5～10、さらに好ましくは1.5～7、さらに好ましくは1.5～5、特に好ましくは1.5～4が挙げられる。 M_w/M_n が小さいと加工性が悪化する場合がある。

[0119] (変性共役ジエン重合体)

本発明の変性共役ジエン重合体は、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒、すなわちテルビウム (Tb)、ランタン (La)、ジスプロシウム (Dy)、プラセオジム (Pr)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm) またはガドリニウム (Gd) を含む金属化合物 (A)、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物 (B)、及び周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物 (C) を含む触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させ、得られた共役ジエン重合体をさらに変性剤により変性させる (共役ジエン重合体に変性剤を反応させる) ことにより得られるものである。本発明の変性共役ジエン重合体の製造方法は、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させ、得られた共役ジエン重合体をさらに変性剤により変性させることを特徴とするものである。

[0120] 変性剤を反応させる共役ジエン重合体は、上述した本発明の共役ジエン重合体であり、原料となる共役ジエン化合物モノマーとしては、上述したものと同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。共役ジエン化合物の重合方法も同様である。

[0121] また、本発明の変性共役ジエン重合体のスー1, 4構造含有率、固有粘度 $[\eta]$ 、数平均分子量 (M_n)、及び重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) も、上述した本発明の共役ジエン重合体と

同様の範囲が好ましい。

[0122] 本発明で得られる変性共役ジエン重合体としては、特に限定されるものではないが、好ましくはシス-1, 4構造を89%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは91%以上、特に好ましくは91.5%以上有するシス-1, 4-ポリブタジエンを変性剤により変性させたものが挙げられる。ある実施態様においては、本発明で得られる変性共役ジエン重合体としては、好ましくはシス-1, 4構造を93%以上、さらに好ましくは94%以上、より好ましくは95%以上有するシス-1, 4-ポリブタジエンを変性剤により変性させたものが挙げられる。

[0123] 本発明で用いられる変性剤としては、公知の変性剤いずれも用いることができ、例えば、極性官能基を有する芳香族化合物が挙げられる。その中でも、芳香族カルボニル化合物、より好ましくはアミノ基及び／またはアルコキシ基を有する芳香族カルボニル化合物、ハロゲン化ベンジル化合物、より好ましくはアルコキシ基を有するハロゲン化ベンジル化合物、及び芳香族アルデヒド化合物、より好ましくはアルコキシ基を有する芳香族アルデヒド化合物が好ましい。これらの変性剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0124] アミノ基を有する芳香族カルボニル化合物としては、アミノベンゾフェノン化合物が好ましく、またアミノ基が炭素原子数1～6のアルキル基と結合したアルキルアミノ基であることも好ましい。その具体的な化合物の例としては、4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン、4-ジエチルアミノプロピオフェノン、1, 3-ビス(ジフェニルアミノ)-2-プロパノン、1, 7-ビス(メチルエチルアミノ)-4-ヘプタノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-ジブチルアミノベンゾフェノン、4-ジフェニルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジブチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス

(ジフェニルアミノ) ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド、4-ジビニルアミノベンズアルデヒド等が挙げられる。これらの化合物の中で、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ) ベンゾフェノンや4, 4'-ビス(ジエチルアミノ) ベンゾフェノンが好ましく、特に4, 4'-ビス(ジエチルアミノ) ベンゾフェノンが好ましい。

[0125] アルコキシ基を有する芳香族カルボニル化合物としては、アルコキシベンゾフェノン化合物が好ましく、またアルコキシ基の炭素数が1～6であることも好ましい。その具体的な化合物の例としては、4-メトキシアセトフェノン、4-エトキシアセトフェノン、4-プロポキシアセトフェノン、4-ブトキシアセトフェノン、4-ペントキシアセトフェノン、4-ヘキシロキシアセトフェノン、2, 4-ジメトキシアセトフェノン、2, 4-ジエトキシアセトフェノン、2, 4-ジプロポキシアセトフェノン、2, 4-ジブトキシアセトフェノン、3, 4-ジメトキシアセトフェノン、3, 4-ジエトキシアセトフェノン、3, 4-ジプロポキシアセトフェノン、3, 4-ジブトキシアセトフェノン、2-メトキシベンゾフェノン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、2-エトキシベンゾフェノン、3-エトキシベンゾフェノン、4-エトキシベンゾフェノン、2-プロポキシベンゾフェノン、3-プロポキシベンゾフェノン、4-プロポキシベンゾフェノン、2-ブトキシベンゾフェノン、3-ブトキシベンゾフェノン、4-ブトキシベンゾフェノン、3, 3'-ジメトキシベンゾフェノン、3, 3'-ジエトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジエトキシベンゾフェノン等が挙げられる。これらの化合物の中で、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンや4, 4'-ジエトキシベンゾフェノンが好ましく、特に4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンが好ましい。

[0126] ハロゲン化ベンジル化合物としては、アルコキシ基を有するハロゲン化ベンジル化合物(アルコキシベンジルハライド化合物)が好ましい。その具体的な化合物の例としては、メトキシベンジルクロライド、メトキシベンジル

ブロマイド、メトキシベンジルアイオダイド、エトキシベンジルクロライド、エトキシベンブロマイド、エトキシベンジルアイオダイド、ジメトキシベンジルクロライド、ジメトキシベンジリーブロマイド、ジメトキシベンジルアイオダイド、ジエトキシベンジルクロライド、ジエトキシベンジリーブロマイド、ジエトキシベンジルアイオダイド、ピペロニルクロライド、ピペロニリーブロマイド、ピペロニルアイオダイド等が挙げられる。これらの化合物の中で、特にメトキシベンジルクロライド、ジメトキシベンジリーブロマイド及びピペロニルクロライドが好ましい。

[0127] 芳香族アルデヒド化合物としては、アルコキシ基を有する芳香族アルデヒド化合物が好ましい。その具体的な化合物の例としては、メトキシベンズアルデヒド、エトキシベンズアルデヒド、プロポキシベンズアルデヒド、ブトキシベンズアルデヒド、ベラトルムアルデヒド、2, 4-ジメトキシベンズアルデヒド、3, 5-ジメトキシベンズアルデヒド、ジエトキシベンズアルデヒド、エトキシメトキシベンズアルデヒド、トリメトキシベンズアルデヒド、ヘリオトロピン等が挙げられる。これらの化合物の中で、特にベラトルムアルデヒド及びヘリオトロピンが好ましい。

[0128] 本発明で用いることができる変性剤としては、他に、キノン化合物、チアゾール化合物、スルフェンアミド化合物、ジチオカルバミン酸エステル化合物、チウラム化合物、イミド化合物、チオイミド化合物、分子内に少なくとも1つのオキシラン基を有するアミン化合物、ヒドラジンとアルデヒド及び／又ケトンとの縮合生成物であるアジン化合物、N-置換アミノケトン化合物、N-置換アミノアルデヒド化合物、N-置換ラクタム化合物、N-置換尿素化合物、イソシアネート化合物、1-オキサー2-シラシクロアルカン化合物、シクロペルオキシド化合物、フェノキシシラン化合物、アルコキシシラン化合物などのアルコキシ基を有する有機珪素化合物などが挙げられる。

[0129] キノン化合物としては、例えば、1, 4-ベンゾキノン、1, 4-ナフトキノン、アントラキノン、クロラニル、ブロマニル、クロラニル酸、ブロマ

ニル酸、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノンなどが挙げられる。

[0130] チアゾール化合物としては、例えば、メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアゾールジスルフィド、2-(4-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなどが挙げられる。

[0131] スルフェンアミド化合物としては、例えば、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドなどが挙げられる。

[0132] ジチオカルバミン酸エステル化合物としては、例えば、ジエチルジチオカルバミン酸2-ベンゾチアゾイルエステル、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ピペコリンジチオカルバミン酸ピペコリン塩などが挙げられる。

[0133] チウラム化合物としては、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラメチレンチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどが挙げられる。

[0134] イミド化合物としては、例えば、フタルイミド、ピロメリット酸ジイミドなどが挙げられる。

[0135] チオイミド化合物としては、例えば、N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド、N-(フェニルチオ)フタルイミドなどが挙げられる。

[0136] 分子内に少なくとも1つのオキシラン基を有するアミン化合物としては、例えば、t-ブチルグリシジルアミン、N, N'-ジグリシジルアニリンなどが挙げられる。

[0137] ヒドラジンとアルデヒド及び／又ケトンとの縮合生成物であるアジン化合物としては、例えば、ホルムアルデヒドアジン、アセトアルデヒドアジン、ベンズアルデヒドアジン、2-ピリジンカルボキシアルデヒドアジン、テトラヒドロフラン-3-カルボキシアルデヒドアジン、N-メチル-2-ピロールカルボキシアルデヒドアジン、アセトンアジン、2-アセチルピリジン

アジンなどが挙げられる。

[0138] N-置換アミノケトン化合物としては、例えば、4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジフェニルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0139] N-置換アミノアルデヒド化合物としては、例えば、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒドなどが挙げられる。また、上記N-置換アミノアルデヒド化合物に対応するN-置換アミノチオアルデヒド化合物を用いることもできる。

[0140] N-置換ラクタム化合物としては、例えば、N-メチル- β -プロピオラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル- ϵ -カプロラクタム、N-フェニル- ω -ラウロラクタムなどが挙げられる。また、上記N-置換ラクタムに対応するN-置換チオラクタム化合物を用いることもできる。

[0141] N-置換尿素化合物としては、例えば、1, 3-ジメチル尿素、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。また、上記N-置換環状尿素化合物に対応するN-置換環状チオ尿素化合物を用いることもできる。

[0142] イソシアネート化合物としては、例えば、エチレンジイソシアナート、テトラメチレン1, 4-ジイソシアナート、ヘキサメチレン1, 6-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネート、トルエン2, 4-および2, 6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシネナート、ジフェニルメタン4, 4'-ジイソシアネートなどが挙げられる。また、上記イソシアネート化合物に対応するイソチオシアネート化合物を用いることもできる。

[0143] 1-オキサー2-シラシクロアルカン化合物としては、例えば、2, 2-ジメチル-1-オキサー2-シラシクロヘキサン、2, 2-ジフェニル-1-オキサー2-シラシクロヘキサン、2, 2, 4-トリメチル-1-オキサー2-シラシクロペンタン、2, 2, 4-トリメチル-1-オキサー4-ア

ザー 2-シラシクロヘキサンなどが挙げられる。

- [0144] シクロペルオキシド化合物としては、例えば、ジメチルジオキシラン、1, 2-ジオキソラン、1, 2-ジオキサン、1, 2, 4-トリオキシシ、1, 2, 4-ジオキソカン、3, 3, 5, 5, 7, 7-ペンタメチル-1, 2, 4-トリオキセパン、3, 6, 9-トリエチル-3, 6, 9-トリメチル-1, 4, 7-トリペルオキシノナンなどが挙げられる。
- [0145] フェノキシシラン化合物としては、例えば、ビニルトリフェノキシシラン、メチルトリフェノキシシランなどが挙げられる。
- [0146] 本発明で用いる変性剤としては、アルコキシ基を有する有機珪素化合物も好ましい。ある実施態様においては、変性剤としてアルコキシ基を有する有機珪素化合物を用いることで、ゲル化を抑制して変性共役ジエン重合体を得ることができる。
- [0147] アルコキシ基を有する有機珪素化合物としては、アルコキシ基を有するシラン化合物（アルコキシシラン化合物）であることが好ましく、環状エーテルを含有するアルコキシシラン化合物であることがさらに好ましい。また、アルコキシ基が、炭素原子数が1～6のアルコキシ基であることも好ましい。その具体的な化合物の例としては、（3-グリシドキシプロピル）ジメチルメトキシシラン、（3-グリシドキシプロピル）メチルジメトキシシラン、（3-グリシドキシプロピル）ジメチルエトキシシラン、（3-グリシドキシプロピル）メチルジエトキシシラン、（3-グリシドキシプロピル）ビス（トリメトキシシロキシ）-メチルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、4-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、4-グリシドキシブチルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらの中でも、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

- [0148] 変性剤として用いることができるその他のアルコキシシラン化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシランなどが挙げられる。
- [0149] これらの変性剤は、単独で使用しても、あるいは二種類以上組み合わせて用いてもよい。
- [0150] 上記のアルコキシ基を有する有機珪素化合物は、本発明の共役ジエン重合用触媒以外の触媒、例えば、ネオジム（Nd）等の希土類金属系化合物（但し、Sm系、Eu系及びYb系化合物を除く）（A）と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物（B）と、周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物（C）と、を含む触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させた共役ジエン重合体の変性剤としても好適に用いることができる。上記のアルコキシ基を有する有機珪素化合物で変性させた変性共役ジエン重合体を用いたゴム組成物は、良好なゴム特性を有する。
- [0151] 変性反応の実施に際しては、共役ジエン化合物の重合反応に引き続いて、変性剤を添加したのち、重合停止剤を添加し、反応生成物中に残留している溶媒や未反応モノマーをスチームストリッピング法や真空乾燥法などで除去する方法、あるいは、重合停止剤を添加したのち、変性剤を添加する方法、あるいは、合成した共役ジエン重合体を洗浄、乾燥して得た重合体乾燥物を溶媒に再度溶解させたのち、変性剤と触媒を添加する方法などが挙げられる。重合停止剤の種類によっては、重合体の変性剤と反応する部位の活性を低下させることがあるため、重合停止前に変性剤を添加する方法が好ましい。
- [0152] 変性反応に使用する有機溶媒としては、それ自身が共役ジエン重合体と反応しないものであれば、いずれの溶媒も使用できる。通常は、共役ジエン重合体の製造に用いた溶媒と同じものがそのまま用いられる。その具体例としては、ベンゼン、クロルベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、n-ヘプタン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタンなどの炭素原子数5～10の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシ

クロヘキサン、テトラリン、デカリンなどの脂環族炭化水素系溶媒などを挙げることができる。また、塩化メチレンやテトラヒドロフランなども使用することができる。

[0153] 変性反応の反応溶液の温度（反応温度）は、0～100℃の範囲にあることが好ましく、10～90℃の範囲にあることが更に好ましく、特に30～90℃の範囲にあることが好ましい。変性剤がアルコキシ基を有する有機珪素化合物の場合は、変性反応の反応溶液の温度は、特に50～90℃の範囲にあることが好ましいことがある。温度が低すぎると変性反応の進行が遅くなり、温度が高すぎると重合体がゲル化しやすくなる。ある実施態様においては、変性反応の反応溶液の温度（反応温度）は、50℃以下、より好ましくは40℃以下、より好ましくは0～30℃の範囲にあることが好ましいことがある。

[0154] 変性反応の時間（反応時間）には特に制限はないが、1分～5時間の範囲にあることが好ましく、3分～1時間の範囲にあることがさらに好ましい。変性反応時間が短すぎると反応が充分進行しないことがあり、時間が長すぎると重合体がゲル化しやすくなる。

[0155] 変性反応における反応溶液中の共役ジエン重合体の量は、溶媒1リットル当たり、通常は2～500g、好ましくは5～300g、更に好ましくは10～200gの範囲にあることが好ましい。変性剤がアルコキシ基を有する有機珪素化合物の場合は、変性反応における反応溶液中の共役ジエン重合体の量は、溶媒1リットル当たり、通常は5～500g、好ましくは20～300g、更に好ましくは30～200gの範囲にあることが好ましい。

[0156] 変性反応における変性剤の使用量は、共役ジエン重合体100gに対して、通常は0.01～150ミリモル、好ましくは0.1～100ミリモル、更に好ましくは0.2～50ミリモルの範囲にあることが好ましい。変性剤の使用量が少な過ぎると、変性共役ジエン重合体中に導入される変性基の量が少なくなり、変性効果が少なくなることがある。変性剤の使用量が多すぎると、変性共役ジエン重合体中に未反応変性剤が残存し、その除去に手間が

かかることがある。

[0157] 変性剤がアルコキシ基を有する有機珪素化合物の場合は、変性反応における変性剤の使用量は、金属化合物（A）に対して（変性剤／金属化合物（A））、10当量未満、好ましくは7当量以下、更に好ましくは5当量以下であることが好ましい。また、変性剤の使用量は、金属化合物（A）に対して（変性剤／金属化合物（A））、好ましくは0.1当量以上であることが好ましい。変性剤の使用量が少な過ぎると、変性共役ジエン重合体中に導入される変性基の量が少なくなり、変性効果が少なくなることがある。変性剤の使用量が多すぎると、変性過程においてゲル化が促進されることがある。

[0158] 所定時間、変性反応を行った後、重合槽または反応槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。

[0159] なお、本発明の変性共役ジエン重合体の製造方法における共役ジエン化合物の重合反応は、上述した本発明の共役ジエン重合体の製造方法の重合反応と同様にして実施することができる。変性共役ジエン重合体の場合は、重合温度は $-30\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲がより好ましい。ある実施態様においては、重合温度は $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲が特に好ましい。特に金属化合物（A）としてランタン（La）を含む金属化合物またはプラセオジム（Pr）を含む金属化合物を用いる場合は、重合温度は 40°C 以下、より好ましくは $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましい傾向がある。

[0160] 重合時間は1分～12時間の範囲が好ましく、5分～5時間が特に好ましく、10分～1時間がさらに好ましい。

[0161] 本発明の変性共役ジエン重合体の変性度は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定を用いる手法により算出することができる。これについて、変性シスー1，4ーポリブタジエンを例に、図1に基づいて詳細に説明する。

[0162] 図1において、縦軸は、GPC測定によって得られたポリマーの 274 nm におけるUV吸光度から得られるピーク面積値UVと、示差屈折率（RI）から得られるピーク面積値RIの比、 UV/RI の値を示す。横軸は、（

$1/M_n) \times 10^4$ の値を示し、 M_n は数平均分子量である。

[0163] 図1において、 $Li-BR$ （未変性）は、 Li 系触媒によるリビングアニオン重合によって1, 3-ブタジエンを重合したポリマーそのものの UV/RI の値を、異なる数平均分子量 M_n のポリマーについてプロットしたもので、直線として近似することができる。また、 $Li-BR$ （変性）は、 Li 系触媒によるリビングアニオン重合によって重合した後、重合末端と所定の変性剤を反応させて変性したポリマーの UV/RI の値を、異なる数平均分子量 M_n のポリマーについてプロットしたもので、直線として近似することができる。

[0164] リビングアニオン重合の場合は、ポリマー1分子と変性剤1分子が定量的に反応することから、ある数平均分子量（ M_{n1} ）における $Li-BR$ （変性）の UV/RI 値と $Li-BR$ （未変性）の UV/RI 値の差を A とする。これはその数平均分子量（ M_{n1} ）である1分子鎖に変性剤が1分子反応した場合の UV/RI 値の変化量を示すため、この値を基準に変性度を算出することができる。

[0165] $Li-BR$ と同様にして、ある数平均分子量（ M_{n1} ）である本発明の変性シス-1, 4-ポリブタジエンと、変性に用いたものと同じ方法で得られた未変性のシス-1, 4-ポリブタジエンについて、それぞれ UV/RI 値を算出してその差を B とすると、本発明の変性シス-1, 4-ポリブタジエンの変性度は、以下の式（1）で表すことができる。

[0166] 変性度 = B/A (1)

[0167] 本発明の変性共役ジエン重合体の変性度は、特に限定されるものではないが、0.1以上が好ましく、0.1を超えることがより好ましい。変性度が0.1未満では、変性による効果が十分でない場合がある。好ましい変性度においては、変性剤の極性官能基（アミノ基、アルコキシ基等）とフィラー（充填剤）の極性官能基との相互作用により、ゴム組成物中でのフィラーの分散性を高めることができる。

[0168] （共役ジエン重合体組成物、変性共役ジエン重合体組成物）

本発明の共役ジエン重合体組成物は、一種または二種以上の本発明の共役ジエン重合体を含むものであり、本発明の共役ジエン重合体 (α) と、 (α) 以外のジエン系重合体 (β) と、ゴム補強剤 (γ) とを含むことが好ましい。本発明の共役ジエン重合体組成物の製造方法は、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させて共役ジエン重合体 (α) を製造する工程を有することを特徴とするものである。換言すれば、本発明の共役ジエン重合体組成物の製造方法は、上述した本発明の共役ジエン重合体の製造方法により共役ジエン重合体 (α) を製造する工程を有することを特徴とするものである。

[0169] 本発明の変性共役ジエン重合体組成物は、一種または二種以上の本発明の変性共役ジエン重合体を含むものであり、本発明の変性共役ジエン重合体 (α') と、 (α') 以外のジエン系重合体 (β) と、ゴム補強剤 (γ) とを含むことが好ましい。本発明の変性共役ジエン重合体組成物の製造方法は、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させ、得られた共役ジエン重合体をさらに変性剤により変性させて変性共役ジエン重合体 (α') を製造する工程を有することを特徴とするものである。換言すれば、本発明の変性共役ジエン重合体組成物の製造方法は、上述した本発明の変性共役ジエン重合体の製造方法により変性共役ジエン重合体 (α') を製造する工程を有することを特徴とするものである。

[0170] 具体的には、本発明の共役ジエン重合体、及び本発明の変性共役ジエン重合体は、単独で、または他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤その他の通常の配合剤を加えて加硫し、タイヤ、ホース、ベルト、クローラ、その他の各種工業用品等の機械的特性、耐摩耗性等が要求されるゴム用途に使用することができる。

[0171] また、本発明の共役ジエン重合体、及び本発明の変性共役ジエン重合体は、プラスチック材料、例えば、耐衝撃性ポリスチレンの改質剤として使用する、すなわち、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物やゴム変性耐衝撃性ポリ

スチレン系樹脂組成物を製造することもできる。

[0172] 本発明に係る共役ジエン重合体組成物の混合割合は、好ましくは、共役ジエン重合体 (α) 90～5質量部と、(α) 以外のジエン系重合体 (β) 10～95質量部とからなるゴム成分 (α) + (β) 100質量部と、ゴム補強剤 (γ) 20～120質量部である。本発明に係る変性共役ジエン重合体組成物の混合割合は、好ましくは、変性共役ジエン重合体 (α') 90～5質量部と、(α') 以外のジエン系重合体 (β) 10～95質量部とからなるゴム成分 (α') + (β) 100質量部と、ゴム補強剤 (γ) 20～120質量部である。

[0173] 共役ジエン重合体組成物に含まれる (α)、及び変性共役ジエン重合体組成物に含まれる (α') 以外のジエン系重合体 (β) としては、加硫可能なゴムが好ましく、具体的には天然ゴム (NR)、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、ニトリルゴム (NBR)、ブチルゴム (IIR)、クロロプレンゴム (CR)、ポリイソプレン、ハイシスポリブタジエンゴム、ローシスポリブタジエンゴム (BR)、スチレンーブタジエンゴム (SBR)、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム等を挙げることができる。これらの中でもNR及びSBRが好ましい。さらにSBRの場合、特に限定されるものではないが、中でも溶液重合スチレンブタジエン共重合体ゴム (S-SBR) が特に好ましい。これらのゴムは単独でも、二種以上組合せて用いても良い。

[0174] 本発明で用いられるゴム補強剤 (γ) としては、各種のカーボンブラック、シリカ、活性炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強剤が挙げられる。これらの中でも、通常、カーボンブラック及びシリカが好ましい。これらのゴム補強剤は単独でも、二種以上組合せて用いても良い。

[0175] シリカは、二酸化珪素 (一般式 SiO_2 で示される) の他に、無水ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等のケイ酸塩などのケイ酸系充填材が挙げられる。また、乾燥シリカ、沈殿法シリカ、ゲル法シリカ、コロイダルシリカなどシリカの凝集状態、及び湿式法、乾式法などの製

造方法について特に制限されない。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。好ましくは、耐摩耗性の優れた湿式シリカが挙げられる。

[0176] また、シランカップリング剤を添加剤として使用することもできる。添加剤として使用するシランカップリング剤は、一般式 $R^7_n Si R^8_{4-n}$ で表わされる有機珪素化合物で、 R^7 はビニル基、アシル基、アリル基、アリルオキシ基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、クロル基、アルキル基、フェニル基、水素、スチリル基、メタクリル基、アクリル基、ウレイド基などから選ばれる反応基を有する炭素数1～20の有機基であり、 R^8 は、クロル基、アルコキシ基、アセトキシ基、イソプロペノキシ基、アミノ基などから選ばれる加水分解基であり、 n は1～3の整数を示す。上記のシランカップリング剤の R^7 としては、ビニル基及び／またはクロル基を含有するものが好ましい。

[0177] 添加剤のシランカップリング剤の添加量としては、シリカ等のフィラー100質量部に対して0.2～20質量部が好ましく、3～15質量部がより好ましく、5～15質量部が特に好ましい。上記の範囲よりも少ないと、スコーチの原因となることがある。また、上記の範囲よりも多いと、引張り特性、伸びの悪化の原因となることがある。

[0178] 本発明に係る共役ジエン重合体組成物、及び変性共役ジエン重合体組成物は、上記各成分を通常行われているバンバリー、オープンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得られる。

[0179] 本発明に係る共役ジエン重合体組成物、及び変性共役ジエン重合体組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

[0180] 加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などを用いることができる。加硫剤は、ゴム成分 (α) + (β) 又は (α') + (β) 100質量部に対して0.

5～3質量部程度を配合することが好ましい。

[0181] 加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などを用いることができる。

[0182] 老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。

[0183] 充填剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサーチュ、珪藻土等の無機充填剤、カーボンブラック、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

[0184] プロセスオイルは、アロマトニック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

[0185] 本発明によって得られる共役ジエン重合体組成物、及び変性共役ジエン重合体組成物は、タイヤ・防振ゴム・ベルト・ホース・免震ゴムなどの工業用品や、紳士靴、婦人靴、スポーツシューズなどの履物といった各種のゴム用途に使用することができる。その場合、ゴム成分中に少なくとも本発明のポリブタジエン等の本発明の共役ジエン重合体、又は本発明の変性共役ジエン重合体を10重量%以上含有するように配合することが好ましい。また、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物は、公知の各種成形品に用いることができるが、難燃性、耐衝撃強度、引張強度に優れるために電気・工業用途分野、包装材料、住宅関連材料、OA機器用材料、工具、日用品等に好適である。例えばテレビ、パソコン、エアコンなどの筐体、複写機やプリンターなど事務機器の外装材、冷凍食品、乳酸飲料、アイスクリームなどの食品容器といった広範な用途に用いることができる。

[0186] (タイヤ用ゴム組成物及びゴムベルト用ゴム組成物)

本発明の共役ジエン重合体組成物、及び本発明の変性共役ジエン重合体組成物は、ゴム成分(α) + (β) 又は (α') + (β) と、ゴム補強剤(γ) との混合割合をそれぞれ調整することにより、タイヤ用ゴム組成物及びゴムベルト用ゴム組成物として好適に用いることができる。

[0187] 本発明のタイヤは、本発明の共役ジエン重合体組成物、又は本発明の変性共役ジエン重合体組成物を用いたものである。第1の本発明のタイヤの製造方法は、共役ジエン重合体を含むタイヤの製造方法であって、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させて共役ジエン重合体を製造する工程、換言すれば、上述した本発明の共役ジエン重合体の製造方法により共役ジエン重合体を製造する工程を有することを特徴とするものである。第2の本発明のタイヤの製造方法は、変性共役ジエン重合体を含むタイヤの製造方法であって、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させ、得られた共役ジエン重合体をさらに変性剤により変性させて変性共役ジエン重合体を製造する工程、換言すれば、上述した本発明の変性共役ジエン重合体の製造方法により変性共役ジエン重合体を製造する工程を有することを特徴とするものである。

[0188] 本発明のゴムベルトは、本発明の共役ジエン重合体組成物、又は本発明の変性共役ジエン重合体組成物を用いたものである。第1の本発明のゴムベルトの製造方法は、共役ジエン重合体を含むゴムベルトの製造方法であって、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させて共役ジエン重合体を製造する工程、換言すれば、上述した本発明の共役ジエン重合体の製造方法により共役ジエン重合体を製造する工程を有することを特徴とするものである。第2の本発明のゴムベルトの製造方法は、変性共役ジエン重合体を含むゴムベルトの製造方法であって、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させ、得られた共役ジエン重合体をさらに変性剤により変性させて変性共役ジエン重合体を製造する工程、換言すれば、上述した本発明の変性共役ジエン重合体の製造方法により変性共役ジエン重合体を製造する工程を有することを特徴とするものである。

[0189] タイヤ用ゴム組成物の場合には、ゴム組成物は、本発明の共役ジエン重合体 (α) 又は本発明の変性共役ジエン重合体 (α') と、 (α) 又は (α') 以外のジエン系重合体 (β) とからなるゴム成分 (α) + (β) 又は (α

') + (β) と、ゴム補強剤 (γ) とを含み、上記ゴム成分 (α) + (β)
又は (α') + (β) 100質量部に対して上記ゴム補強剤 (γ) を30～
80質量部含有することが好ましい。

[0190] また、ゴムベルト用ゴム組成物の場合には、ゴム組成物は、本発明の共役ジエン重合体 (α) 又は本発明の変性共役ジエン重合体 (α') と、 (α)
又は (α') 以外のジエン系重合体 (β) とからなるゴム成分 (α) + (β)
又は (α') + (β) と、ゴム補強剤 (γ) とを含み、上記ゴム成分 (α)
+ (β) 又は (α') + (β) 100質量部に対して上記ゴム補強剤 (γ)
を20～70質量部含有することが好ましい。

[0191] 本発明に係るタイヤ用ゴム組成物及びゴムベルト用ゴム組成物は、共役ジエン重合体 (α) 又は変性共役ジエン重合体 (α') 以外のジエン系重合体 (β) を含み、共役ジエン重合体 (α) 又は変性共役ジエン重合体 (α') 90～5質量部に対して、共役ジエン重合体 (α) 又は変性共役ジエン重合体 (α') 以外のジエン系重合体 (β) 10～95質量部を配合することが好ましい。

[0192] 本発明に係るタイヤ用ゴム組成物及びゴムベルト用ゴム組成物に配合されるジエン系重合体 (β) としては、天然ゴム、スチレンーブタジエンゴム (SBR) 、及びポリイソプレンのうち少なくとも一種以上であることが好ましい。

[0193] 本発明に係るタイヤ用ゴム組成物及びゴムベルト用ゴム組成物に配合されるゴム補強剤 (γ) としては、各種のカーボンブラック、シリカ、活性炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム、タルク、マイカ等が挙げられる。中でも、カーボンブラック及びシリカのうち少なくとも一種以上であることが好ましい。

[0194] また、上記タイヤ用ゴム組成物及びゴムベルト用ゴム組成物に配合されるゴム補強剤 (γ) としては、特開2006-131819号で開示されているような、フラーレンを用いてもよい。フラーレンとしては、C60、C70、C60とC70の混合物やその誘導体が挙げられる。フラーレン誘導体

としては、PCBM (Phenyl C61-butyr ic acid methyl ester)、PCBNB (Phenyl C61-butyr ic acid n-butyl ester)、PCBIB (Phenyl C61-butyr ic acid l-butyl ester)、C70PCBM (Phenyl C71-butyr ic acid methyl ester)などが挙げられる。その他、水酸化フラーレン、酸化フラーレン、水素化フラーレンなども用いることができる。

[0195] (ビニル・シスーポリブタジエン (VCR))

本発明のポリブタジエンは、1, 3-ブタジエンをシスー1, 4重合し、次いでこの重合系でシンジオタクチックー1, 2重合することにより得られるポリブタジエン (ビニル・シスーポリブタジエン, VCR) であって、シスー1, 4重合の触媒として、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒、すなわちテルビウム (Tb)、ランタン (La)、ジスプロシウム (Dy)、プラセオジム (Pr)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm) またはガドリニウム (Gd) を含む金属化合物 (A)、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物 (B)、及び周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物 (C) を含む触媒を用いて製造したものである。本発明のポリブタジエンの製造方法は、1, 3-ブタジエンをシスー1, 4重合し、次いでこの重合系でシンジオタクチックー1, 2重合するポリブタジエンの製造方法であって、シスー1, 4重合の触媒として、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒を用いることを特徴とするものである。

[0196] 本発明においては、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒を用いて、共役ジエン重合体である1, 3-ブタジエンをシスー1, 4重合する。このシスー1, 4重合反応は、上述した本発明の共役ジエン重合体の製造方法の重合反応と同様にして実施することができる。このシスー1, 4重合反応の場合は、重合温度は-30~150℃の範囲が好ましく、0~100℃の範囲がさらに好ましく、10~80℃の範囲が特に好ましい。特に金属化合物 (

A)としてランタン(La)を含む金属化合物またはプラセオジウム(Pr)を含む金属化合物を用いる場合は、重合温度は40℃以下、より好ましくは0～30℃の範囲にあることが好ましい傾向がある。

[0197] 重合時間は1分～12時間が好ましく、3分～5時間がさらに好ましく、5分～1時間が特に好ましい。

[0198] 本発明で得られるビニル・シスーポリブタジエン(VCR)のシスー1,4重合成分としては、特に限定されるものではないが、シスー1,4構造が89%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、91%以上であることがより好ましく、92%以上であることがより好ましい。ある実施態様においては、VCRのシスー1,4重合成分としては、シスー1,4構造が93%以上であることがさらに好ましく、94%以上であることがさらに好ましく、95%以上であることが特に好ましい。

[0199] 本発明においては、1,3-ブタジエンをシスー1,4重合した後、次いで、得られたシスー1,4重合反応混合物にシンジオタクチックー1,2重合用触媒を添加し、この重合系でシンジオタクチックー1,2重合する。シンジオタクチックー1,2重合の実施に際して、前記のようにして得られたシスー1,4重合反応混合物に1,3-ブタジエンを添加しても、添加しなくてもよい。

[0200] シンジオタクチックー1,2重合の触媒としては、硫黄化合物を含む触媒系が好ましく、トリアルキルアルミニウム化合物と硫黄化合物とコバルト化合物又はニッケル化合物とを含む触媒系がより好ましい。

[0201] トリアルキルアルミニウム化合物としては、 R^6_3Al (式中、 R^6 は炭素数1～10の炭化水素基を示す。)で表される化合物が好ましい。トリアルキルアルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。中でも、トリエチルアルミニウムが好ましい。トリアルキルアルミニウム化合物は、シスー1,4重合用触媒(本発明の共役ジエン重合用触媒)の(C)成分であり、それをそのまま用

いることもでき、シンジオタクチックー1，2重合の実施に際してトリアルキルアルミニウム化合物を添加しても、添加しなくてもよい。

[0202] 硫黄化合物としては、二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル、キサントゲン酸化合物などが挙げられる。中でも、二硫化炭素が好ましい。

[0203] コバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。好ましいコバルト化合物としては、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアリールフォスフィン錯体、トリアルキルフォスフィン錯体、ピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体等が挙げられる。中でも、2-エチルヘキサン酸コバルトが好ましい。

[0204] ニッケル化合物としては、ナフテン酸ニッケル、2-エチルヘキサン酸ニッケル、ステアリン酸ニッケルなどが挙げられる。

[0205] トリアルキルアルミニウム化合物の使用量は、1，3-ブタジエン1モル当たり0.1ミリモル以上、より好ましくは0.3～50ミリモル、特に好ましくは0.5～50ミリモルであることが好ましい。コバルト化合物又はニッケル化合物の使用量は、1，3-ブタジエン1モル当たり0.001ミリモル以上、より好ましくは0.001～0.3ミリモル、特に好ましくは0.003～0.03ミリモルであることが好ましい。硫黄化合物の濃度は、20ミリモル/L以下、特に好ましくは0.01～10ミリモル/Lであることが好ましい。

[0206] また水はシンジオタクチックー1，2重合において添加しても添加しなくてもよいが、添加する場合はトリアルキルアルミニウム化合物1ミリモルに対して、1.1ミリモル以下、好ましくは1ミリモル以下であることが好ましい。

[0207] 1，3-ブタジエンをシンジオタクチックー1，2重合する温度は、好ま

しくは0℃～100℃、より好ましくは10～100℃、更に好ましくは20～100℃の温度範囲が好ましい。

[0208] シンジオタクチックー1，2重合する際の重合系には、前記のシス重合液（シスー1，4重合反応混合物）100質量部当たり1～50質量部、好ましくは1～20質量部の1，3ーブタジエンを添加することで、シンジオタクチックー1，2重合時のSPB（1，2ーポリブタジエン）の収量を増大させることができる。なお、上述のように、シスー1，4重合反応混合物に1，3ーブタジエンを添加しても、添加しなくてもよい。

[0209] シンジオタクチックー1，2重合する重合時間（平均滞留時間）は、好ましくは1分～2時間、より好ましくは2分～2時間、より好ましくは5分～1時間、特に好ましくは10分～1時間の範囲が好ましい。

[0210] 重合は重合槽（重合器）内にて重合溶液を攪拌混合して行う。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。シンジオタクチックー1，2重合に用いる重合槽としてはシンジオタクチックー1，2重合中に重合溶液が更に高粘度となり、ポリマーが付着しやすいので高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

[0211] 重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤としては、フェノール系の老化防止剤、リン系の老化防止剤、硫黄系の老化防止剤などが挙げられる。老化防止剤は単独でも2種以上組み合わせて用いてもよく、老化防止剤の添加量は例えば、VCR100質量部に対して0.001～5質量部である。

[0212] 次に重合停止剤を重合系に加えて重合反応を停止する。例えば重合反応終了後、重合停止槽に供給し、この重合溶液にメタノール、エタノールなどのアルコール、水などの極性溶媒を大量に投入する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合溶液に導入する方法などの、それ自体公知の方法である。次いで通常の方法に従い、生成したVCRを分離、洗浄、乾燥する。

[0213] このようにして得られたVCRは、例えば、(I)沸騰n-ヘキサン不溶分(H. I.) 3~30重量%と、(II)沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%とからなる。(II)沸騰n-ヘキサン可溶分は、ミクロ構造が好ましくは90%以上のシス-1, 4-ポリブタジエンである。(I)沸騰n-ヘキサン不溶分は、融点が180~215℃のSPB(シンジオタクチック-1, 2ポリブタジエン)である。

[0214] 本発明で得られるVCRの100℃でのムーニー粘度(ML)は、好ましくは20~200、より好ましくは25~100、特に好ましくは30~70である。

[0215] また、VCR中に分散したSPBはシス-1, 4-ポリブタジエンマトリックス中に微細な結晶として均一に分散している。

[0216] (ポリブタジエン組成物(VCR組成物))

本発明のポリブタジエン組成物(VCR組成物)は、一種または二種以上の本発明のポリブタジエン(ビニル・シス-ポリブタジエン, VCR)を含むものであり、本発明のポリブタジエン(α'')と、(α'')以外のジエン系重合体(β)と、ゴム補強剤(γ)とを含むことが好ましい。本発明のポリブタジエン組成物(VCR組成物)の製造方法は、上述した本発明の共役ジエン重合用触媒を用いて1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、次いでこの重合系でシンジオタクチック-1, 2重合してポリブタジエン(α'')を製造する工程を有することを特徴とするものである。

[0217] 具体的には、本発明のVCRは、単独で、または他の合成ゴムもしくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックやシリカなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤その他通常の配合剤を加えて加硫し、トレッド、サイドウォール、スティフナー、ビードフィラー、インナーライナー、カーカスなどに、その他、ホース、ベルト、その他の各種工業用品等の機械的特性及び耐摩耗性が要求されるゴム用途に使用することができる。また、プラスチックの改質剤として使用することもできる。

- [0218] 本発明に係るポリブタジエンゴム組成物の混合割合は、好ましくは、VCR (α'') 5～80質量部と、(α'') 以外のジエン系重合体 (β) 95～20質量部とからなるゴム成分 (α'') + (β) 100質量部と、ゴム補強剤 (γ) 20～120質量部である。さらに好ましくは、VCR (α'') 20～80質量部と、(α'') 以外のジエン系重合体 (β) 80～20質量部とからなるゴム成分 (α'') + (β) 100質量部と、ゴム補強剤 (γ) 30～100質量部である。
- [0219] ポリブタジエンゴム組成物に含まれる (α'') 以外のジエン系重合体 (β) としては、加硫可能なゴムが好ましく、具体的には天然ゴム (NR)、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、ニトリルゴム (NBR)、ブチルゴム (IIR)、クロロプレンゴム (CR)、ポリイソプレン、ハイスポリブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム (BR)、スチレンーブタジエンゴム (SBR)、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム等を挙げることができる。これらの中でもNR及びSBRが好ましい。これらのゴムは単独でも、二種以上組合せて用いても良い。
- [0220] 本発明のポリブタジエンゴム組成物のゴム補強剤 (γ) としては、シリカ、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサーチュ、珪藻土等の無機充填剤、カーボンブラック、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられ、カーボンブラックやシリカが好ましい。これらの充填剤 (ゴム補強剤) も単独でも、二種以上組合せて用いても良い。
- [0221] シリカは、二酸化ケイ素 (一般式 SiO_2 で示される) の他に、無水ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等のケイ酸塩などのケイ酸系充填材が挙げられる。また、乾燥シリカ、沈殿法シリカ、ゲル法シリカ、コロイダルシリカなどシリカの凝集状態、及び湿式法、乾式法などの製造方法について特に制限されない。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。好ましくは、耐摩耗性の優れた湿式シリカが挙げられる。

[0222] また、シランカップリング剤を添加剤として使用することもできる。添加剤として使用するシランカップリング剤は、本発明の共役ジエン重合体組成物、及び変性共役ジエン重合体組成物で挙げたものと同様のものが挙げられる。シランカップリング剤の添加量も、通常、本発明の共役ジエン重合体組成物、及び変性共役ジエン重合体組成物と同様の範囲が好ましい。

[0223] 加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などを用いることができる。加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などを用いることができる。プロセスオイルは、アロマトニック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

[0224] 本発明のポリブタジエンゴム組成物は、各成分をバンバリーミキサー、オープンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて、通常行われている方法により混練りすることで得られる。

[0225] 配合剤としては前記の充填剤、加硫剤、加硫助剤及びプロセスオイルの他に、通常ゴム業界で用いられる老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを用いてもよい。老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。

実施例

[0226] 以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。重合条件並びに重合結果、あるいは重合条件、変性条件並びに重合結果については表にまとめて記載した。物性等の測定方法は以下の通りである。

[0227] 触媒活性：重合反応に使用した触媒の中心金属 1 mmol 当たり、重合時間 1 時間当たりの重合体収量（g または kg）である。例えば、触媒がテルビウム化合物の場合には、重合反応に使用したテルビウム化合物のテルビウム金属 1 mmol 当たり、重合時間 1 時間当たりの重合体収量（g または kg）である。

[0228] （ポリブタジエン、変性ポリブタジエンの評価）

ミクロ構造：赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス 734 cm^{-1} 、トランス 967 cm^{-1} 、ビニル 910 cm^{-1} の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

[0229] 数平均分子量 (M_n) 並びに重量平均分子量 (M_w) : ポリスチレンを標準物質としてテトラヒドロフランを溶媒として温度 40°C で、GPC (株式会社島津製作所製) 法により行い、得られた分子量分布曲線から求めた検量線を用いて計算し、数平均分子量並びに重量平均分子量を求めた。

[0230] 分子量分布 : ポリスチレンを標準物質として用いたGPCから求めた重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n の比である M_w/M_n によって評価した。

[0231] ゲル化 : ゲル化の有無は、変性ポリマーと未変性ポリマーのゲル浸透クロマトグラフ (GPC) の示差屈折率 (RI) 面積比 (C) によって以下のように定義して、Cが0.9未満の場合、ゲル化有りと規定する。なお、GPC測定前にポリマー溶液をメンブランフィルター (ジーエルサイエンス株式会社製、GLクロマトディスク25N、孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$) でろ過しており、ゲルがある場合はRIの溶出面積が低下する。

[0232] $C = B / A$

A : 未変性ポリマーのGPCのRI面積

B : 変性ポリマーのGPCのRI面積

C : GPCのRI面積比

[0233] (組成物の評価)

加工性 : JIS-K6300-1に従い、株式会社島津製作所製のムーニー粘度計を使用して、組成物を 100°C で1分間予熱した後、4分間測定して組成物のムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100°C) を測定し、各表では記載された比較例を各々100として指数表示した。ムーニー粘度が小さいほうが加工性がよい。なお、表中の指数は加工性がよいほど大きくなるように記載した。

[0234] 引張応力 (300%) : JIS-K6251に準拠して300%引張応力

を測定し、各表では記載された比較例を各々100として指数表示した。指数は大きいほど良好である。

[0235] 引張応力(100%) : J I S - K 6 2 5 1 に準拠して、100%引張応力を測定し、各表では記載された比較例を各々100として指数表示した。指数は大きいほど良好である。

[0236] 引張応力(50%) : J I S - K 6 2 5 1 に準拠して50%引張応力を測定し、各表では記載された比較例を各々100として指数表示した。指数は大きいほど良好である。

[0237] 破断強度 : J I S - K 6 2 5 1 に従い、破断時の応力を測定し、各表では記載された比較例を各々100として指数表示した。指数は大きいほど良好である。

[0238] 破断伸び : J I S - K 6 2 5 1 に従い、破断時の伸びを測定し、各表では記載された比較例を各々100として指数表示した。指数は大きいほど良好である。

[0239] 耐摩耗性(ランボーン摩耗性) : ランボーン摩耗性は、J I S - K 6 2 6 4 に規定されている測定法に従って、スリップ率40%または20%で測定し、各表では記載された比較例を各々100として指数表示した。指数は大きいほど良好である。

[0240] 反撥弾性 : J I S - K 6 2 5 5 に従い、ダンロップ・トリプソメーターを使用して室温で反撥弾性を測定し、各表では記載された比較例を各々100として指数表示した。指数は大きいほど良好である。

[0241] 低発熱性・永久歪 : J I S - K 6 2 6 5 に準じてフレクソメーターにより、測定温度100℃において、25分間で上昇した発熱量及び永久歪を測定し、各表では記載された比較例を各々100として指数表示した。低発熱性(発熱量)および永久歪は小さいほうがよい。なお、表中の指数は低発熱性・永久歪がよいほど大きくなるように記載した。

[0242] シリカ又はフィラー分散性 : 貯蔵弾性率(G')のひずみ依存性(ペイン効果)により組成物中におけるシリカ又はフィラーの分散性について、アル

ファーテクノロジー社製のゴム加工性解析装置 R P A - 2 0 0 0 を使い、 120°C 、 1 Hz の周波数の条件で動的ひずみ分析を行った。ペイン効果は、ひずみ 25% 時の G' とひずみ 0.5% 時の G' の比($G'_{25\%}/G'_{0.5\%}$)を、各表では記載された比較例を各々 100 とした指数で表示した。指数が大きいほど、補強剤の分散性が良好であることを示す。

[0243] 低燃費性 ($\tan \delta$ (60°C)) : 粘弾性測定装置 (G A B O 社製、E P L E X O R 1 0 0 N) を用い、温度範囲 $-120^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、周波数 16 Hz 、動歪み 0.3% で測定し、 60°C における $\tan \delta$ を低燃費性の指標として用いた。各表では記載された比較例を各々 100 として指数表示した。低燃費性 ($\tan \delta$) は小さいほうがよい。なお、表中の指数は低燃費性がよいほど大きくなるように記載した。

[0244] 低燃費性 ($\tan \delta$ (50°C)) : 粘弾性測定装置 (G A B O 社製、E P L E X O R 1 0 0 N) を用い、温度範囲 $-120^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、周波数 16 Hz 、動歪み 0.3% で測定し、 50°C における $\tan \delta$ を低燃費性の指標として用いた。各表では記載された比較例を各々 100 として指数表示した。低燃費性 ($\tan \delta$) は小さいほうがよい。なお、表中の指数は低燃費性がよいほど大きくなるように記載した。

[0245] 低燃費性 ($\tan \delta$ (30°C)) : 粘弾性測定装置 (G A B O 社製、E P L E X O R 1 0 0 N) を用い、温度範囲 $-120^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、周波数 16 Hz 、動歪み 0.3% で測定し、 30°C における $\tan \delta$ を低燃費性の指標として用いた。各表では記載された比較例を各々 100 として指数表示した。低燃費性 ($\tan \delta$) は小さいほうがよい。なお、表中の指数は低燃費性がよいほど大きくなるように記載した。

[0246] ウエットグリップ性能 ($\tan \delta$ (0°C)) : 粘弾性測定装置 (G A B O 社製、E P L E X O R 1 0 0 N) を用い、温度範囲 $-120^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、周波数 16 Hz 、動歪み 0.3% で測定し、 0°C における $\tan \delta$ をウエットグリップ性能の指標として用いた。各表では記載された比較例を各々 100 として指数表示した。指数は大きいほど良好である。

[0247] 低温特性（ -30°C 貯蔵弾性率（ E' ））：粘弾性測定装置（GABO社製、E P L E X O R 100N）を用いて、温度範囲 $-120^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、周波数 16Hz 、動的歪み 0.3% の条件で測定し、 -30°C における貯蔵弾性率（ E' ）を用いた。各表では記載された比較例を各々 100 として指数表示した（指数は大きいほど -30°C における弾性率が低く良好）。

[0248] スウェル：加工性測定装置（モンサント社、MPT）を用いて配合物の押出加工性の目安として 100°C 、 100sec^{-1} のせん断速度で押出時の配合物の径とダイオリフィス径（但し、 $L/D=1.5\text{mm}/1.5\text{mm}$ ）の比を測定した。数値が小さいほど押出加工における寸法安定性がよい。なお、各表では記載された比較例を各々 100 とした指数で表示し、押出加工における寸法安定性がよいほど大きくなるように記載した。

[0249] （VCRの評価）

ムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 100°C ）：JIS-K6300-1に従い株式会社島津製作所製のムーニー粘度計を使用して 100°C で1分間予熱したのち、4分間測定してゴムのムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 100°C ）として表示した。

[0250] 沸騰 n -ヘキサン不溶分（H. I.）：示差走査熱量計（株式会社島津製作所製、DSC-50）により測定した融解熱量と、実測H. I. 測定法で得られたH. I. の検量線から求めた。実測H. I. は 2g のビニル・シスーポリブタジエンゴムを 200mL の n -ヘキサンにて4時間ソックスレー抽出器によって沸騰抽出した抽出残部を質量部で示した。

[0251] ポリマー中のSPB部の融点（ T_m ）：試料約 10mg 、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした場合の値を示差走査熱量計（株式会社島津製作所製、DSC-50）により、昇温時の吸熱ピークおよび降温時の発熱ピークそれぞれのピークトップ温度から求めた。

[0252] （VCR組成物の評価）

耐疲労性：定伸張疲労試験機（株式会社上島製作所製）を用いて、加硫物の耐疲労性を評価した。ダンベル状3号形（JIS-K6251）に打ち抜

いた加硫試験片の中央に0.5mmの傷を入れ、初期歪50%、300回／分の条件で試験片が破断した伸張回数を測定した。

[0253] 耐摩耗性：加硫物の耐摩耗性は、ランボーン摩耗試験（JIS-K6264）に従い評価した。スリップ率は20%とした。

[0254] （実施例A1-1）

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒250ml及びブタジエン250mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2mol/L）1.0mlを添加した。次に、トリス（2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト）テルビウム（Tb(dpm)₃）のシクロヘキサン溶液（0.01mol/L）0.2mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（0.004mol/L）1.0mlを添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表A1-1に示した。

[0255] （実施例A1-2）

トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2mol/L）の添加量を1.5mlに変えた以外は実施例A1-1と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表A1-1に示した。

[0256] （実施例A1-3）

トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2mol/L）の添加量を2.0mlに変えた以外は実施例A1-1と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表A1-1に示した。

[0257] （実施例A1-4）

トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2mol/L）の添加量を1.5mlに変え、重合温度を70℃に変え、70℃で25

分間重合した以外は実施例 A 1 - 1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 1 - 1 に示した。

[0258] (実施例 A 1 - 5)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 1.5 ml に変え、重合温度を 60℃ に変え、60℃ で 25 分間重合した以外は実施例 A 1 - 1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 1 - 1 に示した。

[0259] (実施例 A 1 - 6)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 1.5 ml に変え、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) の添加量を 1.5 ml に変えた以外は実施例 A 1 - 1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 1 - 1 に示した。

[0260] (実施例 A 1 - 7)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 500 ml 及びブタジエン 500 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 3.1 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー 3, 5-ヘプタンジオナト) テルビウム (Tb(dpm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.4 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.0 ml を添加した。50℃ で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 5 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80℃ で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 A 1 - 1 に示した。

[0261] (実施例 A 1 - 8)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L)

L) の添加量を 3.2 mL に変え、重合時間を 20 分間に変え、50℃で 20 分間重合した以外は実施例 A1-7 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A1-1 に示した。

[0262] (実施例 A1-9)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 3.3 mL に変えた以外は実施例 A1-7 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A1-1 に示した。

[0263] (実施例 A1-10)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 295 mL 及びブタジエン 300 mL からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.8 mL を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) テルビウム (Tb(dpm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.24 mL を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.2 mL を添加した。50℃で 20 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 4 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80℃で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 A1-1 に示した。

[0264] (比較例 A1-1)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 mL 及びブタジエン 250 mL からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 mL を添加した。次に、バーサチック酸ネオジム (Nd(Ver)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.2 mL を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.0 mL を添加した。50℃で

25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表A1-1に示した。

[0265] (比較例A1-2)

バーサチック酸ネオジム ($\text{Nd}(\text{Ver})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.2 ml に代えて、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ネオジム ($\text{Nd}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.4 ml を添加した以外は比較例A1-1と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表A1-1に示した。

[0266]

[表A1-1]

	触媒	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Cat/hr)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例A1-1	Tb(dpm) ₃	68.8	41448	96.3	2.8	0.9	26.1	80.3	3.07
実施例A1-2	Tb(dpm) ₃	62.7	37824	95.4	3.6	1.0	18.5	53.0	2.87
実施例A1-3	Tb(dpm) ₃	57.9	34944	94.6	4.4	1.0	14.3	36.7	2.57
実施例A1-4	Tb(dpm) ₃	55.4	33408	93.6	5.0	1.4	14.0	44.9	3.22
実施例A1-5	Tb(dpm) ₃	58.9	35520	94.8	4.1	1.2	15.9	48.7	3.06
実施例A1-6	Tb(dpm) ₃	45.1	27240	95.7	3.2	1.0	16.4	41.3	2.51
実施例A1-7	Tb(dpm) ₃	80.9	48834	95.9	3.2	0.9	20.9	68.1	3.26
実施例A1-8	Tb(dpm) ₃	50.7	38250	95.6	3.5	1.0	17.2	45.0	2.62
実施例A1-9	Tb(dpm) ₃	66.0	39840	95.4	3.7	1.0	19.1	58.3	3.06
実施例A1-10	Tb(dpm) ₃	58.3	43613	95.6	3.5	1.0	18.0	48.8	2.71
比較例A1-1	Nd(Ver) ₃	17.6	10488	86.7	12.0	1.3	12.6	35.9	2.85
比較例A1-2	Nd(dpm) ₃	30.5	18204	90.8	8.1	1.1	15.6	60.6	3.89

[0267] 表A1-1より、比較例A1-1と最も近い条件で重合させた実施例A1-1は、触媒活性が比較例A1-1の約4倍と極めて高く、得られた重合体のスルー1, 4構造含有率も高いことがわかる。

[0268] 以上のように、本発明のテルビウム化合物を含有する共役ジエン重合用触

媒を用いることにより、シスー１，４構造含有率の高い共役ジエン重合体を高活性で製造することができる。

[0269] (実施例 A 1 - 1 1)

実施例 A 1 - 9 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 A 1 - 2 に示す配合処方に従って、プラストミルで天然ゴム、カーボンブラック（I S A F）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン 6 C）、オイル（株式会社ジャパンエナジー製 ナフテニックオイル）を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー NS）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 1 - 3 に示した。

[0270] (比較例 A 1 - 3)

実施例 A 1 - 9 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR 150 L（C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例 A 1 - 1 1 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 1 - 3 に示した。

[0271] 配合処方を表 A 1 - 2 に示す。表 A 1 - 2 中の数値は、質量部である。

[0272]

[表A1-2]

	実施例A1-11	比較例A1-3
実施例A1-9	50	
150L		50
天然ゴム	50	50
カーボンブラック	50	50
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	2	2
老化防止剤	2	2
オイル	3	3
加硫促進剤	1	1
粉末硫黄	1.5	1.5

[0273] 得られた配合物の評価結果を表 A 1 - 3 に示す。

[0274] [表A1-3]

	実施例A1-11	比較例A1-3
加工性	104	100
引張応力(300%)	102	100
反撥弾性	100	100
低発熱性	116	100
永久歪	119	100
低温貯蔵弾性率E'(-30℃)	209	100
tan δ (60℃)	106	100

[0275] 表 A 1 - 3 中の数値は、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L (Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体) を用いた比較例 A 1 - 3 の各特性値を基準 (100) としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0276] 表 A 1 - 3 に示すとおり、実施例 A 1 - 9 で得られるポリブタジエンを用

いた実施例 A 1 - 1 1 の組成物は、UBEPOL BR 1 5 0 L を用いた比較例 A 1 - 3 の組成物よりも加工性、機械強度、低発熱性、永久歪、低温特性（低温貯蔵弾性率）、低燃費性（ $\tan \delta$ （60℃））に優れている。

[0277] （実施例 A 1 - 1 2）

実施例 A 1 - 1 0 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 A 1 - 4 に示す配合処方に従って、プラストミルで SBR、シリカ（東ソー・シリカ株式会社製 Nipsil

AQ）、シランカップリング剤（エボニック・デグサ社製 Si 69）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン 6 C）、オイルを加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤 1（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー CZ）、加硫促進剤 2（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー D）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 1 - 5 に示した。

[0278] （比較例 A 1 - 4）

実施例 A 1 - 1 0 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR 1 5 0 L（Co 系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例 A 1 - 1 2 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 1 - 5 に示した。

[0279] 配合処方を表 A 1 - 4 に示す。表 A 1 - 4 中の数値は、質量部である。

[0280]

[表A1-4]

	実施例A1-12	比較例A1-4
実施例A1-10	30	
BR150L		30
SBR	70	70
シリカ	65	65
シランカップリング剤	5.2	5.2
オイル	25	25
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	1	1
老化防止剤	1	1
加硫促進剤1	1.7	1.7
加硫促進剤2	2	2
粉末硫黄	1.4	1.4

[0281] 得られた配合物の評価結果を表A 1－5に示す。

[0282] [表A1-5]

	実施例A-12	比較例A1-4
引張応力(300%)	103	100
反撥弾性	101	100
シリカ分散性	113	100
低温貯蔵弾性率E'(-30℃)	122	100
tan δ (0℃)	104	100

[0283] 表A 1－5中の数値は、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L（C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた比較例A 1－4の各特性値を基準（100）としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0284] 表A 1－5に示すとおり、実施例A 1－10で得られるポリブタジエンを用いた実施例A 1－12の組成物は、UBEPOL BR150Lを用いた比較例A 1－4の組成物よりも機械強度、反撥弾性、シリカ分散性、低温特

性（低温貯蔵弾性率）、ウエットグリップ性能（ $\tan \delta$ （0℃））に優れている。

[0285]（実施例 A 2－1）

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）1.0 ml を添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ランタン（ $\text{La}(\text{dpm})_3$ ）のトルエン溶液（0.01 mol/L）0.2 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）1.0 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 A 2－1 に示した。

[0286]（実施例 A 2－2）

トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）の添加量を 1.3 ml に変え、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ランタン（ $\text{La}(\text{dpm})_3$ ）のトルエン溶液（0.01 mol/L）の添加量を 0.5 ml に変え、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）の添加量を 2.5 ml に変えた以外は実施例 A 2－1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 2－1 に示した。

[0287]（実施例 A 2－3）

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 495 ml 及びブタジエン 500 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）2.0 ml を添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-

3, 5-ヘプタンジオナト)ランタン ($\text{La}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.01 mol/L) 1.0 mL を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 5.0 mL を添加した。50℃で40分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 5 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表A2-1に示した。

[0288] (実施例A2-4)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 2.1 mL に変えた以外は実施例A2-3と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表A2-1に示した。

[0289] (実施例A2-5)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 395 mL 及びブタジエン 400 mL からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.6 mL を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ランタン ($\text{La}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.01 mol/L) 0.8 mL を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 4.0 mL を添加した。50℃で30分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 4 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表A2-1に示した。

[0290] (実施例A2-6)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 1.5 mL に変え、重合時間を20分間に変え、50℃で2

0分間重合した以外は実施例A2-5と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表A2-1に示した。

[0291] [表A2-1]

	触媒	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Cat/hr)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/ 10^4	Mw/ 10^4	Mw/Mn
実施例A2-1	La(dpm) ₃	27.0	16080	96.1	3.0	0.8	15.9	40.8	2.56
実施例A2-2	La(dpm) ₃	42.7	10229	94.9	4.3	0.8	16.0	36.3	2.27
実施例A2-3	La(dpm) ₃	59.4	8942	94.4	4.9	0.8	21.9	54.1	2.47
実施例A2-4	La(dpm) ₃	64.0	9626	94.9	4.3	0.8	23.0	57.2	2.49
実施例A2-5	La(dpm) ₃	52.3	10485	95.8	3.4	0.8	22.9	55.9	2.45
実施例A2-6	La(dpm) ₃	38.7	11644	96.2	3.0	0.7	21.9	51.0	2.34
比較例A1-1	Nd(Ver) ₃	17.6	10488	86.7	12.0	1.3	12.6	35.9	2.85

[0292] 比較例A1-1の重合結果も表A2-1に示した。表A2-1より、比較例A1-1と最も近い条件で重合させた実施例A2-1は、触媒活性が比較例A1-1よりも高く、得られた重合体のシス-1,4構造含有率も高いこ

とがわかる。

[0293] 以上のように、本発明のランタン化合物を含有する共役ジエン重合用触媒を用いることにより、シスー１，４構造含有率の高い共役ジエン重合体を高活性で製造することができる。

[0294] (実施例 A 2－7)

実施例 A 2－3 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 A 2－2 に示す配合処方に従って、プラストミルで天然ゴム、カーボンブラック（I S A F）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン 6 C）、オイル（株式会社ジャパンエナジー製 ナフテニックオイル）を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー N S）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 2－3 に示した。

[0295] (比較例 A 2－2)

実施例 A 2－3 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR 150 L（C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例 A 2－7 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 2－3 に示した。

[0296] 配合処方を表 A 2－2 に示す。表 A 2－2 中の数値は、質量部である。

[0297]

[表A2-2]

	実施例A2-7	比較例A2-2
実施例A2-3	50	
150L		50
天然ゴム	50	50
カーボンブラック	50	50
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	2	2
老化防止剤	2	2
オイル	3	3
加硫促進剤	1	1
粉末硫黄	1.5	1.5

[0298] 得られた配合物の評価結果を表A 2－3に示す。

[0299] [表A2-3]

	実施例A2-7	比較例A2-2
引張応力(50%)	102	100
反撥弾性	100	100
低発熱性	111	100
永久歪	133	100
低温貯蔵弾性率E'(-30℃)	162	100
tan δ (60℃)	105	100

[0300] 表A 2－3中の数値は、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150 L (Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた比較例A 2－2の各特性値を基準(100)としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0301] 表A 2－3に示すとおり、実施例A 2－3で得られるポリブタジエンを用

いた実施例 A 2-7 の組成物は、UBEPOL BR150L を用いた比較例 A 2-2 の組成物よりも機械強度、低発熱性、永久歪、低温特性（低温貯蔵弾性率）、低燃費性（ $\tan \delta$ （60℃））に優れている。

[0302] （実施例 A 2-8）

実施例 A 2-6 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 A 2-4 に示す配合処方に従って、プラストミルで SBR、シリカ（東ソー・シリカ株式会社製 Nipsil

AQ）、シランカップリング剤（エボニック・デグサ社製 Si69）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン 6C）、オイルを加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤 1（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー CZ）、加硫促進剤 2（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー D）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 2-5 に示した。

[0303] （比較例 A 2-3）

実施例 A 2-6 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L（Co 系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例 A 2-8 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。

[0304] 配合処方を表 A 2-4 に示す。表 A 2-4 中の数値は、質量部である。

[0305]

[表A2-4]

	実施例A2-8	比較例A2-3
実施例A2-6	30	
BR150L		30
SBR	70	70
シリカ	65	65
シランカップリング剤	5.2	5.2
オイル	25	25
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	1	1
老化防止剤	1	1
加硫促進剤1	1.7	1.7
加硫促進剤2	2	2
粉末硫黄	1.4	1.4

[0306] 得られた配合物の評価結果を表A2-5に示す。

[0307] [表A2-5]

	実施例A2-8	比較例A2-3
引張応力(50%)	101	100
破断強度	100	100
破断伸び	102	100
シリカ分散性	101	100
tan δ (0℃)	104	100

[0308] 表A2-5中の数値は、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L（C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた比較例A2-3の各特性値を基準（100）としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0309] 表A2-5に示すとおり、実施例A2-6で得られるポリブタジエンを用いた実施例A2-8の組成物は、UBEPOL BR150Lを用いた比較例A2-3の組成物よりも機械強度、シリカ分散性、ウェットグリップ性能

($\tan \delta$ (0°C)) に優れている。

[0310] (実施例 A 3-1)

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

[0311] (実施例 A 3-2)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 1.25 ml に変えた以外は実施例 A 3-1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 3-1 に示した。

[0312] (実施例 A 3-3)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 1.5 ml に変えた以外は実施例 A 3-1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 3-1 に示した。

[0313] (実施例 A 3-4)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 2.0 ml に変えた以外は実施例 A 3-1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 3-1 に示した。

[0314] (実施例 A 3-5)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L)

L) の添加量を 0.75 ml に変えた以外は実施例 A 3-1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 3-1 に示した。

[0315] (実施例 A 3-6)

トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) の添加量を 0.5 ml に変えた以外は実施例 A 3-1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 3-1 に示した。

[0316] (実施例 A 3-7)

トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) の添加量を 0.75 ml に変えた以外は実施例 A 3-1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 3-1 に示した。

[0317] (実施例 A 3-8)

トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) の添加量を 1.5 ml に変えた以外は実施例 A 3-1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 3-1 に示した。

[0318] (実施例 A 3-9)

重合温度を 60℃ に変え、60℃ で 25 分間重合した以外は実施例 A 3-1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 3-1 に示した。

[0319] (実施例 A 3-10)

重合温度を 70℃ に変え、70℃ で 25 分間重合した以外は実施例 A 3-1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 3-1 に示した。

[0320] (実施例 A 3-11)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 195 ml 及びブタジエン 300 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 mL を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタンジオナト) ジスプロシウム (Dy(dpm)_3) のトルエン溶液 (0.005 mol/L) 0.4 mL を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.0 mL を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表A3-1に示した。

[0321] (実施例A3-12)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、ブタジエン 500 mL を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 mL を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタンジオナト) ジスプロシウム (Dy(dpm)_3) のトルエン溶液 (0.005 mol/L) 0.4 mL を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.0 mL を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表A3-1に示した。

[0322] (実施例A3-13)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 545 mL 及びブタジエン 550 mL からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 3.4 mL を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタンジオナト) ジスプロシウム (Dy(dpm)_3) のトルエン

溶液 (0.005 mol/L) 0.88 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.2 ml を添加した。50℃で20分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 5 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 A 3-1 に示した。

[0323] (実施例 A 3-14)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 295 ml 及びブタジエン 300 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.95 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ジスプロシウム (Dy (dpm)₃) のトルエン溶液 (0.005 mol/L) 0.48 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.2 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 4 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 A 3-1 に示した。

[0324]

[表A3-1]

	触媒	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Cat/hr)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例A3-1	Dy(dpm) ₃	67.5	40296	96.2	2.9	0.9	24.0	82.7	3.45
実施例A3-2	Dy(dpm) ₃	67.5	40296	95.7	3.4	0.9	20.1	68.6	3.41
実施例A3-3	Dy(dpm) ₃	66.9	39960	95.3	3.8	0.9	18.3	60.3	3.29
実施例A3-4	Dy(dpm) ₃	63.2	37800	94.6	4.4	1.0	14.3	43.4	3.05
実施例A3-5	Dy(dpm) ₃	59.2	35364	96.6	2.5	0.9	25.6	85.8	3.35
実施例A3-6	Dy(dpm) ₃	58.1	34620	96.2	2.9	0.9	21.0	66.8	3.18
実施例A3-7	Dy(dpm) ₃	58.8	35064	96.2	2.9	1.0	21.9	68.2	3.12
実施例A3-8	Dy(dpm) ₃	58.6	35004	96.4	2.7	1.0	22.8	72.3	3.17
実施例A3-9	Dy(dpm) ₃	74.5	44472	95.3	3.5	1.2	19.6	65.3	3.34
実施例A3-10	Dy(dpm) ₃	65.3	38976	94.8	3.9	1.3	18.1	66.2	3.65
実施例A3-11	Dy(dpm) ₃	69.6	41520	96.8	2.3	0.9	23.2	75.9	3.28
実施例A3-12	Dy(dpm) ₃	38.9	23424	97.9	1.3	0.8	26.4	94.3	3.57
実施例A3-13	Dy(dpm) ₃	59.7	44864	95.5	3.6	1.0	16.7	50.6	3.02
実施例A3-14	Dy(dpm) ₃	61.6	36890	95.4	3.7	0.9	16.4	51.1	3.12
比較例A1-1	Nd(Ver) ₃	17.6	10488	86.7	12.0	1.3	12.6	35.9	2.85
比較例A1-2	Nd(dpm) ₃	30.5	18204	90.8	8.1	1.1	15.6	60.6	3.89

[0325] 比較例A1-1、比較例A1-2の重合結果も表A3-1に示した。表A3-1より、比較例A1-1と最も近い条件で重合させた実施例A3-1は、触媒活性が比較例A1-1の約4倍と極めて高く、得られた重合体のスー1, 4構造含有率も高いことがわかる。

[0326] 以上のように、本発明のジスプロシウム化合物を含有する共役ジエン重合

用触媒を用いることにより、シスー１，４構造含有率の高い共役ジエン重合体を高活性で製造することができる。

[0327] (実施例 A 3 - 1 5)

実施例 A 3 - 1 3 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 A 3 - 2 に示す配合処方に従って、プラストミルで天然ゴム、カーボンブラック（I S A F）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン 6 C）、オイル（株式会社ジャパンエナジー製 ナフテニックオイル）を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー N S）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 3 - 3 に示した。

[0328] (比較例 A 3 - 3)

実施例 A 3 - 1 3 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR 150 L（C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例 A 3 - 1 5 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 3 - 3 に示した。

[0329] 配合処方を表 A 3 - 2 に示す。表 A 3 - 2 中の数値は、質量部である。

[0330]

[表A3-2]

	実施例A3-15	比較例A3-3
実施例A3-13	50	
150L		50
天然ゴム	50	50
カーボンブラック	50	50
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	2	2
老化防止剤	2	2
オイル	3	3
加硫促進剤	1	1
粉末硫黄	1.5	1.5

[0331] 得られた配合物の評価結果を表A3-3に示す。

[0332] [表A3-3]

	実施例A3-15	比較例A3-3
加工性	105	100
引張応力(300%)	101	100
反撥弾性	100	100
低発熱性	107	100
永久歪	106	100
低温貯蔵弾性率E'(-30℃)	209	100
tan δ (60℃)	103	100

[0333] 表A3-3中の数値は、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150 L (Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた比較例A3-3の各特性値を基準(100)としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示してい

る。

[0334] 表A3-3に示すとおり、実施例A3-13で得られるポリブタジエンを用いた実施例A3-15の組成物は、UBE POL BR150Lを用いた比較例A3-3の組成物よりも加工性、機械強度、低発熱性、永久歪、低温特性（低温貯蔵弾性率）、低燃費性（ $\tan \delta$ （60℃））に優れている。

[0335] （実施例A3-16）

実施例A3-14に従って合成したポリブタジエンを用い、表A3-4に示す配合処方に従って、プラストミルでSBR、シリカ（東ソー・シリカ株式会社製 Nipsil

AQ）、シランカップリング剤（エボニック・デグサ社製 Si69）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン6C）、オイルを加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤1（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラーCZ）、加硫促進剤2（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラーD）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表A3-5に示した。

[0336] （比較例A3-4）

実施例A3-14に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150L（Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例A3-16と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表A3-5に示した。

[0337] 配合処方を表A3-4に示す。表A3-4中の数値は、質量部である。

[0338]

[表A3-4]

	実施例A3-16	比較例A3-4
実施例A3-14	30	
BR150L		30
SBR	70	70
シリカ	65	65
シランカップリング剤	5.2	5.2
オイル	25	25
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	1	1
老化防止剤	1	1
加硫促進剤1	1.7	1.7
加硫促進剤2	2	2
粉末硫黄	1.4	1.4

[0339] 得られた配合物の評価結果を表A3-5に示す。

[0340] [表A3-5]

	実施例A3-16	比較例A3-4
引張応力(300%)	101	100
破断強度	105	100
破断伸び	102	100
反撥弾性	102	100
シリカ分散性	114	100
低温貯蔵弾性率E'(-30℃)	114	100
tan δ (0℃)	101	100

[0341] 表A3-5中の数値は、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L(Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた比較例A3-4の各特性値を基準(100)としたときに、各項目についてそれぞれ指

数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0342] 表A 3－5に示すとおり、実施例A 3－14で得られるポリブタジエンを用いた実施例A 3－16の組成物は、UBE POL BR 150 Lを用いた比較例A 3－4の組成物よりも機械強度、反撥弾性、シリカ分散性、低温特性（低温貯蔵弾性率）、ウェットグリップ性能（ $\tan \delta$ （0℃））に優れている。

[0343]（製造例A 4－1）

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒495 ml及びブタジエン500 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）2.6 mlを添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）プラセオジウム（Pr(dpm)₃）のシクロヘキサン溶液（0.005 mol/L）2.0 mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（0.004 mol/L）5.0 mlを添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液5 mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表A 4－1に示した。

[0344]（製造例A 4－2）

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒395 ml及びブタジエン400 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）2.0 mlを添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）プラセオジウム（Pr(dpm)₃）のシクロヘキサン溶液（0.005 mol/L）1.6 mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶

液 (0.004 mol/L) 4.0 ml を添加した。50℃で20分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 4 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 A 4 - 1 に示した。

[0345] (製造例 A 4 - 3)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.25 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) プラセオジウム (Pr(dpm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 1.0 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.5 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 A 4 - 1 に示した。

[0346]

[表A4-1]

	触媒	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Pr/hr)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/ 10^4	Mw/ 10^4	Mw/Mn
製造例A4-1	Pr(dpm) ₃	51.7	12456	92.0	7.0	1.0	18.4	53.8	2.92
製造例A4-2	Pr(dpm) ₃	43.9	13223	91.6	7.5	1.0	17.7	53.3	3.01
製造例A4-3	Pr(dpm) ₃	46.5	11160	89.8	9.2	1.0	15.4	47.9	3.10

[0347] (実施例 A 4 - 1)

製造例 A 4 - 1 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 A 4 - 2 に示す配合処方に従って、プラストミルで天然ゴム、カーボンブラック (I S A F)、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤 (住友化学株式会社製 アンチゲン 6 C)、オイル (株式会社ジャパンエナジー製 ナフテニックオイル) を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤 (大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー NS)、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 4 - 3 に示した。

[0348] (比較例 A 4 - 1)

製造例 A 4 - 1 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR 150 L (Co 系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体) を用いた以外は実施例 A 4 - 1 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 4 - 3 に示した。

[0349] 配合処方を表 A 4 - 2 に示す。表 A 4 - 2 中の数値は、質量部である。

[0350]

[表A4-2]

	実施例A4-1	比較例A4-1
製造例A4-1	50	
150L		50
天然ゴム	50	50
カーボンブラック	50	50
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	2	2
老化防止剤	2	2
オイル	3	3
加硫促進剤	1	1
粉末硫黄	1.5	1.5

[0351] 得られた配合物の評価結果を表A4-3に示す。

[0352] [表A4-3]

	実施例A4-1	比較例A4-1
引張応力(50%)	101	100
反撥弾性	102	100
低発熱性	111	100
永久歪	128	100
低温貯蔵弾性率E'(-30℃)	188	100
tan δ (60℃)	105	100

[0353] 表A4-3中の数値は、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150 L (Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた比較例A4-1の各特性値を基準(100)としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0354] 表A4-3に示すとおり、製造例A4-1で得られるポリブタジエンを用

いた実施例 A 4 - 1 の組成物は、UBEPOL BR150L を用いた比較例 A 4 - 1 の組成物よりも機械強度、反撥弾性、低発熱性、永久歪、低温特性（低温貯蔵弾性率）、低燃費性（ $\tan \delta$ （60℃））に優れている。

[0355] （実施例 A 4 - 2）

製造例 A 4 - 2 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 A 4 - 4 に示す配合処方に従って、プラストミルで SBR、シリカ（東ソー・シリカ株式会社製 Nipsil

AQ）、シランカップリング剤（エボニック・デグサ社製 Si69）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン 6C）、オイルを加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤 1（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー CZ）、加硫促進剤 2（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー D）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 4 - 5 に示した。

[0356] （比較例 A 4 - 2）

製造例 A 4 - 2 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L（Co 系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例 A 4 - 2 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 4 - 5 に示した。

[0357] 配合処方を表 A 4 - 4 に示す。表 A 4 - 4 中の数値は、質量部である。

[0358]

[表A4-4]

	実施例A4-2	比較例A4-2
製造例A4-2	30	
BR150L		30
SBR	70	70
シリカ	65	65
シランカップリング剤	5.2	5.2
オイル	25	25
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	1	1
老化防止剤	1	1
加硫促進剤1	1.7	1.7
加硫促進剤2	2	2
粉末硫黄	1.4	1.4

[0359] 得られた配合物の評価結果を表A4-5に示す。

[0360] [表A4-5]

	実施例A4-2	比較例A4-2
破断伸び	102	100
シリカ分散性	112	100
$\tan \delta (0^\circ\text{C})$	103	100

[0361] 表A4-5中の数値は、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150L（C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた比較例A4-2の各特性値を基準（100）としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0362] 表A4-5に示すとおり、製造例A4-2で得られるポリブタジエンを用いた実施例A4-2の組成物は、UBE POL BR150Lを用いた比較例A4-2の組成物よりも機械強度、シリカ分散性、ウェットグリップ性能（ $\tan \delta (0^\circ\text{C})$ ）に優れている。

[0363] (実施例 A 5 - 1)

内容量 1. 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー 3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム ($\text{Ho}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.01 mol/L) 0.2 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.0 ml を添加した。50°C で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 A 5 - 1 に示した。

[0364] (実施例 A 5 - 2)

トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー 3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム ($\text{Ho}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.01 mol/L) の添加量を 0.5 ml に変え、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) の添加量を 2.5 ml に変えた以外は実施例 A 5 - 1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 5 - 1 に示した。

[0365] (実施例 A 5 - 3)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 1.25 ml に変え、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー 3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム ($\text{Ho}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.01 mol/L) の添加量を 0.5 ml に変え、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) の添加量を 2.5 ml に変えた以外は実施例 A 5 - 1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 5 - 1 に示し

た。

[0366] (実施例 A 5-4)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 495 ml 及びブタジエン 500 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 2.7 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム ($\text{Ho}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.01 mol/L) 1.0 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 5.0 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 5 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 A 5-1 に示した。

[0367] (実施例 A 5-5)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 2.8 ml に変えた以外は実施例 A 5-4 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 5-1 に示した。

[0368] (実施例 A 5-6)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 395 ml 及びブタジエン 400 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 2.15 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ホルミウム ($\text{Ho}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.01 mol/L) 0.8 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 4.0 ml を添加した。50℃で20分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 4 ml を添加し、重合を停止した。オート

クレープの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80℃で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 A 5 - 1 に示した。

[0369] (実施例 A 5 - 7)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 2.3 ml に変えた以外は実施例 A 5 - 6 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 5 - 1 に示した。

[0370] [表A5-1]

	触媒	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Cat/hr)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例A5-1	Ho(dpm) ₃	21.3	12708	96.4	2.6	1.1	16.1	43.1	2.68
実施例A5-2	Ho(dpm) ₃	43.2	10349	96.5	2.4	1.1	19.2	58.0	3.02
実施例A5-3	Ho(dpm) ₃	49.0	11731	96.2	2.7	1.1	18.0	53.9	2.99
実施例A5-4	Ho(dpm) ₃	51.8	12478	96.2	2.7	1.1	17.9	54.5	3.05
実施例A5-5	Ho(dpm) ₃	56.7	13666	96.2	2.7	1.0	19.1	58.3	3.06
実施例A5-6	Ho(dpm) ₃	50.4	15161	96.3	2.7	1.0	18.5	55.6	3.01
実施例A5-7	Ho(dpm) ₃	51.7	15548	96.2	2.8	1.0	18.1	54.6	3.02
比較例A1-1	Nd(Ver) ₃	17.6	10488	86.7	12.0	1.3	12.6	35.9	2.85

[0371] 比較例 A 1 - 1 の重合結果も表 A 5 - 1 に示した。表 A 5 - 1 より、比較例 A 1 - 1 と最も近い条件で重合させた実施例 A 5 - 1 は、触媒活性が比較例 A 1 - 1 より高く、得られた重合体のシス - 1, 4 構造含有率も高いことがわかる。

[0372] 以上のように、本発明のホルミウム化合物を含有する共役ジエン重合用触媒を用いることにより、シス - 1, 4 構造含有率の高い共役ジエン重合体を高活性で製造することができる。

[0373] (実施例 A 5 - 8)

実施例 A 5 - 4 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 A 5 - 2 に示す配合処方に従って、プラストミルで天然ゴム、カーボンブラック (I S A F)、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤 (住友化学株式会社製 アンチゲン 6 C)、オイル (株式会社ジャパンエナジー製 ナフテニックオイル) を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤 (大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー NS)、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 5 - 3 に示した。

[0374] (比較例 A 5 - 2)

実施例 A 5 - 4 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR 150 L (Co 系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体) を用いた以外は実施例 A 5 - 8 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 5 - 3 に示した。

[0375] 配合処方を表 A 5 - 2 に示す。表 A 5 - 2 中の数値は、質量部である。

[0376]

[表A5-2]

	実施例A5-8	比較例A5-2
実施例A5-4	50	
150L		50
天然ゴム	50	50
カーボンブラック	50	50
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	2	2
老化防止剤	2	2
オイル	3	3
加硫促進剤	1	1
粉末硫黄	1.5	1.5

[0377] 得られた配合物の評価結果を表A5-3に示す。

[0378] [表A5-3]

	実施例A5-8	比較例A5-2
加工性	101	100
引張応力(300%)	103	100
反撥弾性	101	100
低発熱性	111	100
永久歪	111	100
低温貯蔵弾性率E'(-30℃)	197	100
tan δ (60℃)	106	100

[0379] 表A5-3中の数値は、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150 L (Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた比較例A5-2の各特性値を基準(100)としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0380] 表A5-3に示すとおり、実施例A5-4で得られるポリブタジエンを用いた実施例A5-8の組成物は、UBE POL BR150Lを用いた比較例A5-2の組成物よりも加工性、機械強度、反撥弾性、低発熱性、永久歪、低温特性（低温貯蔵弾性率）、低燃費性（ $\tan \delta$ （60℃））に優れている。

[0381] （実施例A5-9）

実施例A5-7に従って合成したポリブタジエンを用い、表A5-4に示す配合処方に従って、プラストミルでSBR、シリカ（東ソー・シリカ株式会社製 Nipsil

AQ）、シランカップリング剤（エボニック・デグサ社製 Si69）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン6C）、オイルを加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤1（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラーCZ）、加硫促進剤2（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラーD）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表A5-5に示した。

[0382] （比較例A5-3）

実施例A5-7に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150L（Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例A5-9と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表A5-5に示した。

[0383] 配合処方を表A5-4に示す。表A5-4中の数値は、質量部である。

[0384]

[表A5-4]

	実施例A5-9	比較例A5-3
実施例A5-7	30	
BR150L		30
SBR	70	70
シリカ	65	65
シランカップリング剤	5.2	5.2
オイル	25	25
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	1	1
老化防止剤	1	1
加硫促進剤1	1.7	1.7
加硫促進剤2	2	2
粉末硫黄	1.4	1.4

[0385] 得られた配合物の評価結果を表A5-5に示す。

[0386] [表A5-5]

	実施例A5-9	比較例A5-3
破断強度	105	100
破断伸び	102	100
反撥弾性	102	100
シリカ分散性	122	100
$\tan \delta (0^\circ\text{C})$	103	100

[0387] 表A5-5中の数値は、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L（C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた比較例A5-3の各特性値を基準（100）としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0388] 表A5-5に示すとおり、実施例A5-7で得られるポリブタジエンを用いた実施例A5-9の組成物は、UBEPOL BR150Lを用いた比較

例 A 5 - 3 の組成物よりも機械強度、反撥弾性、シリカ分散性、ウェットグリップ性能 ($\tan \delta$ (0°C)) に優れている。

[0389] (実施例 A 6 - 1)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) エルビウム ($\text{Er}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.2 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.0 ml を添加した。50°C で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 A 6 - 1 に示した。

[0390] (実施例 A 6 - 2)

トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) エルビウム ($\text{Er}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) の添加量を 1.0 ml に変え、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) の添加量を 5.0 ml に変えた以外は実施例 A 6 - 1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 6 - 1 に示した。

[0391] (実施例 A 6 - 3)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 1.5 ml に変え、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) エルビウム ($\text{Er}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) の添加量を 1.0 ml に変え、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン

溶液（ 0.004 mol/L ）の添加量を 5.0 mL に変えた以外は実施例 A 6-1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 6-1 に示した。

[0392]（実施例 A 6-4）

トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（ 2 mol/L ）の添加量を 1.5 mL に変え、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）エルビウム（ $\text{Er}(\text{dpm})_3$ ）のシクロヘキサン溶液（ 0.01 mol/L ）の添加量を 0.5 mL に変え、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（ 0.004 mol/L ）の添加量を 2.5 mL に変えた以外は実施例 A 6-1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 6-1 に示した。

[0393]（実施例 A 6-5）

重合時間を20分間に変え、 50°C で20分間重合した以外は実施例 A 6-4 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 6-1 に示した。

[0394]（実施例 A 6-6）

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 495 mL 及びブタジエン 500 mL からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（ 2 mol/L ） 3.1 mL を添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）エルビウム（ $\text{Er}(\text{dpm})_3$ ）のシクロヘキサン溶液（ 0.01 mol/L ） 1.0 mL を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（ 0.004 mol/L ） 5.0 mL を添加した。 50°C で20分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 5 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で3時間真空

乾燥した。重合結果を表A 6－1に示した。

[0395] [表A6-1]

	触媒	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Cat/hr)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例A6-1	Er(dpm) ₃	19.4	11580	96.0	2.7	1.3	14.8	40.6	2.74
実施例A6-2	Er(dpm) ₃	64.0	7706	95.3	2.9	1.8	20.2	84.1	4.17
実施例A6-3	Er(dpm) ₃	93.3	11251	94.8	3.5	1.7	17.7	77.0	4.36
実施例A6-4	Er(dpm) ₃	62.5	14995	95.5	3.1	1.4	16.0	57.5	3.59
実施例A6-5	Er(dpm) ₃	47.1	14124	95.4	3.2	1.4	14.9	48.0	3.22
実施例A6-6	Er(dpm) ₃	50.3	15159	95.8	2.9	1.3	16.2	48.7	3.00
比較例A1-1	Nd(Ver) ₃	17.6	10488	86.7	12.0	1.3	12.6	35.9	2.85

[0396] 比較例A 1－1の重合結果も表A 6－1に示した。表A 6－1より、比較例A 1－1と最も近い条件で重合させた実施例A 6－1は、触媒活性が比較例A 1－1より高く、得られた重合体のシス－1，4構造含有率も高いことがわかる。

[0397] 以上のように、本発明のエルビウム化合物を含有する共役ジエン重合用触

媒を用いることにより、シスー 1, 4 構造含有率の高い共役ジエン重合体を高活性で製造することができる。

[0398] (実施例 A 6-7)

実施例 A 6-6 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 A 6-2 に示す配合処方に従って、プラストミルで天然ゴム、カーボンブラック (I S A F)、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤 (住友化学株式会社製 アンチゲン 6 C)、オイル (株式会社ジャパンエナジー製 ナフテニックオイル) を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤 (大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー NS)、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 6-3 に示した。

[0399] (比較例 A 6-2)

実施例 A 6-6 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR 150 L (Co 系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体) を用いた以外は実施例 A 6-7 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 6-3 に示した。

[0400] 配合処方を表 A 6-2 に示す。表 A 6-2 中の数値は、質量部である。

[0401]

[表A6-2]

	実施例A6-7	比較例A6-2
実施例A6-6	50	
150L		50
天然ゴム	50	50
カーボンブラック	50	50
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	2	2
老化防止剤	2	2
オイル	3	3
加硫促進剤	1	1
粉末硫黄	1.5	1.5

[0402] 得られた配合物の評価結果を表A6-3に示す。

[0403] [表A6-3]

	実施例A6-7	比較例A6-2
加工性	106	100
引張応力(100%)	108	100
引張応力(300%)	110	100
反撥弾性	101	100
低発熱性	102	100
フィラー分散性	109	100
$\tan \delta$ (50°C)	101	100
低温貯蔵弾性率 $E'(-30^\circ\text{C})$	196	100

[0404] 表A6-3中の数値は、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150 L (C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた比較例A6-2の各特性値を基準(100)としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0405] 表A 6-3に示すとおり、実施例A 6-6で得られるポリブタジエンを用いた実施例A 6-7の組成物は、UBE POL BR 150 Lを用いた比較例A 6-2の組成物よりも加工性、引張強度、反撥弾性、低発熱性、フィラー分散性（ペイン効果）、低燃費性（ $\tan \delta$ （50℃））、低温特性（低温貯蔵弾性率）に優れている。

[0406] （実施例A 7-1）

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒245 ml及びブタジエン250 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）1.0 mlを添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ツリウム（ $\text{Tm}(\text{dpm})_3$ ）のシクロヘキサン溶液（0.01 mol/L）0.2 mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）1.0 mlを添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表A 7-1に示した。

[0407] （実施例A 7-2）

トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）の添加量を1.5 mlに変え、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ツリウム（ $\text{Tm}(\text{dpm})_3$ ）のシクロヘキサン溶液（0.01 mol/L）の添加量を1.0 mlに変え、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）の添加量を5.0 mlに変えた以外は実施例A 7-1と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表A 7-1に示した。

[0408] （実施例A 7-3）

内容量 1. 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 395 ml 及びブタジエン 400 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 2.5 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ツリウム ($\text{Tm}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 1.6 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 8.0 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 4 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 A 7-1 に示した。

[0409] (実施例 A 7-4)

重合時間を 20 分間に変え、50℃で20分間重合した以外は実施例 A 7-3 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 7-1 に示した。

[0410] (実施例 A 7-5)

シクロヘキサン溶媒の添加量を 390 ml に変え、重合時間を 20 分間に変え、50℃で20分間重合した以外は実施例 A 7-3 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 A 7-1 に示した。

[0411]

[表A7-1]

	触媒	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Cat./hr)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例A7-1	Tm(dpm) ₃	10.3	6120	95.0	3.5	1.5	11.0	26.4	2.39
実施例A7-2	Tm(dpm) ₃	42.1	5076	93.2	4.6	2.2	12.4	52.9	4.26
実施例A7-3	Tm(dpm) ₃	52.2	6326	93.6	4.3	2.0	13.8	60.2	4.36
実施例A7-4	Tm(dpm) ₃	43.0	6512	93.5	4.5	2.0	13.5	51.6	3.81
実施例A7-5	Tm(dpm) ₃	44.6	6714	93.2	4.7	2.1	12.7	49.7	3.90
比較例A1-1	Nd(Ver) ₃	17.6	10488	86.7	12.0	1.3	12.6	35.9	2.85

[0412] 比較例A1-1の重合結果も表A7-1に示した。

[0413] 以上のように、本発明のツリウム化合物を含有する共役ジエン重合用触媒を用いることにより、シス-1,4構造含有率の高い共役ジエン重合体を高活性で製造することができる。

[0414] (実施例A7-6)

実施例A7-4に従って合成したポリブタジエンを用い、表A7-2に示

す配合処方に従って、プラストミルでSBR、シリカ（東ソー・シリカ株式会社製 Nipsil AQ）、シランカップリング剤（エボニック・デグサ社製 Si69）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン6C）、オイルを加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤1（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラーCZ）、加硫促進剤2（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラーD）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表A7-3に示した。

[0415]（比較例A7-2）

実施例A7-4に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150L（Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例A7-6と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表A7-3に示した。

[0416] 配合処方を表A7-2に示す。表A7-2中の数値は、質量部である。

[0417]

[表A7-2]

	実施例A7-6	比較例A7-2
実施例A7-4	30	
BR150L		30
SBR	70	70
シリカ	65	65
シランカップリング剤	5.2	5.2
オイル	25	25
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	1	1
老化防止剤	1	1
加硫促進剤1	1.7	1.7
加硫促進剤2	2	2
粉末硫黄	1.4	1.4

[0418] 得られた配合物の評価結果を表A 7－3に示す。

[0419] [表A7-3]

	実施例A7-6	比較例A7-2
反撥弾性	102	100
スウェル	105	100
フィラー分散性	127	100
$\tan \delta$ (0℃)	104	100
低温貯蔵弾性率 $E'(-30^\circ\text{C})$	115	100

[0420] 表A 7－3中の数値は、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L（Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた比較例A 7－2の各特性値を基準（100）としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0421] 表A 7－3に示すとおり、実施例A 7－4で得られるポリブタジエンを用

いた実施例 A 7-6 の組成物は、UBEPOL BR150L を用いた比較例 A 7-2 の組成物よりも反撥弾性、スウェル、フィラー分散性（ペイン効果）、ウェットグリップ性能（ $\tan \delta$ （0℃））、低温特性（低温貯蔵弾性率）に優れている。

[0422] （実施例 A 7-7）

実施例 A 7-5 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 A 7-4 に示す配合処方に従って、プラストミルで天然ゴム、カーボンブラック（ISAF）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン 6C）、オイル（株式会社ジャパンエナジー製 ナフテニックオイル）を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー NS）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 7-5 に示した。

[0423] （比較例 A 7-3）

実施例 A 7-5 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L（Co 系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例 A 7-7 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 A 7-5 に示した。

[0424] 配合処方を表 A 7-4 に示す。表 A 7-4 中の数値は、質量部である。

[0425]

[表A7-4]

	実施例A7-7	比較例A7-3
実施例A7-5	50	
150L		50
天然ゴム	50	50
カーボンブラック	50	50
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	2	2
老化防止剤	2	2
オイル	3	3
加硫促進剤	1	1
粉末硫黄	1.5	1.5

[0426] [表A7-5]

	実施例A7-7	比較例A7-3
加工性	112	100
スウェル	106	100
引張応力(300%)	102	100
低発熱性	101	100
フィラー分散性	108	100
$\tan \delta (0^\circ\text{C})$	103	100
低温貯蔵弾性率 $E'(-30^\circ\text{C})$	198	100

[0427] 表A7-5中の数値は、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150L (Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた比較例A7-3の各特性値を基準(100)としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0428] 表A7-5に示すとおり、実施例A7-5で得られるポリブタジエンを用いた実施例A7-7の組成物は、UBE POL BR150Lを用いた比較

例 A 7-3 の組成物よりも加工性、スウェル、引張応力、低発熱性、フィラー分散性（ペイン効果）、ウエットグリップ性能（ $\tan \delta$ （0℃））、低温特性（低温貯蔵弾性率）に優れている。

[0429]（実施例 B 1-1）

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 250 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）1.5 ml を添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）テルビウム（Tb(dpm)₃）のシクロヘキサン溶液（0.01 mol/L）0.2 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（0.004 mol/L）1.0 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、変性剤のベラトルムアルデヒド（VTA）のトルエン溶液（1 mol/L）0.5 ml を添加して、同温度で10分間変性反応を行った。老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。ポリブタジエンの収量は24.2 g であった。重合結果を表 B 1-1 に示した。

[0430]（実施例 B 1-2）

変性剤のベラトルムアルデヒド（VTA）のトルエン溶液（1 mol/L）0.5 ml に代えて、ヘリオトロピン（HLT）のトルエン溶液（1 mol/L）0.5 ml を添加した以外は実施例 B 1-1 と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は20.2 g であった。重合結果を表 B 1-1 に示した。

[0431]（実施例 B 1-3）

変性剤のベラトルムアルデヒド（VTA）のトルエン溶液（1 mol/L）0.5 ml に代えて、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（EAB）のトルエン溶液（0.1 mol/L）5 ml を添加した以外は実

施例 B 1 - 1 と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 20.2 g であった。重合結果を表 B 1 - 1 に示した。

[0432] (実施例 B 1 - 4)

変性剤のベラトルムアルデヒド (VTA) のトルエン溶液 (1 mol/L) 0.5 ml に代えて、3-メトキシベンジルクロライド (MOBC) 0.14 ml を添加した以外は実施例 B 1 - 1 と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 20.2 g であった。重合結果を表 B 1 - 1 に示した。

[0433] (参考例 B 1 - 1)

ブタジエンを重合した後、変性剤を添加せずに、変性反応を行わなかった以外は実施例 B 1 - 1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 31.5 g であった。重合結果を表 B 1 - 1 に示した。

[0434] 得られたシス-1,4-ポリブタジエンの物性を表 B 1 - 1 に示す。

[0435]

[表B1-1]

	触媒	変性剤	変性度	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例B1-1	Tb(dpm) ₃	VTA	0.27	95.7	3.3	1.0	15.3	41.5	2.71
実施例B1-2	Tb(dpm) ₃	HLT	0.23	96.0	3.0	1.0	15.2	42.1	2.77
実施例B1-3	Tb(dpm) ₃	EAB	0.21	95.8	3.2	1.0	15.4	36.8	2.39
実施例B1-4	Tb(dpm) ₃	MOBC	0.12	95.8	3.3	1.0	15.5	38.0	2.45
参考例B1-1	Tb(dpm) ₃	-	0.00	95.4	3.6	1.0	18.5	53.0	2.87

[0436] (実施例B2-1)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒250ml及びブタジエン250mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2mol/L)1.1mlを添加した。次に、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ランタン(La(dpm)₃)のシクロヘキサン

溶液（ 0.01 mol/L ） 0.5 mL を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（ 0.004 mol/L ） 2.5 mL を添加した。 50°C で25分間重合した後、変性剤のヘリオトロピン（HLT）のトルエン溶液（ 1 mol/L ） 1.25 mL を添加して、同温度で10分間変性反応を行った。老化防止剤を含むエタノール溶液 3 mL を添加し、オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で3時間真空乾燥した。ポリブタジエンの収量は 16.2 g であった。重合結果を表B2-1に示した。

[0437]（実施例B2-2）

変性剤のヘリオトロピン（HLT）のトルエン溶液（ 1 mol/L ） 1.25 mL に代えて、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（EAB）のトルエン溶液（ 0.1 mol/L ） 12.5 mL を添加した以外は実施例B2-1と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 18.1 g であった。重合結果を表B2-1に示した。

[0438]（実施例B2-3）

変性剤のヘリオトロピン（HLT）のトルエン溶液（ 1 mol/L ） 1.25 mL に代えて、3-メトキシベンジルクロライド（MOBC） 0.36 mL を添加した以外は実施例B2-1と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 16.2 g であった。重合結果を表B2-1に示した。

[0439]（参考例B2-1）

シクロヘキサン溶媒の添加量を 245 mL に変え、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（ 2 mol/L ）の添加量を 1.0 mL に変え、ブタジエンを重合した後、変性剤を添加せずに、変性反応を行わなかった以外は実施例B2-1と同様にしてポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 19.1 g であった。重合結果を表B2-1に示した。

[0440] 得られたシス－１，４－ポリブタジエンの物性を表Ｂ２－１に示す。

[0441] [表B2-1]

	触媒	変性剤	変性度	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例B2-1	La(dpm) ₃	HLT	0.15	95.2	4.0	0.8	17.3	44.9	2.59
実施例B2-2	La(dpm) ₃	EAB	0.31	95.8	3.4	0.8	16.3	47.8	2.93
実施例B2-3	La(dpm) ₃	MOBC	0.43	95.9	3.3	0.8	18.2	47.8	2.62
参考例B2-1	La(dpm) ₃	—	0.00	94.3	4.7	1.1	19.7	44.7	2.27

[0442] (実施例B3-1)

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒２５０ｍｌ及びブタジエン２５０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡＬ）のシクロヘキサン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加した。次に、トリス（２，２，６，６－テトラメチルー

3, 5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム ($\text{Dy}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.4 mL を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.0 mL を添加した。 50°C で25分間重合した後、変性剤のベラトルムアルデヒド (VTA) のトルエン溶液 (1 mol/L) 0.5 mL を添加して、同温度で10分間変性反応を行った。老化防止剤を含むエタノール溶液 3 mL を添加し、オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で3時間真空乾燥した。ポリブタジエンの収量は 12.1 g であった。重合結果を表B3-1に示した。

[0443] (実施例B3-2)

変性剤のベラトルムアルデヒド (VTA) のトルエン溶液 (1 mol/L) 0.5 mL に代えて、ヘリオトロピン (HLT) のトルエン溶液 (1 mol/L) 0.5 mL を添加した以外は実施例B3-1と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 19.2 g であった。重合結果を表B3-1に示した。

[0444] (実施例B3-3)

変性剤のベラトルムアルデヒド (VTA) のトルエン溶液 (1 mol/L) 0.5 mL に代えて、3-メトキシベンジルクロライド (MOBC) 0.14 mL を添加した以外は実施例B3-1と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 11.7 g であった。重合結果を表B3-1に示した。

[0445] (実施例B3-4)

変性剤のベラトルムアルデヒド (VTA) のトルエン溶液 (1 mol/L) 0.5 mL に代えて、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (EAB) のトルエン溶液 (0.1 mol/L) 5 mL を添加した以外は実施例B3-1と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 14.9 g であった。重合結果を表B3-1に示した。

[0446] (参考例 B 3 - 1)

シクロヘキサン溶媒の添加量を 245 ml に変え、ブタジエンを重合した後、変性剤を添加せずに、変性反応を行わなかった以外は実施例 B 3 - 1 と同様にしてポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 33.3 g であった。重合結果を表 B 3 - 1 に示した。

[0447] 得られたシス - 1, 4 - ポリブタジエンの物性を表 B 3 - 1 に示す。

[0448] [表B3-1]

	触媒	変性剤	変性度	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例B3-1	Dy(dpm) ₃	VTA	0.25	95.7	3.3	1.0	12.3	29.3	2.37
実施例B3-2	Dy(dpm) ₃	HLT	0.12	95.8	3.2	0.9	14.6	38.6	2.65
実施例B3-3	Dy(dpm) ₃	MOBC	0.15	95.8	3.2	0.9	13.3	31.2	2.34
実施例B3-4	Dy(dpm) ₃	EAB	0.27	95.5	3.5	1.1	13.4	31.1	2.32
参考例B3-1	Dy(dpm) ₃	-	0.00	95.3	3.8	0.9	18.3	60.3	3.29

[0449] (実施例 B 4 - 1)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 250 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.5 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ガドリニウム ($Gd(dpm)_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.4 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.0 ml を添加した。50°C で 25 分間重合した後、変性剤の 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.4 ml を添加して、同温度で 10 分間変性反応を行った。老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で 3 時間真空乾燥した。ポリブタジエンの収量は 30.3 g であった。重合結果を表 B 4 - 1 に示した。

[0450] (実施例 B 4 - 2)

変性剤の 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) の添加量を 0.8 ml に変えた以外は実施例 B 4 - 1 と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 20.1 g であった。重合結果を表 B 4 - 1 に示した。

[0451] (実施例 B 4 - 3)

変性剤の 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) の添加量を 2.0 ml に変えた以外は実施例 B 4 - 1 と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 30.5 g であった。重合結果を表 B 4 - 1 に示した。

[0452] (参考例 B 4 - 1)

変性剤の 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) の

シクロヘキサン溶液（ 0.005 mol/L ）の添加量を 4.0 mL に変えた以外は実施例B4-1と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 30.4 g であった。重合結果を表B4-1に示した。

[0453]（参考例B4-2）

シクロヘキサン溶媒の添加量を 245 mL に変え、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（ 2 mol/L ）の添加量を 1.25 mL に変え、変性剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（GPTMS）のシクロヘキサン溶液（ 0.5 mol/L ） 1.0 mL を添加した以外は実施例B4-1と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 37.6 g であった。重合結果を表B4-1に示した。

[0454]（参考例B4-3）

シクロヘキサン溶媒の添加量を 245 mL に変え、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（ 2 mol/L ）の添加量を 1.4 mL に変え、ブタジエンを重合した後、変性剤を添加せずに、変性反応を行わなかった以外は実施例B4-1と同様にしてポリブタジエンを合成した。ポリブタジエンの収量は 27.6 g であった。

[0455] 得られたシス-1,4-ポリブタジエンの物性を表B4-1に示す。

[0456]

[表B4-1]

	GPTMS/M 比	GPC-RI 面積比	ゲル化	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例B4-1	1	1.00	無	95.1	4.0	0.9	17.6	50.5	2.87
実施例B4-2	2	1.00	無	95.3	3.8	0.9	14.0	34.3	2.46
実施例B4-3	5	0.93	無	94.9	4.2	0.9	17.8	48.7	2.74
参考例B4-1	10	0.87	有	95.0	4.1	0.9	18.4	72.5	3.93
参考例B4-2	250	0.33	有	95.5	3.6	0.9	18.9	62.9	3.32
参考例B4-3	0	1.00	無	95.2	3.9	0.9	17.1	46.9	2.74

[0457] (実施例C 1-1)

(1) シスー1, 4成分の製造

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン400 mL及び1,3-ブタジエン400 mLからなる溶液を仕込み、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mmol/L) 4.0 mLを添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト) テルビウムのシクロヘキサン溶液 (10 mmol/L

） 0.40 mL を添加し、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L） 2.0 mL を添加して重合を開始し、50℃で25分間重合を行った。

（2）シンジオー 1, 2 成分の製造

次に、水 33.5 μL 及び二硫化炭素（CS₂）のシクロヘキサン溶液（0.25 mol/L）を 0.80 mL 添加した。オクチル酸コバルト（Co（Oct）₂）のシクロヘキサン溶液（0.020 mol/L）を 2.0 mL 添加し、重合を開始した。60℃で15分間重合させた後、老化防止剤を含むエタノール／ヘプタン（1／1）溶液 6.0 mL を添加し重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 C-1 に示した。

[0458]（参考例 C 1-1）

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン 400 mL 及び 1, 3-ブタジエン 400 mL からなる溶液を仕込み、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L） 4.0 mL を添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト）テルビウムのシクロヘキサン溶液（10 mmol/L） 0.40 mL を添加し、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L） 2.0 mL を添加して重合を開始し、50℃で25分間重合を行った。重合結果を表 C-1 に示した。

[0459]（実施例 C 2-1）

（1）シス-1, 4 成分の製造

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン 250 mL 及び 1, 3-ブタジエン 250 mL からなる溶液を仕込み、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L） 1.3 mL を添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン

ー3, 5-ジオナト)ランタンのシクロヘキサン溶液(10 mmol/L) 0.50 mLを添加し、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液(0.004 mol/L) 2.5 mLを添加して重合を開始し、50℃で25分間重合を行った。

(2) シンジオー1, 2成分の製造

次に、水10.8 μL及び二硫化炭素(CS₂)のシクロヘキサン溶液(0.25 mol/L)を0.50 mL添加した。オクチル酸コバルト(Co(Oct)₂)のシクロヘキサン溶液(0.020 mol/L)を1.25 mL添加し、重合を開始した。60℃で15分間重合させた後、老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン(1/1)溶液3.0 mLを添加し重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表C-1に示した。

[0460] (参考例C2-1)

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン250 mL及び1, 3-ブタジエン250 mLからなる溶液を仕込み、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2 mol/L) 1.3 mLを添加した。次に、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)ランタンのシクロヘキサン溶液(10 mmol/L) 0.50 mLを添加し、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液(0.004 mol/L) 2.5 mLを添加して重合を開始し、50℃で25分間重合を行った。重合結果を表C-1に示した。

[0461] (実施例C3-1)

(1) シスー1, 4成分の製造

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン400 mL及び1, 3-ブタジエン400 mLからなる溶液を仕込み、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2 mol/L) 4.

0 mL を添加した。次に、トリス（2， 2， 6， 6－テトラメチルヘプタン－3， 5－ジオナト）ジスプロシウムのシクロヘキサン溶液（5 mmol/L）0.80 mL を添加し、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレーートのトルエン溶液（0.004 mol/L）2.0 mL を添加して重合を開始し、50℃で25分間重合を行った。

（2）シンジオー１， ２成分の製造

次に、水33.5 μL 及び二硫化炭素（CS₂）のシクロヘキサン溶液（0.25 mol/L）を0.80 mL 添加した。オクチル酸コバルト（Co（Oct）₂）のシクロヘキサン溶液（0.020 mol/L）を2.0 mL 添加し、重合を開始した。60℃で15分間重合させた後、老化防止剤を含むエタノール／ヘプタン（1／1）溶液6.0 mL を添加し重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表C－1に示した。

[0462]（参考例C 3－1）

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン400 mL 及び1， 3－ブタジエン400 mL からなる溶液を仕込み、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）4.0 mL を添加した。次に、トリス（2， 2， 6， 6－テトラメチルヘプタン－3， 5－ジオナト）ジスプロシウムのシクロヘキサン溶液（5 mmol/L）0.80 mL を添加し、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレーートのトルエン溶液（0.004 mol/L）2.0 mL を添加して重合を開始し、50℃で25分間重合を行った。重合結果を表C－1に示した。

[0463]（参考例C 1－2）

（1）シス－１， ４成分の製造

内容量2 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン390 mL 及び1， 3－ブタジエン210 mL からなる溶液を仕込み、ジエチルアルミニ

ウムヒドリド (DEAH) のトルエン溶液 (2 mol/L) 0.9 mL を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト) イットリウム のトルエン溶液 (20 mmol/L) 1.8 mL を添加した。トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 0.18 mL を添加して重合を開始し、 40°C で30分間重合を行った。

(2) シンジオー 1, 2 成分の製造

次に、トリエチルアルミニウム (TEAL) のトルエン溶液 (1 mol/L) 1.8 mL を添加し、引き続き水を 1.0 mmol/L になるように添加し、オクチル酸コバルト ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) のトルエン溶液 (0.05 mol/L) 1.8 mL 、二硫化炭素 (CS_2) のトルエン溶液 (1 mol/L) を 0.36 mL 添加し、さらに 40°C で10分間重合させた。老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液 5 mL を添加し重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で6時間真空乾燥した。重合結果を表C-1に示した。

[0464] (参考例C 1-3)

内容量 2 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 390 mL 及び1, 3-ブタジエン 210 mL からなる溶液を仕込み、ジエチルアルミニウムヒドリド (DEAH) のトルエン溶液 (2 mol/L) 0.9 mL を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト) イットリウム のトルエン溶液 (20 mmol/L) 1.8 mL を添加した。トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 0.18 mL を添加して重合を開始し、 40°C で30分間重合を行った。老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液 5 mL を添加し重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で6時間真空乾燥した。重合結

果を表C-1に示した。

[0465] [表C-1]

	中心金属	触媒活性 (kg/mmol-Cat.)	TEAL (mM)	H ₂ O (mM)	Co(Oct) ₂ (mM)	CS ₂ (mM)	収量 (g/L)	ML ₁₊₄ (100°C)	H.I. (%)	Tm (°C)
実施例C1-1	テルビウム	15.3	10	2.3	0.05	0.25	76.6	58	7.9	196.8
参考例C1-1	テルビウム	13.7	10	-	-	-	68.5	27	-	-
実施例C2-1	ランタン	3.4	5.2	1.2	0.05	0.25	34.2	67	22.7	201.1
参考例C2-1	ランタン	4.3	5.2	-	-	-	42.7	21	-	-
実施例C3-1	ジスプロシウム	13.6	10	2.3	0.05	0.25	67.9	48	9.2	197.4
参考例C3-1	ジスプロシウム	13.3	10	-	-	-	66.7	27	-	-
参考例C1-2	イットリウム	1.7	3.0	1.0	0.15	0.60	104.8	92	14.2	204.6
参考例C1-3	イットリウム	1.3	-	-	-	-	79.5	32	-	-

[0466] (合成例C4-1)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン550mL及び1,3-ブタジエン550mLからなる溶液を仕込み、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2mol/L)1.65mLを添加した。次に、トリス(2,2,6,6-テトラメチルヘプタ

ン-3, 5-ジオナト) ガドリニウムのシクロヘキサン溶液 (10 mmol/L) 1.1 mL、水素化ジイソブチルアルミニウムのシクロヘキサン溶液 (1 mol/L) 0.43 mL 及びトリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.75 mL を添加して重合を開始し、50℃で25分間、シス-1, 4重合を行った。次に、水15.9 µL 及び二硫化炭素 (CS₂) のシクロヘキサン溶液 (0.25 mol/L) を1.1 mL 添加した。オクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) のシクロヘキサン溶液 (0.020 mol/L) を3.3 mL 添加し、シンジオタクチック-1, 2重合を開始した。60℃で15分間重合させた後、老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液6.0 mL を添加し重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。

[0467] (合成例C4-2)

シス-1, 4重合を行った後に、オクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) のシクロヘキサン溶液 (0.020 mol/L) を3.3 mL 添加する代わりに、オクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) のシクロヘキサン溶液 (0.035 mol/L) を4.7 mL 添加した以外は合成例C4-1と同様にしてポリブタジエンを合成した。

[0468] (実施例C4-1)

合成例C4-1に従って合成したVCRを用い、表C4-1に示す配合処方に従って、バンバリーミキサーを用いて、天然ゴム、カーボンブラック、オイル (株式会社ジャパンエナジー製 ナフテニックオイル)、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤 (大内新興化学工業株式会社製 ノクラック 6C) を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤 (大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー CZ)、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴム組成物を作製した。得られた配合ゴム組成物を150℃で15分間プレス加硫して、評価用の試験片を作製した。各種配合

物物性の測定結果を表C 4 - 2 に示す。

[0469] (実施例C 4 - 2)

合成例C 4 - 1 に従って合成したV C Rに代えて、合成例C 4 - 2 に従って合成したV C Rを用いた以外は実施例C 4 - 1 と同様にして配合ゴム組成物を作製し、プレス加硫して、評価用の試験片を作製した。各種配合物物性の測定結果を表C 4 - 3 に示す。

[0470] (比較例C 4 - 1)

合成例C 4 - 1 に従って合成したV C Rに代えて、宇部興産株式会社製 U B E P O L V C R 4 1 2 (シス-1, 4 重合の触媒としてC o系触媒を用いて重合されたH. I. 1 2 %のV C R) を用いた以外は実施例C 4 - 1 と同様にして配合ゴム組成物を作製し、プレス加硫して、評価用の試験片を作製した。各種配合物物性の測定結果を表C 4 - 2 に示す。

[0471] (比較例C 4 - 2)

合成例C 4 - 1 に従って合成したV C Rに代えて、宇部興産株式会社製 U B E P O L V C R 6 1 7 (シス-1, 4 重合の触媒としてC o系触媒を用いて重合されたH. I. 1 7 %のV C R) を用いた以外は実施例C 4 - 1 と同様にして配合ゴム組成物を作製し、プレス加硫して、評価用の試験片を作製した。各種配合物物性の測定結果を表C 4 - 3 に示す。

[0472] 配合処方を表C 4 - 1 に示す。表C 4 - 1 中の数値は、質量部である。

[0473]

[表C4-1]

配合処方(質量部)

	実施例C4-1	実施例C4-2	比較例C4-1	比較例C4-2
合成例C4-1	50			
合成例C4-2		50		
UBEPOL VCR412			50	
UBEPOL VCR617				50
天然ゴム	50	50	50	50
カーボンブラック	50	50	50	50
オイル	10	10	10	10
亜鉛華(ZnO)	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤	1	1	1	1
加硫促進剤	1	1	1	1
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5

[0474] H. I. 12%のVCR（実施例C4-1，比較例C4-1）の評価結果を表C4-2に示す。耐疲労性及び耐摩耗性の数値は、宇部興産株式会社製UBEPOL VCR412を用いた比較例C4-1を基準（100）として表記している。数値が大きいほど特性が優れていることを示す。

[0475] [表C4-2]

評価結果

	シス-1,4重合触媒 中心金属	H.I. (%)	素ゴム ムーニー粘度	耐疲労性※	耐摩耗性※
実施例C4-1	ガドリニウム	12	45	122	102
比較例C4-1	コバルト	12	45	100	100

※比較例C4-1を100とした指数

[0476] 表C4-2に示すとおり、合成例C4-1で得られるVCRを用いた実施例C4-1の組成物は、比較例C4-1の組成物よりも耐疲労性及び耐摩耗性に優れている。

[0477] H. I. 17%のVCR（実施例C4-2，比較例C4-2）の評価結果

を表C 4 - 3 に示す。耐疲労性及び耐摩耗性の数値は、宇部興産株式会社製 U B E P O L V C R 6 1 7 を用いた比較例C 4 - 2 を基準（1 0 0）として表記している。数値が大きいほど特性が優れていることを示す。

[0478] [表C4-3]

評価結果					
	シスー1, 4重合触媒 中心金属	H.L. (%)	素ゴム ムーニー粘度	耐疲労性※	耐摩耗性※
実施例C4-2	ガドリニウム	17	53	132	105
比較例C4-2	コバルト	17	62	100	100

※比較例C4-2を100とした指数

[0479] 表C 4 - 3 に示すとおり、合成例C 4 - 2 で得られるV C Rを用いた実施例C 4 - 2 の組成物は、比較例C 4 - 2 の組成物よりも耐疲労性及び耐摩耗性に優れている。

[0480] （実施例D - 1）

内容量1. 5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒250 ml及びブタジエン250 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（T E A L）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）1. 5 mlを添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（0. 004 mol/L）0. 75 mlを添加した後、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）テルビウム（T b（d p m）₃）のシクロヘキサン溶液（0. 01 mol/L）0. 15 mlを添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表D - 1 に示した。

[0481] （実施例D - 2）

内容量1. 5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン溶媒24

5 m l 及びブタジエン 255 m l からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 0.5 m l を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) テルビウム (Tb (dpm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 1.35 m l を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 3.40 m l を添加した。40℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 m l を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表D-1に示した。

[0482] (実施例D-3)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 250 m l 及びブタジエン 250 m l からなる溶液を仕込んだ。次いで、ジイソブチルアルミニウムハイドライド (DIBAH) のシクロヘキサン溶液 (0.85 mol/L) 0.60 m l を添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.0 m l を添加した後、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) テルビウム (Tb (dpm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.80 m l を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 m l を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表D-1に示した。

[0483] (実施例D-4)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 250 m l 及びブタジエン 250 m l からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) のシクロヘキサン溶液 (1.80

mol/L) 1.68 ml を添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.0 ml を添加した後、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) テルビウム (Tb (dpm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.80 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表D-1に示した。

[0484] (実施例D-5)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 250 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、ジイソブチルアルミニウムハイドライド (DIBAH) のシクロヘキサン溶液 (0.85 mol/L) 0.59 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ジスプロシウム (Dy (dpm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.8 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.0 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表D-1に示した。

[0485] (実施例D-6)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 0.75 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ランタン (La (dpm)₃) のトルエン溶液

(0.01 mol/L) 0.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）2.5 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表D-1に示した。

[0486]（実施例D-7）

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒245 ml 及びブタジエン250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）0.5 ml を添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタンジオナト）ランタン（La(dpm)₃）のトルエン溶液（0.01 mol/L）0.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）2.5 ml を添加した。20℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表D-1に示した。

[0487]（実施例D-8）

トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタンジオナト）ランタン（La(dpm)₃）のトルエン溶液（0.01 mol/L）0.5 ml と、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）2.5 ml の添加順序を逆にした以外は実施例D-7と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表D-1に示した。

[0488]（実施例D-9）

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 250 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、ジイソブチルアルミニウムハイドライド (DIBALH) のシクロヘキサン溶液 (0.85 mol/L) 0.59 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ランタン ($\text{La}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.8 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.0 ml を添加した。50°C で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 D-1 に示した。

[0489]

[表D-1]

	触媒	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Cat/h)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例A1-1	Tb(dpm) ₃	68.8	41,448	96.3	2.8	0.9	26.1	80.3	3.07
実施例D-1	Tb(dpm) ₃	56.2	58,304	95.5	3.5	1.0	19.9	63.0	3.17
実施例D-2	Tb(dpm) ₃	23.4	4,165	97.9	1.4	0.8	31.6	100.5	3.18
実施例D-3	Tb(dpm) ₃	52.4	15,816	98.0	0.8	1.2	15.6	46.6	2.98
実施例D-4	Tb(dpm) ₃	14.5	4,332	98.1	0.7	1.1	17.9	54.9	3.07
実施例D-5	Dy(dpm) ₃	42.4	12,720	98.1	0.8	1.2	17.0	49.9	2.94
実施例D-6	La(dpm) ₃	56.7	13,600	96.2	3.0	0.8	27.7	69.6	2.51
実施例D-7	La(dpm) ₃	42.0	10,056	99.6	0.2	0.1	63.3	151.9	2.40
実施例D-8	La(dpm) ₃	39.3	9,394	99.1	0.8	0.1	37.3	81.6	2.19
実施例D-9	La(dpm) ₃	43.6	13,080	98.6	0.6	0.8	13.9	37.2	2.68

[0490] 実施例A1-1の重合結果も表D-1に示した。

[0491] (実施例E-1)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒245ml及びブタジエン250mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2mol/L)1.0mlを添加した。次に、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ホルミウム(Ho(dpm)₃)のトルエン溶液

(0.01 mol/L) 0.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）2.5 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表E-1に示した。

[0492]（実施例E-2）

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒245 ml 及びブタジエン250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）1.0 ml を添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ホルミウム（Ho(dpm)₃）のトルエン溶液（0.01 mol/L）0.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）2.5 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、変性剤の4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（EAB）のトルエン溶液（1 mol/L）1.0 ml を添加し、同温度で5分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表E-1に示した。

[0493]（実施例E-3）

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒245 ml 及びブタジエン250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2 mol/L）1.0 ml を添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）

2. 5 m l を添加した後、トリス（2， 2， 6， 6－テトラメチルー 3， 5－ヘプタンジオナト）ホルミウム（ $\text{Ho}(\text{dpm})_3$ ）のトルエン溶液（0. 0 1 m o l / L）0. 5 m l を添加した。5 0 °C で 2 5 分間重合した後、変性剤のヘリオトロピン（H L T）のトルエン溶液（1 m o l / L）1. 0 m l を添加し、同温度で 5 分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 m l を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを 8 0 °C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 E－1 に示した。

[0494] （実施例 E－4）

内容量 1. 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 2 4 5 m l 及びブタジエン 2 5 0 m l からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（T E A L）のシクロヘキサン溶液（2 m o l / L）1. 0 m l を添加した。次に、トリス（2， 2， 6， 6－テトラメチルー 3， 5－ヘプタンジオナト）エルビウム（ $\text{Er}(\text{dpm})_3$ ）のシクロヘキサン溶液（0. 0 1 m o l / L）0. 5 m l を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（0. 0 0 4 m o l / L）2. 5 m l を添加した。5 0 °C で 2 5 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 m l を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 8 0 °C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 E－1 に示した。

[0495] （実施例 E－5）

内容量 1. 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 2 4 5 m l 及びブタジエン 2 5 0 m l からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（T E A L）のシクロヘキサン溶液（2 m o l / L）1. 0 m l を添加した。次に、トリス（2， 2， 6， 6－テトラメチルー 3， 5－ヘプタンジオナト）エルビウム（ $\text{Er}(\text{dpm})_3$ ）のトルエン溶液

(0.01 mol/L) 0.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004 mol/L) 2.5 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、変性剤の4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(EAB)のトルエン溶液(1 mol/L) 1.0 ml を添加し、同温度で5分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表E-1に示した。

[0496] (実施例E-6)

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒245 ml 及びブタジエン250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2 mol/L) 1.0 ml を添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004 mol/L) 2.5 ml を添加した後、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)エルビウム(Er(dpm)₃)のトルエン溶液(0.01 mol/L) 0.5 ml を添加した。50℃で25分間重合した後、変性剤のヘリオトロピン(HLT)のトルエン溶液(1 mol/L) 1.0 ml を添加し、同温度で5分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表E-1に示した。

[0497] (実施例E-7)

変性剤及び変性剤の添加量を3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS) 0.1 mL に変えた以外は、実施例E-5と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。重合結果を表E-1に示した。

[0498] (実施例E-8)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒245ml及びブタジエン250mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2mol/L)1.0mlを添加した。次に、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ツリウム(Tm(dpm)₃)のシクロヘキサン溶液(0.01mol/L)0.5mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004mol/L)2.5mlを添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表E-1に示した。

[0499] (実施例E-9)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒245ml及びブタジエン250mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2mol/L)1.0mlを添加した。次に、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ツリウム(Tm(dpm)₃)のトルエン溶液(0.01mol/L)0.5mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004mol/L)2.5mlを添加した。50℃で25分間重合した後、変性剤の4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(EAB)のトルエン溶液(1mol/L)1.0mlを添加し、同温度で5分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表E-1に示した。

[0500] (実施例 E-10)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 mL 及びブタジエン 250 mL からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 mL を添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.5 mL を添加した後、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ツリウム ($\text{Tm}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.01 mol/L) 0.5 mL を添加した。50°C で 25 分間重合した後、変性剤のヘリオトロピン (HLT) のトルエン溶液 (1 mol/L) 1.0 mL を添加し、同温度で 5 分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 E-1 に示した。

[0501] (実施例 E-11)

変性剤及び変性剤の添加量を 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GP-TMS) 0.1 mL に変えた以外は、実施例 E-9 と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。重合結果を表 E-1 に示した。

[0502] (製造例 E-12)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 mL 及びブタジエン 250 mL からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 mL を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) プラセオジウム ($\text{Pr}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 1.0 mL を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.5 mL を添加した。20°C で 25 分間重合

した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 m l を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 8 0 ° C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 E - 1 に示した。

[0503] (実施例 E - 1 3)

内容量 1 . 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 2 4 5 m l 及びブタジエン 2 5 0 m l からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (T E A L) のシクロヘキサン溶液 (2 m o l / L) 1 . 0 m l を添加した。次に、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) プラセオジウム (P r (d p m) ₃) のトルエン溶液 (0 . 0 0 5 m o l / L) 1 . 0 m l を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0 . 0 0 4 m o l / L) 2 . 5 m l を添加した。2 0 ° C で 2 5 分間重合した後、変性剤の 4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (E A B) のトルエン溶液 (1 m o l / L) 0 . 5 m l を添加し、同温度で 1 5 分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 m l を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを 8 0 ° C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 E - 1 に示した。

[0504] (実施例 E - 1 4)

変性剤をヘリオトロピン (H L T) のトルエン溶液 (1 m o l / L) に変えた以外は、実施例 E - 1 3 と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。重合結果を表 E - 1 に示した。

[0505] (実施例 E - 1 5)

変性剤及び変性剤の添加量を 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (G P T M S) 0 . 1 m L に変えた以外は、実施例 E - 1 3 と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。重合結果を表 E - 1 に示した。

[0506] (実施例 E - 1 6)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ランタン ($\text{La}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.01 mol/L) 0.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.5 ml を添加した。20°C で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 E-2 に示した。

[0507] (実施例 E-17)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ランタン ($\text{La}(\text{dpm})_3$) のトルエン溶液 (0.01 mol/L) 0.5 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.5 ml を添加した。20°C で 25 分間重合した後、変性剤のヘリオトロピン (HLT) のトルエン溶液 (1 mol/L) 0.5 ml を添加し、同温度で 15 分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 E-2 に示した。

[0508] (実施例 E-18)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ランタン ($\text{La}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 1.0 ml を添加した後、ジイソブチルアルミニウムハイドライド (DIBAH) のシクロヘキサン溶液 (0.1 mol/L) 1.5 ml 及びトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.5 ml を添加した。20°C で 25 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 E-2 に示した。

[0509] (実施例 E-19)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 ml 及びブタジエン 250 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ランタン ($\text{La}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 1.0 ml を添加した後、ジイソブチルアルミニウムハイドライド (DIBAH) のシクロヘキサン溶液 (0.1 mol/L) 1.5 ml 及びトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.5 ml を添加した。20°C で 25 分間重合した後、変性剤のヘリオトロピン (HLT) のトルエン溶液 (1 mol/L) 0.5 ml を添加し、同温度で 15 分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタ

ノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表E-2に示した。

[0510] (実施例E-20)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒245ml及びブタジエン250mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2mol/L)1.0mlを添加した。次に、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ランタン(La(dpm)₃)のシクロヘキサン溶液(0.005mol/L)1.0mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレーートのトルエン溶液(0.004mol/L)2.5mlを添加した。10℃で25分間重合した後、変性剤のヘリオトロピン(HLT)のトルエン溶液(1mol/L)0.5mlを添加し、同温度で15分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表E-2に示した。

[0511] (実施例E-21)

重合温度30℃、重合時間15分、変性反応温度30℃に変えた以外は実施例E-20と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。重合結果を表E-2に示した。

[0512] (実施例E-22)

重合温度及び変性反応温度を40℃に変えた以外は実施例E-20と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。重合結果を表E-2に示した。

[0513] (実施例E-23)

重合温度を20℃、重合時間を15分に変えた以外は実施例E-20と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。重合結果を表E-2に示した。

[0514] (実施例E-24)

重合温度を20℃、重合時間を40分に変えた以外は実施例E-20と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。重合結果を表E-2に示した。

[0515] (実施例E-25)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒245mL及びブタジエン250mLからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2mol/L)1.0mLを添加した。次に、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ランタン(La(dpm)₃)のシクロヘキサン溶液(0.005mol/L)1.5mLを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレーートのトルエン溶液(0.004mol/L)3.75mLを添加した。20℃で25分間重合した後、変性剤のヘリオトロピン(HLT)のトルエン溶液(1mol/L)0.75mLを添加し、同温度で15分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液3mLを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表E-2に示した。

[0516] (実施例E-26)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒245mL及びブタジエン250mLからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2mol/L)1.0mLを添加した。次に、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ランタン(La(dpm)₃)のシクロヘキサン溶液(0.005mol/L)2.0mLを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレーートのトルエン溶液(0.004mol/L)5.0mLを添加した。20℃で25分間重合した後、変性剤のヘリオトロピン(HLT)のトルエン溶液(1mol/L)1.0mLを添加し、同温度で15分間変性反応を行った。次いで、老化防止

剤を含むエタノール溶液 3 m l を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを 8 0 ° C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 E - 2 に示した。

[0517] (実施例 E - 2 7)

内容量 1 . 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 3 8 5 m l 及びブタジエン 4 0 0 m l からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (T E A L) のシクロヘキサン溶液 (2 m o l / L) 2 . 2 m l を添加した。次に、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルー 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ランタン (L a (d p m) ₃) のシクロヘキサン溶液 (0 . 0 0 5 m o l / L) 3 . 2 m l を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0 . 0 0 4 m o l / L) 8 . 0 m l を添加した。 2 0 ° C で 2 5 分間重合した後、変性剤の 4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (E A B) のトルエン溶液 (1 m o l / L) 1 . 6 m l を添加し、同温度で 1 5 分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液 4 m l を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを 8 0 ° C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 E - 2 に示した。

[0518] (実施例 E - 2 8)

触媒をトリス (2 , 6 - ジメチルー 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ランタン (L a (d i b m) ₃) に変えた以外は実施例 E - 1 7 と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。重合結果を表 E - 2 に示した。

[0519] (実施例 E - 2 9)

内容量 1 . 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 2 4 5 m l 及びブタジエン 2 5 0 m l からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (T E A L) のシクロヘキサン溶液 (2 m o l / L) 1 . 0 m l を添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペ

ンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.5 mL を添加した後、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) テルビウム ($\text{Tb}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.5 mL を添加した。 20°C で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で3時間真空乾燥した。重合結果を表E-2に示した。

[0520] (実施例E-30)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 245 mL 及びブタジエン 250 mL からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.0 mL を添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 2.5 mL を添加した後、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) テルビウム ($\text{Tb}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.5 mL を添加した。 20°C で25分間重合した後、変性剤のヘリオトロピン (HLT) のトルエン溶液 (1 mol/L) 0.5 mL を添加し、同温度で15分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを 80°C で3時間真空乾燥した。重合結果を表E-2に示した。

[0521]

[表E-1]

	触媒	変性剤	変性度	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Cat/h)	Cis (%)	Trans (%)	V _{vinyl} (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例E-1	Ho(dpm) ₃	-	-	43.2	10,363	96.4	2.5	1.1	19.1	62.1	3.25
実施例E-2	Ho(dpm) ₃	EAB	0.12	46.0	11,040	96.4	2.5	1.1	18.2	64.4	3.54
実施例E-3	Ho(dpm) ₃	HLT	0.59	34.7	8,323	96.4	2.5	1.1	16.4	53.7	3.28
実施例E-4	Er(dpm) ₃	-	-	48.1	11,530	96.1	2.5	1.4	18.4	65.5	3.57
実施例E-5	Er(dpm) ₃	EAB	0.11	51.0	12,235	95.8	2.7	1.5	19.3	69.6	3.62
実施例E-6	Er(dpm) ₃	HLT	0.69	33.6	8,069	96.0	2.6	1.4	16.2	54.9	3.39
実施例E-7	Er(dpm) ₃	GPTMS	-	35.1	8,410	96.1	2.6	1.3	15.0	53.3	3.54
実施例E-8	Tm(dpm) ₃	-	-	28.2	6,749	94.7	3.6	1.7	13.6	47.3	3.48
実施例E-9	Tm(dpm) ₃	EAB	0.12	29.6	7,099	94.7	3.5	1.7	13.9	51.2	3.67
実施例E-10	Tm(dpm) ₃	HLT	0.60	27.1	6,499	94.4	3.8	1.8	12.0	46.5	3.86
実施例E-11	Tm(dpm) ₃	GPTMS	-	23.6	5,650	94.3	3.8	1.9	12.5	42.9	3.43
製造例E-12	Pr(dpm) ₃	-	-	32.9	7,882	98.0	1.8	0.3	24.0	91.0	3.79
実施例E-13	Pr(dpm) ₃	EAB	0.64	36.3	8,717	98.8	1.0	0.2	31.0	120.8	3.90
実施例E-14	Pr(dpm) ₃	HLT	0.72	33.2	7,973	97.8	1.9	0.2	22.7	94.1	4.15
実施例E-15	Pr(dpm) ₃	GPTMS	-	44.6	10,690	98.2	1.5	0.2	24.0	104.2	4.33

[0522]

[表E-2]

	触媒	変性剤	変性度	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mol-Cat/h)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例E-16	La(dpm) ₃	-	-	33.7	8,078	99.1	0.7	0.2	27.4	80.1	2.92
実施例E-17	La(dpm) ₃	HLT	0.76	30.1	7,214	98.7	1.1	0.2	22.2	62.3	2.81
実施例E-18	La(dpm) ₃	-	-	28.2	6,763	98.9	0.9	0.2	17.2	56.1	3.26
実施例E-19	La(dpm) ₃	HLT	0.75	29.2	7,018	98.8	1.0	0.2	16.6	59.5	3.59
実施例E-20	La(dpm) ₃	HLT	0.87	16.1	3,854	99.3	0.5	0.2	26.3	68.1	2.59
実施例E-21	La(dpm) ₃	HLT	0.52	29.7	11,872	98.1	1.6	0.3	18.2	47.8	2.62
実施例E-22	La(dpm) ₃	HLT	0.22	41.8	10,037	96.1	3.4	0.5	18.8	46.2	2.45
実施例E-23	La(dpm) ₃	HLT	0.85	21.5	8,608	99.1	0.8	0.2	23.5	66.9	2.84
実施例E-24	La(dpm) ₃	HLT	0.49	30.5	4,578	98.0	1.8	0.2	18.0	52.4	2.90
実施例E-25	La(dpm) ₃	HLT	0.90	35.6	5,722	98.8	0.9	0.2	24.8	70.1	2.83
実施例E-26	La(dpm) ₃	HLT	1.0	42.0	5,078	98.5	1.3	0.2	27.2	66.4	2.44
実施例E-27	La(dpm) ₃	EAB	0.60	40.9	4,911	98.7	1.1	0.2	22.4	52.4	2.34
実施例E-28	La(dpm) ₃	HLT	0.64	26.0	6,240	98.7	1.0	0.2	22.0	54.2	2.47
実施例E-29	Tb(dpm) ₃	-	-	18.8	4,512	98.2	1.1	0.7	20.8	50.5	2.42
実施例E-30	Tb(dpm) ₃	HLT	0.73	21.0	5,045	98.3	1.0	0.7	22.5	59.0	2.62

[0523] (実施例F-1)

内容量1. 5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒590 ml及びブタジエン600 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 2. 7 mlを添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ランタン (La(dpm)₃) のトルエン溶液 (0.01 mol/L) 1. 2 mlを添加した後、トリフェニルカルベニウム

テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（ 0.004 mol/L ） 6.0 ml を添加した。 20°C で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 6 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で3時間真空乾燥した。重合結果を表F-1に示した。

[0524]（実施例F-2）

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 385 ml 及びブタジエン 400 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（ 2 mol/L ） 2.15 ml を添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ランタン（ $\text{La}(\text{dpm})_3$ ）のトルエン溶液（ 0.005 mol/L ） 3.2 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（ 0.004 mol/L ） 8.0 ml を添加した。 20°C で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 4 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で3時間真空乾燥した。重合結果を表F-1に示した。

[0525]（実施例F-3）

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 385 ml 及びブタジエン 400 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（ 2 mol/L ） 2.05 ml を添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）ランタン（ $\text{La}(\text{dpm})_3$ ）のトルエン溶液（ 0.005 mol/L ） 3.2 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（ 0.004 mol/L ） 8.0 ml を添加した。 20°C で25分間重合した後、

変性剤のヘリオトロピン（H L T）のトルエン溶液（1 m o l / L） 1. 6 m l を添加し、同温度で 1 5 分間変性反応を行った。次いで、老化防止剤を含むエタノール溶液 4 m l を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを 8 0 ° C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 F - 1 に示した。

[0526] [表F-1]

	触媒	変性剤	変性度	収量 (g/L)	触媒活性: (g/mmol-Cat/h)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例F-1	La(dpm) ₃	-	-	28.9	6,946	99.0	0.8	0.2	19.5	53.6	2.74
実施例F-2	La(dpm) ₃	-	-	38.3	4,584	98.6	1.1	0.2	21.3	51.0	2.39
実施例F-3	La(dpm) ₃	H L T	0.87	41.1	4,928	98.4	1.3	0.2	22.0	57.1	2.59

[0527] (実施例 F-4)

実施例 F-1 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 F-2 に示す配合処方に従って、プラストミルで SBR、シリカ（東ソー・シリカ株式会社製 Nipsil AQ）、シランカップリング剤（エボニック・デグサ社製 Si69）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン 6C）、オイルを加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤 1（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー CZ）、加硫促進剤 2（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー D）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 F-3 に示した。

[0528] (実施例 F-5)

実施例 F-1 に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例 F-2 に従って合成したポリブタジエンを用いた以外は実施例 F-4 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 F-3 に示した。

[0529] (実施例 F-6)

実施例 F-1 に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例 F-3 に従って合成したポリブタジエンを用いた以外は実施例 F-4 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 F-3 に示した。

[0530] (比較例 F-1)

実施例 F-1 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150L（Co 系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例 F-4 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 F-3 に示した。

[0531] 配合処方を表F-2に示す。表F-2中の数値は、質量部である。

[0532] [表F-2]

	実施例F-4	実施例F-5	実施例F-6	比較例F-1
実施例F-1	30			
実施例F-2		30		
実施例F-3			30	
BR150L				30
SBR	70	70	70	70
シリカ	65	65	65	65
シランカップリング剤	5.2	5.2	5.2	5.2
オイル	25	25	25	25
酸化亜鉛	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1
加硫促進剤1	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤2	2	2	2	2
粉末硫黄	1.4	1.4	1.4	1.4

[0533] 得られた配合物の評価結果を表F-3に示す。

[0534] [表F-3]

	実施例F-4	実施例F-5	実施例F-6	比較例F-1
変性度	0.00	0.00	0.87	0.00
引張応力(100%)	110	108	113	100
ランボーン摩耗 (40%Slip)	101	100	101	100
低発熱性	104	104	104	100
永久歪	105	101	106	100

[0535] 表F-3中の数値は、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150L (C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた比較例F-1の各特性値を基準(100)としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0536] 表F-3に示すとおり、実施例F-1及びF-2で得られるポリブタジエン及び実施例F-3で得られる変性ポリブタジエンを用いた実施例F-4～F-6の組成物は、UBE POL BR150Lを用いた比較例F-1の組成物よりも機械強度、低発熱性、永久歪に優れている。また、耐摩耗性につ

いても、同等以上の特性を示している。

[0537] (実施例 G-1)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 440 ml 及びブタジエン 440 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 3.5 ml を添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 6.6 ml を添加した後、トリス (2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオナト) テルビウム (Tb(dibm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.88 ml を添加した。50℃で30分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 6 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 G-1 に示した。

[0538] (実施例 G-2)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 440 ml 及びブタジエン 440 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 2.6 ml を添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 6.6 ml を添加した後、トリス (2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオナト) ジスプロシウム (Dy(dibm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.88 ml を添加した。50℃で28.5分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 6 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 G-1 に示した。

[0539] (実施例 G-3)

内容量 1. 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 350 ml 及びブタジエン 350 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.4 ml を添加した。次に、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ランタン ($\text{La}(\text{dibm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.7 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 3.5 ml を添加した。50°C で 27.5 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 6 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 G-1 に示した。

[0540]

[表G-1]

	触媒	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Cat/h)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例G-1	Tb(dibm) ₃	79.4	15,880	95.5	3.4	1.1	17.6	58.5	3.32
実施例G-2	Dy(dibm) ₃	39.9	8,400	96.3	2.7	1.1	14.7	42.7	2.90
実施例G-3	La(dibm) ₃	52.6	11,476	94.7	4.4	0.8	21.1	51.5	2.44

[0541] (実施例G-4)

実施例G-1に従って合成したポリブタジエンを用い、表G-2に示す配合処方に従って、プラストミルで天然ゴム、カーボンブラック（ISAF）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン6C）、オイル（株式会社ジャパンエナジー製 ナフテニックオイル）を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤（大内新興化

学工業株式会社製 ノクセラーNS)、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表G-3に示した。

[0542] (実施例G-5)

実施例G-1に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例G-2に従って合成したポリブタジエンを用いた以外は実施例G-4と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表G-3に示した。

[0543] (実施例G-6)

実施例G-1に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例G-3に従って合成したポリブタジエンを用いた以外は実施例G-4と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表G-3に示した。

(比較例G-1)

実施例G-1に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150L(Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた以外は実施例G-4と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表G-3に示した。

[0544] 配合処方を表G-2に示す。表G-2中の数値は、質量部である。

[0545]

[表G-2]

	実施例G-4	実施例G-5	実施例G-6	比較例G-1
実施例G-1	50			
実施例G-2		50		
実施例G-3			50	
150L				50
天然ゴム	50	50	50	50
カーボンブラック	50	50	50	50
酸化亜鉛	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2
オイル	3	3	3	3
加硫促進剤	1	1	1	1
粉末硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5

[0546] 得られた配合物の評価結果を表G-3に示す。

[0547] [表G-3]

	実施例G-4	実施例G-5	実施例G-6	比較例G-1
引張応力(100%)	100	101	102	100
反撥弾性	100	101	101	100
低温貯蔵弾性率E'(-30℃)	193	216	157	100
$\tan \delta$ (60℃)	104	108	102	100

[0548] 表G-3中の数値は、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150L (C_o系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた比較例G-1の各特性値を基準(100)としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0549] 表G-3に示すとおり、実施例G-1～G-3で得られるポリブタジエンを用いた実施例G-4～G-6の組成物は、UBE POL BR150Lを用いた比較例G-1の組成物よりも低温特性(低温貯蔵弾性率)、低燃費性($\tan \delta$ (60℃))に優れている。また、機械強度、反撥弾性についても、同等以上の特性を示している。

[0550] (実施例H-1)

内容量 1. 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 385 ml 及びブタジエン 400 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 2. 15 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ランタン ($\text{La}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0. 005 mol/L) 3. 2 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0. 004 mol/L) 8. 0 ml を添加した。20℃で25分間重合した後、変性剤の4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (EAB) のトルエン溶液 (1 mol/L) 1. 6 ml を添加した。次いで、50℃まで昇温した後、10分間変性反応を行った。老化防止剤を含むエタノール溶液 4 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表H-1に示した。

[0551] (実施例H-2)

内容量 1. 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 385 ml 及びブタジエン 400 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 2. 0 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ランタン ($\text{La}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0. 005 mol/L) 3. 2 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0. 004 mol/L) 8. 0 ml を添加した。20℃で25分間重合した後、変性剤の4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (EAB) のトルエン溶液 (1 mol/L) 1. 6 ml を添加して、同温度で15分間変性反応を行った。老化防止剤を含むエタノール溶液 6 ml を添加し、重合

を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表H-1に示した。

[0552] (実施例H-3)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒385ml及びブタジエン400mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEAL)のシクロヘキサン溶液(2mol/L)2.1mlを添加した。次に、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ランタン(La(dpm)₃)のシクロヘキサン溶液(0.005mol/L)3.2mlを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレーートのトルエン溶液(0.004mol/L)8.0mlを添加した。20℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液6mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表H-1に示した。

[0553] (実施例H-4)

トリエチルアルミニウムの添加量を2.0mlに変えた以外は実施例H-3と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表H-1に示した。

[0554]

[表H-1]

	触媒	変性剤	変性度	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Cat/h)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例H-1	La(dpm) ₃	EAB	0.57	39.5	4,739	98.7	1.1	0.2	20.5	50.7	2.47
実施例H-2	La(dpm) ₃	EAB	0.51	36.8	4,329	98.7	1.1	0.2	20.6	49.5	2.40
実施例H-3	La(dpm) ₃	-	-	40.0	4,706	98.7	1.0	0.2	22.2	51.7	2.33
実施例H-4	La(dpm) ₃	-	-	39.4	4,635	98.8	0.9	0.2	23.5	55.1	2.34

[0555] (実施例H-5)

実施例H-1に従って合成した変性ポリブタジエンを用い、表H-2に示

す配合処方に従って、プラストミルで天然ゴム、カーボンブラック（I S A F）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製 アンチゲン 6 C）、オイル（株式会社ジャパンエナジー製 ナフテニックオイル）を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー N S）、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表H-3に示した。

[0556]（実施例H-6）

実施例H-1に従って合成した変性ポリブタジエンの代わりに、実施例H-2に従って合成した変性ポリブタジエンを用いた以外は実施例H-5と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表H-3に示した。

[0557]（実施例H-7）

実施例H-1に従って合成した変性ポリブタジエンの代わりに、実施例H-3に従って合成したポリブタジエンを用いた以外は実施例H-5と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表H-3に示した。

[0558]（実施例H-8）

実施例H-1に従って合成した変性ポリブタジエンの代わりに、実施例H-4に従って合成したポリブタジエンを用いた以外は実施例H-5と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表H-3に示した。

（比較例H-1）

実施例H-1に従って合成した変性ポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR 150 L（Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体）を用いた以外は実施例H-5と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測

定結果を表H-3に示した。

[0559] 配合処方を表H-2に示す。表H-2中の数値は、質量部である。

[0560] [表H-2]

	実施例H-5	実施例H-6	実施例H-7	実施例H-8	比較例H-1
実施例H-1	50				
実施例H-2		50			
実施例H-3			50		
実施例H-4				50	
150L					50
天然ゴム	50	50	50	50	50
カーボンブラック	50	50	50	50	50
酸化亜鉛	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2	2
オイル	3	3	3	3	3
加硫促進剤	1	1	1	1	1
粉末硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0561] 得られた配合物の評価結果を表H-3に示す。

[0562] [表H-3]

	実施例H-5	実施例H-6	実施例H-7	実施例H-8	比較例H-1
変性剤	EAB	EAB	なし	なし	なし
引張応力(50%)	102	103	104	108	100
破断伸び	102	100	103	103	100
反撥弾性	106	108	102	104	100
低発熱性	117	117	109	108	100
永久歪	134	147	119	129	100
$\tan \delta$ (60℃)	114	117	105	111	100

[0563] 表H-3中の数値は、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L (C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた比較例H-1の各特性値を基準(100)としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0564] 表H-3に示すとおり、実施例H-1及びH-2で得られる変性ポリブタジエン及び実施例H-3及びH-4で得られるポリブタジエンを用いた実施例H-5～H-8の組成物は、UBEPOL BR150Lを用いた比較例

H-1の組成物よりも機械強度、反撥弾性、低発熱性、永久歪、低燃費性（ $\tan \delta$ （60℃））に優れている。

[0565]（実施例1-1）

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒500mL及びブタジエン500mLからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2mol/L）3.0mLを添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）テルビウム（Tb(dpm)₃）のシクロヘキサン溶液（0.01mol/L）0.8mLを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（0.004mol/L）4.0mLを添加した。40℃で20分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液5mLを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表1-1に示した。

[0566]（実施例1-2）

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒500mL及びブタジエン500mLからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム（TEAL）のシクロヘキサン溶液（2mol/L）3.4mLを添加した。次に、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト）テルビウム（Tb(dpm)₃）のシクロヘキサン溶液（0.01mol/L）0.4mLを添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（0.004mol/L）2.0mLを添加した。50℃で20分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液5mLを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表1-1に示した。

[0567] (実施例 1-3)

トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) の添加量を 2.8 ml に変えた以外は実施例 1-2 と同様にしてポリブタジエンを合成した。重合結果を表 1-1 に示した。

[0568] (実施例 1-4)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 500 ml 及びブタジエン 500 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 3.0 ml を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) テルビウム (Tb(dpm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.3 ml を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.5 ml を添加した。60℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 5 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 1-1 に示した。

[0569]

[表I-1]

	触媒	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mmol-Cat./h)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例I-1	Tb(dpm) ₃	55.4	20,929	96.4	2.8	0.9	21.8	52.7	2.42
実施例I-2	Tb(dpm) ₃	69.2	52,223	95.3	3.7	1.0	18.9	55.2	2.92
実施例I-3	Tb(dpm) ₃	64.8	48,630	96.2	2.8	1.0	20.0	71.7	3.59
実施例I-4	Tb(dpm) ₃	79.8	64,160	95.0	3.8	1.2	20.3	71.5	3.52

[0570] (実施例I-5)

実施例I-1に従って合成したポリブタジエンを用い、表I-2に示す配合処方に従って、プラストミルで天然ゴム、カーボンブラック (ISAF)、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤 (住友化学株式会社製 アンチゲン 6C)、オイル (株式会社ジャパンエナジー製 ナフテニックオイル) を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤 (大内新興化

学工業株式会社製 ノクセラーNS)、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表1-3に示した。

[0571] (実施例1-6)

実施例1-1に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例1-2に従って合成したポリブタジエンを用いた以外は実施例1-5と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表1-3に示した。

[0572] (実施例1-7)

実施例1-1に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例1-3に従って合成したポリブタジエンを用いた以外は実施例1-5と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表1-3に示した。

[0573] (実施例1-8)

実施例1-1に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例1-4に従って合成したポリブタジエンを用いた以外は実施例1-5と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表1-3に示した。

[0574] (比較例1-1)

実施例1-1に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL BR150L(Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた以外は実施例1-5と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表1-3に示した。

[0575] 配合処方を表1-2に示す。表1-2中の数値は、質量部である。

[0576]

[表I-2]

	実施例I-5	実施例I-6	実施例I-7	実施例I-8	比較例I-1
実施例I-1	50				
実施例I-2		50			
実施例I-3			50		
実施例I-4				50	
150L					50
天然ゴム	50	50	50	50	50
カーボンブラック	50	50	50	50	50
酸化亜鉛	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2	2
オイル	3	3	3	3	3
加硫促進剤	1	1	1	1	1
粉末硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0577] 得られた配合物の評価結果を表I-3に示す。

[0578] [表I-3]

	実施例I-5	実施例I-6	実施例I-7	実施例I-8	比較例I-1
引張応力(100%)	110	109	108	109	100
引張応力(300%)	110	111	111	114	100
反撥弾性	105	102	107	105	100
低発熱性	111	105	112	109	100
永久歪	128	112	132	123	100
低温貯蔵弾性率E' (-30℃)	184	191	187	187	100
tan δ (50℃)	106	103	107	105	100

[0579] 表I-3中の数値は、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L (C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた比較例I-1の各特性値を基準(100)としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0580] 表I-3に示すとおり、実施例I-1～I-4で得られるポリブタジエンを用いた実施例I-5～I-8の組成物は、UBEPOL BR150Lを用いた比較例I-1の組成物よりも機械強度、反撥弾性、低発熱性、永久歪、低温特性(低温貯蔵弾性率)、低燃費性(tan δ (50℃))に優れている。

[0581] (実施例J-1)

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

[0582] (実施例 J-2)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 250 mL 及びブタジエン 250 mL からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.5 mL を添加した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ガドリニウム ($Gd(dpm)_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.4 mL を添加した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.0 mL を添加した。50°C で 25 分間重合した後、変性剤の 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.4 mL を添加して、同温度で 10 分間変性反応を行った。老化防止剤を含むエタノール溶液 3 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを 80°C で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 J-1 に示した。

[0583] (実施例 J-3)

変性剤の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) の添加量を2.0 mlに変えた以外は実施例 J-2 と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。重合結果を表 J-1 に示した。

[0584] (実施例 J-4)

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒250 ml及びブタジエン250 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.5 mlを添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 0.63 mlを添加した後、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) テルビウム (Tb(dpm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.13 mlを添加した。50℃で25分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表 J-1 に示した。

[0585] (実施例 J-5)

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒250 ml及びブタジエン250 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.5 mlを添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 0.63 mlを添加した後、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) テルビウム (Tb(dpm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.01 mol/L) 0.13 mlを添加した。50℃で25分間重合した後、変性剤の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS)

S) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.26 ml を添加して、同温度で 10 分間変性反応を行った。老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、回収した変性ポリブタジエンを 80℃ で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 J-1 に示した。

[0586] (実施例 J-6)

変性剤の 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) の添加量を 1.3 ml に変えた以外は実施例 J-5 と同様にして変性ポリブタジエンを合成した。重合結果を表 J-1 に示した。

[0587] (実施例 J-7)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 300 ml 及びブタジエン 300 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.8 ml を添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.1 ml を添加した後、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ジスプロシウム (Dy(dpm)₃) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.42 ml を添加した。50℃ で 20 分間重合した後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 80℃ で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 J-1 に示した。

[0588] (実施例 J-8)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン溶媒 300 ml 及びブタジエン 300 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEAL) のシクロヘキサン溶液 (2 mol/L) 1.8 ml を添加した。次に、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペ

ンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 1.1 mL を添加した後、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) ジスプロシウム ($\text{Dy}(\text{dpm})_3$) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.42 mL を添加した。 50°C で20分間重合した後、変性剤の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GP-TMS) のシクロヘキサン溶液 (0.005 mol/L) 0.42 mL を添加して、同温度で10分間変性反応を行った。老化防止剤を含むエタノール溶液 3 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、変性ポリブタジエンを回収した。次いで、変性回収したポリブタジエンを 80°C で3時間真空乾燥した。重合結果を表 J-1 に示した。

[0589]

[表J-1]

	触媒	触媒濃度 (μM)	GPTMS (μM)	収量 (g/L)	触媒活性 (g/mol-Cat/h)	Cis (%)	Trans (%)	Vinyl (%)	Mn/ 10^4	Mw/ 10^4	Mw/Mn	GPC-RI 面積比
実施例 J-1	Gd(dpm) ₃	4.0	0	68.4	41,256	94.8	4.3	0.9	18.0	54.4	3.02	1.00
実施例 J-2	Gd(dpm) ₃	4.0	4	67.4	40,656	94.7	4.4	0.9	17.7	53.5	3.02	0.99
実施例 J-3	Gd(dpm) ₃	4.0	20	66.8	40,296	94.9	4.2	0.9	16.5	50.6	3.07	0.94
実施例 J-4	Tb(dpm) ₃	2.5	0	61.0	58,867	95.4	3.6	1.0	16.0	47.6	2.99	1.00
実施例 J-5	Tb(dpm) ₃	2.5	2.5	69.0	66,566	95.2	3.8	1.0	17.3	55.4	3.19	0.96
実施例 J-6	Tb(dpm) ₃	2.5	12.5	61.0	58,867	95.5	3.5	1.0	16.2	48.9	3.01	0.93
実施例 J-7	Dy(dpm) ₃	3.5	0	60.1	51,800	95.4	3.7	1.0	15.5	48.4	3.12	1.00
実施例 J-8	Dy(dpm) ₃	3.5	3.5	61.4	52,929	95.2	3.8	1.0	14.5	47.4	3.26	0.99

[0590] (実施例 J-9)

実施例 J-1 に従って合成したポリブタジエンを用い、表 J-2 に示す配合処方に従って、プラストミルで SBR、シリカ（東ソー・シリカ株式会社製 Nipsil AQ）、シランカップリング剤（エボニック・デグサ社製 Si69）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤（住友化学株式会社製

アンチゲン 6 C)、オイルを加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤 1 (大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー C Z)、加硫促進剤 2 (大内新興化学工業株式会社製 ノクセラー D)、硫黄を添加する二次配合を実施することで、配合ゴムを作製した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 J-3 に示した。

[0591] (実施例 J-10)

実施例 J-1 に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例 J-2 に従って合成した変性ポリブタジエンを用いた以外は実施例 J-9 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 J-3 に示した。

[0592] (実施例 J-11)

実施例 J-1 に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例 J-3 に従って合成した変性ポリブタジエンを用いた以外は実施例 J-9 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 J-3 に示した。

[0593] (実施例 J-12)

実施例 J-1 に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例 J-4 に従って合成したポリブタジエンを用いた以外は実施例 J-9 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 J-3 に示した。

[0594] (実施例 J-13)

実施例 J-1 に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例 J-5 に従って合成した変性ポリブタジエンを用いた以外は実施例 J-9 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 J-3 に示した。

[0595] (実施例 J-14)

実施例 J-1 に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例 J-6

に従って合成した変性ポリブタジエンを用いた以外は実施例 J-9 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 J-3 に示した。

[0596] (実施例 J-15)

実施例 J-1 に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例 J-7 に従って合成したポリブタジエンを用いた以外は実施例 J-9 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 J-3 に示した。

[0597] (実施例 J-16)

実施例 J-1 に従って合成したポリブタジエンの代わりに、実施例 J-8 に従って合成した変性ポリブタジエンを用いた以外は実施例 J-9 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 J-3 に示した。

[0598] (比較例 J-1)

実施例 J-1 に従って合成したポリブタジエンに代えて、宇部興産株式会社製、UBE POL-BR150L (C₆₀系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体)を用いた以外は実施例 J-9 と同様にして配合ゴムを作製し、成型、プレス加硫した加硫物の物性測定を行った。各種配合物物性の測定結果を表 J-3 に示した。

[0599] 配合処方を表 J-2 に示す。表 J-2 中の数値は、質量部である。

[0600]

[表J-2]

	実施例 J-9	実施例 J-10	実施例 J-11	実施例 J-12	実施例 J-13	実施例 J-14	実施例 J-15	実施例 J-16	比較例 J-1
実施例 J-1	30								
実施例 J-2		30							
実施例 J-3			30						
実施例 J-4				30					
実施例 J-5					30				
実施例 J-6						30			
実施例 J-7							30		
実施例 J-8								30	
BR150L									30
SBR	70	70	70	70	70	70	70	70	70
シリカ	65	65	65	65	65	65	65	65	65
シランカップリング剤	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
オイル	25	25	25	25	25	25	25	25	25
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
粉末硫黄	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

[0601] 得られた配合物の評価結果を表 J-3 に示す。

[0602]

[表J-3]

	実施例 J-9	実施例 J-10	実施例 J-11	実施例 J-12	実施例 J-13	実施例 J-14	実施例 J-15	実施例 J-16	比較例 J-1
触媒金属		Gd			Tb		Dy		Co
変性割合(μM)	0	4	20	0	2.5	12.5	0	3.5	0
引張応力(100%)	104	113	102	108	106	109	107	110	100
引張応力(300%)	106	117	109	115	115	119	115	120	100
破断強度	105	100	105	106	104	102	104	103	100
反撥弾性	103	102	102	102	102	103	103	103	100
ランボートン摩耗(20%Slip)	107	100	106	102	106	104	106	109	100
フイラー分散性	115	111	108	116	119	123	124	125	100
低温貯蔵弾性率E(-30℃)	133	125	134	125	128	129	135	138	100
tan δ (30℃)	105	105	105	103	104	104	104	105	100
tan δ (50℃)	100	100	101	100	101	101	100	100	100

[0603] 表 J-3 中の数値は、宇部興産株式会社製、UBEPOL BR150L (Co系触媒を用いて重合された共役ジエン重合体) を用いた比較例 J-1 の各特性値を基準 (100) としたときに、各項目についてそれぞれ指数表示したものである。数値が大きいほど特性が優れていることを示している。

[0604] 表 J-3 に示すとおり、実施例 J-1、J-4 及び J-7 で得られるポリ

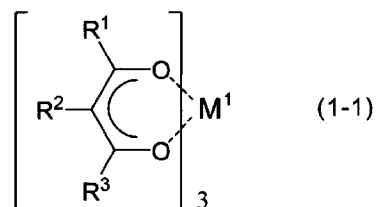
ブタジエン及び実施例で得られる J-2、J-3、J-5、J-6 及び J-8 変性ポリブタジエンを用いた実施例 J-9～J-16 の組成物は、UBE POL-BR150L を用いた比較例 J-1 の組成物よりも引張強度、反撥弾性、フィラー分散性、低温特性（低温貯蔵弾性率）、低燃費性（ $\tan \delta$ （30℃））に優れている。また、破断強度、耐摩耗性、低燃費性（ $\tan \delta$ （50℃））についても、同等以上の特性を示している。

請求の範囲

[請求項1] テルビウム、ランタン、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、またはツリウムを含む金属化合物（A 1）と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物（B）と、周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物（C）と、を含むことを特徴とする共役ジエン重合用触媒。

[請求項2] 前記金属化合物（A 1）が、下記一般式（1-1）で表される非メタロセン型金属化合物であることを特徴とする請求項1に記載の共役ジエン重合用触媒。

[化1]



（但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、または炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、 M^1 はテルビウム原子（Tb）、ランタン原子（La）、ジスプロシウム原子（Dy）、ホルミウム原子（Ho）、エルビウム原子（Er）又はツリウム原子（Tm）を表す。）

[請求項3] 前記有機金属化合物（C）が有機アルミニウムであることを特徴とする請求項1又は2に記載の共役ジエン重合用触媒。

[請求項4] 前記イオン性化合物（B）が含ホウ素化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の共役ジエン重合用触媒。

[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項6] 分子量調節剤として（1）水素、（2）水素化金属化合物、及び（

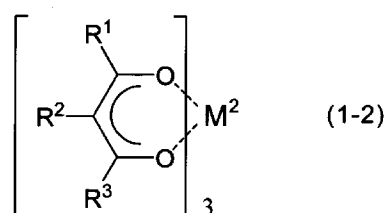
3) 水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物を用いて、前記共役ジエン化合物を重合させたことを特徴とする請求項5に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項7] 前記共役ジエン化合物が、1, 3-ブタジエンであることを特徴とする請求項5又は6に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項8] 請求項5～7のいずれかに記載の共役ジエン重合体の製造方法により製造されたことを特徴とする共役ジエン重合体。

[請求項9] 下記一般式(1-2)で表される非メタロセン型金属化合物(A2)と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B)と、周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物(C)と、を含む共役ジエン重合用触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させた共役ジエン重合体(α)と、(α)以外のジエン系重合体(β)と、ゴム補強剤(γ)とを含むことを特徴とする共役ジエン重合体組成物。

[化2]



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、または炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、 M^2 はテルビウム原子(Tb)、ランタン原子(La)、ジスプロシウム原子(Dy)、プラセオジム原子(Pr)、ホルミウム原子(Ho)、エルビウム原子(Er)又はツリウム原子(Tm)を表す。)

[請求項10] 前記ゴム補強剤(γ)が、カーボンブラック及び／又はシリカであることを特徴とする請求項9に記載の共役ジエン重合体組成物。

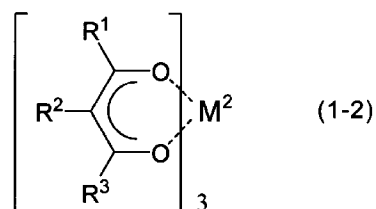
[請求項11] 前記共役ジエン化合物が、1, 3-ブタジエンであることを特徴と

する請求項 9 ～ 10 のいずれかに記載の共役ジエン重合体組成物。

[請求項12] テルビウム、ランタン、ジスプロシウム、プラセオジウム、ホルミウム、エルビウム、またはツリウムを含む金属化合物（A2）と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物（B）と、周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物（C）と、を含む触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させ、得られた共役ジエン重合体をさらに変性剤により変性させることを特徴とする変性共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項13] 前記金属化合物（A2）が、下記一般式（1-2）で表される非メタロセン型金属化合物であることを特徴とする請求項12に記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[化3]



（但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、または炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、 M^2 はテルビウム原子（Tb）、ランタン原子（La）、ジスプロシウム原子（Dy）、プラセオジウム原子（Pr）、ホルミウム原子（Ho）、エルビウム原子（Er）又はツリウム原子（Tm）を表す。）

[請求項14] 前記変性剤が、極性官能基を有する芳香族化合物であることを特徴とする請求項12又は13に記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項15] 前記極性官能基を有する芳香族化合物が、ハロゲン化ベンジル化合物、芳香族アルデヒド化合物、及び芳香族カルボニル化合物の中から選ばれる少なくともいずれか1種であることを特徴とする請求項14

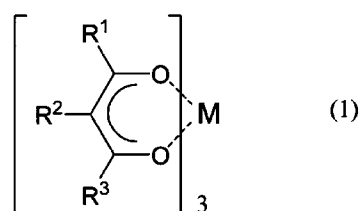
に記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項16] 前記共役ジエン重合体が、シスー 1, 4 構造を 90%以上有するポリブタジエンであることを特徴とする請求項 12～15 のいずれかに記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項17] テルビウム、ランタン、ジスプロシウム、プラセオジム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、またはガドリニウムを含む金属化合物（A）と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物（B）と、周期律表第 2 族、12 族及び 13 族から選ばれる元素の有機金属化合物（C）と、を含む触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させ、得られた共役ジエン重合体をさらにアルコキシ基を有する有機珪素化合物により変性させることを特徴とする変性共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項18] 前記金属化合物（A）が、下記一般式（1）で表される非メタロセン型金属化合物であることを特徴とする請求項 17 に記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[化4]



（但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ、水素又は炭素数 1～12 の置換基を表す。O は酸素原子を表し、M はテルビウム原子（Tb）、ランタン原子（La）、ジスプロシウム原子（Dy）、プラセオジム原子（Pr）、ホルミウム原子（Ho）、エルビウム原子（Er）、ツリウム原子（Tm）又はガドリニウム原子（Gd）を表す。）

[請求項19] 前記アルコキシ基を有する有機珪素化合物が、環状エーテルを含有するアルコキシシラン化合物であることを特徴とする請求項 17 又は

18に記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項20] 前記共役ジエン重合体が、シスー1, 4構造を90%以上有するポリブタジエンであることを特徴とする請求項17～19のいずれかに記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項21] 前記アルコキシ基を有する有機珪素化合物の添加量が、前記金属化合物(A)に対して10当量未満であることを特徴とする請求項17～20のいずれかに記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項22] 請求項12～21のいずれかに記載の変性共役ジエン重合体の製造方法により製造されたことを特徴とする変性共役ジエン重合体。

[請求項23] 請求項22に記載の変性共役ジエン重合体(α')と、(α')以外のジエン系重合体(β)と、ゴム補強剤(γ)とを含むことを特徴とする変性共役ジエン重合体組成物。

[請求項24] 前記ゴム補強剤(γ)が、カーボンブラック及び／又はシリカであることを特徴とする請求項23に記載の変性共役ジエン重合体組成物。

[請求項25] 請求項9～11のいずれかに記載の共役ジエン重合体組成物、又は請求項23又は24に記載の変性共役ジエン重合体組成物を用いたタイヤ。

[請求項26] 請求項9～11のいずれかに記載の共役ジエン重合体組成物、又は請求項23又は24に記載の変性共役ジエン重合体組成物を用いたゴムベルト。

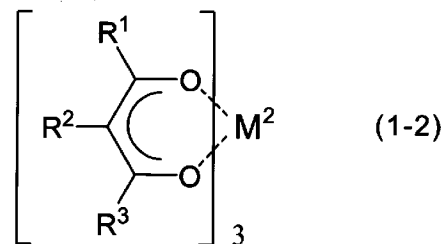
[請求項27] 1, 3-ブタジエンをシスー1, 4重合し、次いでこの重合系でシンジオタクチックー1, 2重合するポリブタジエンの製造方法において、

シスー1, 4重合の触媒として、テルビウム、ランタン、ジスプロシウム、プラセオジウム、ホルミウム、エルビウム、またはツリウムを含む金属化合物(A2)と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B)と、周期律表第2族、12族及び13族から選

ばれる元素の有機金属化合物（C）と、を含む触媒を用いることを特徴とするポリブタジエンの製造方法。

[請求項28] 前記金属化合物（A 2）が、下記一般式（1－2）で表される非メタロセン型金属化合物であることを特徴とする請求項27に記載のポリブタジエンの製造方法。

[化5]



（但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、または炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、 M^2 はテルビウム原子（Tb）、ランタン原子（La）、ジスプロシウム原子（Dy）、プラセオジム原子（Pr）、ホルミウム原子（Ho）、エルビウム原子（Er）又はツリウム原子（Tm）を表す。）

[請求項29] 前記シンジオタクチックー1，2重合の触媒が、硫黄化合物を含む触媒系であることを特徴とする請求項27又は28に記載のポリブタジエンの製造方法。

[請求項30] 請求項27～29のいずれかに記載のポリブタジエンの製造方法により製造されたことを特徴とするポリブタジエン。

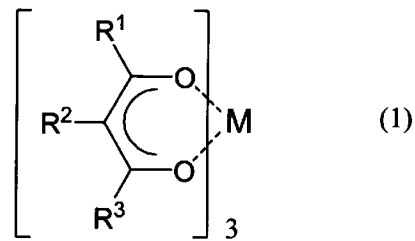
[請求項31] ビニル・シスーポリブタジエン（ α'' ）と、（ α'' ）以外のジエン系重合体（ β ）と、ゴム補強剤（ γ ）とを含むポリブタジエン組成物であって、

前記ビニル・シスーポリブタジエン（ α'' ）が、1，3－ブタジエンをシスー1，4重合し、次いでこの重合系でシンジオタクチックー1，2重合して得られたポリブタジエンであり、

シスー1，4重合の触媒として、下記一般式（1）で表される非メ

タロセン型金属化合物（A）と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物（B）と、周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物（C）と、を含む触媒を用いて製造したポリブタジエンであることを特徴とするポリブタジエン組成物。

[化6]

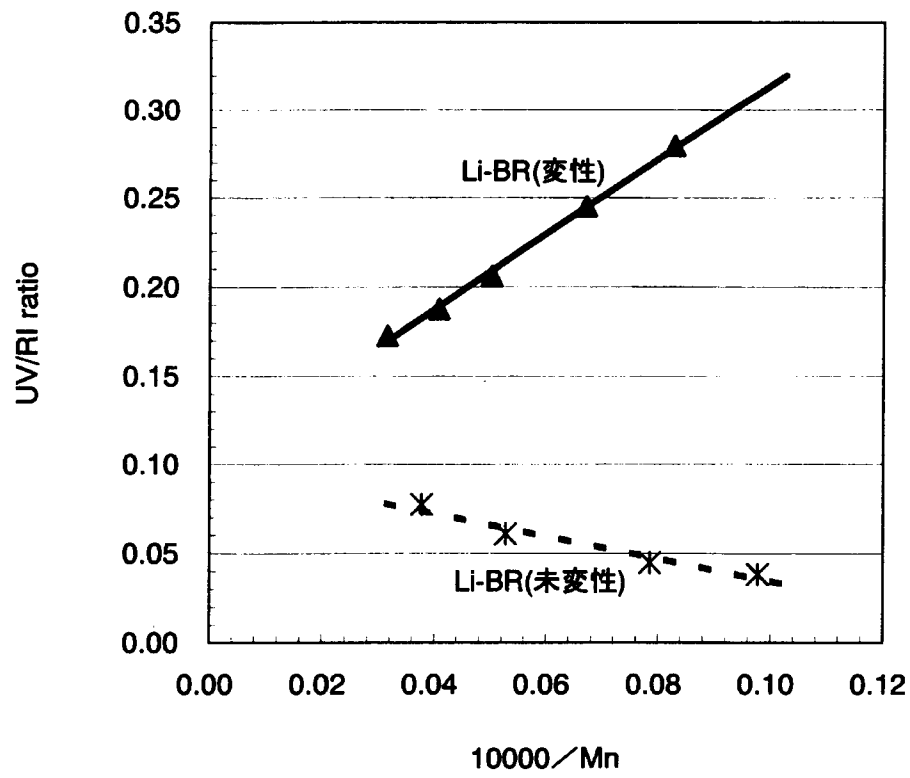


（但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ、水素又は炭素数1～12の置換基を表す。Oは酸素原子を表し、Mはテルビウム原子（Tb）、ランタン原子（La）、ジスプロシウム原子（Dy）、プラセオジウム原子（Pr）、ホルミウム原子（Ho）、エルビウム原子（Er）、ツリウム原子（Tm）又はガドリニウム原子（Gd）を表す。）

[請求項32]

前記ゴム補強剤（ γ ）が、カーボンブラック及び／又はシリカであることを特徴とする請求項31に記載のポリブタジエン組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/606(2006.01) i, C08F4/54(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F4/606, C08F4/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 59-1508 A (Enoxy Chemical Ltd.), 06 January 1984 (06.01.1984), claims; page 2, lower left column, lines 4 to 8; examples & US 4619982 A & US 4689368 A & GB 2118199 A & GB 8309061 A0 & EP 91287 A2 & DE 3373661 D & CA 1212932 A	8 1-32
X Y	JP 2011-132530 A (Ube Industries, Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims; paragraphs [0005] to [0008]; examples & US 2009/0105401 A1 & US 2010/0113676 A1 & WO 2006/049016 A1 & EP 1816145 A1 & EP 2230262 A1 & CA 2582264 A & KR 10-2007-0092699 A & CN 101052660 A & KR 10-2012-0034235 A & KR 10-1185562 B	8 1-32



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"T" 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

18 August 2015 (18.08.15)

Date of mailing of the international search report

01 September 2015 (01.09.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069801

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2001-302703 A (Ube Industries, Ltd.), 31 October 2001 (31.10.2001), claims; examples (Family: none)	8, 22-26 12-26 1-7, 9-11, 27-32
X Y A	WO 95/04090 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 February 1995 (09.02.1995), claims; examples & US 5844050 A & WO 1995/004090 A1 & EP 713885 A1 & DE 69410470 C & DE 69410470 D	8, 22-26 12-26 1-7, 9-11, 27-32
X Y	JP 2007-161799 A (Ube Industries, Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), claims; paragraphs [0008] to [0012], [0065] to [0070]; examples (Family: none)	8 1-32
P, A	WO 2014/142274 A1 (Ube Industries, Ltd.), 18 September 2014 (18.09.2014), claims; examples & TW 201500173 A	1-32

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F4/606(2006.01)i, C08F4/54(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F4/606, C08F4/54		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 59-1508 A（エノツクシイ・ケミカル・リミテツド）1984.01.06, 特許請求の範囲、第2頁左下欄第4行-第8行、実施例 & US 4619982 A & US 4689368 A & GB 2118199 A & GB 8309061 A0 & EP 91287 A2 & DE 3373661 D & CA 1212932 A	8 1-32
X Y	JP 2011-132530 A（宇部興産株式会社）2011.07.07, 特許請求の範囲、[0005]-[0008]、実施例 & US 2009/0105401 A1 & US 2010/0113676 A1 & WO 2006/049016 A1 & EP 1816145 A1 & EP 2230262 A1 & CA 2582264 A	8 1-32
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.08.2015	国際調査報告の発送日 01.09.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 久保 道弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4 5 1 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& KR 10-2007-0092699 A & CN 101052660 A & KR 10-2012-0034235 A & KR 10-1185562 B	
X	JP 2001-302703 A (宇部興産株式会社) 2001. 10. 31,	8、22-26
Y	特許請求の範囲、実施例	12-26
A	(ファミリーなし)	1-7、9-11、 27-32
X	WO 95/04090 A1 (日本ゼオン株式会社) 1995. 02. 09,	8、22-26
Y	特許請求の範囲、実施例	12-26
A	& US 5844050 A & WO 1995/004090 A1 & EP 713885 A1 & DE 69410470 C & DE 69410470 D	1-7、9-11、 27-32
X	JP 2007-161799 A (宇部興産株式会社) 2007. 06. 28,	8
Y	特許請求の範囲、[0008]-[0012][0065]-[0070]、実施例 (ファミリーなし)	1-32
P A	WO 2014/142274 A1 (宇部興産株式会社) 2014. 09. 18, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201500173 A	1-32