(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-107112
(P2012-107112A)
(43)公開日　平成24年6月7日(2012.6.7)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 36/06	(2006.01)	C08F	36/06	4J002
C08L 9/00	(2006.01)	C08L	9/00	4J015
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36	4J100
C08F 4/606	(2006.01)	C08F	4/606	4J128
C08F 4/54	(2006.01)	C08F	4/54	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 26 頁）

(21)出願番号　特願2010-256497 (P2010-256497)
(22)出願日　平成22年11月17日 (2010.11.17)

(71)出願人　000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
(72)発明者　高橋　佑季
千葉県市原市五井南海岸８－１　宇部興産株式会社内
(72)発明者　斯波　晃司
千葉県市原市五井南海岸８－１　宇部興産株式会社内

Ｆターム(参考)　4J002 AC01X AC02X AC05W AC06X AC07X AC08X AC09X BB15X BB18X DJ016 FD016 FD020 FD030 FD140 FD150 FD170 GN01
4J015 DA04

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリブタジエン並びにポリブタジエン組成物

(57)【要約】　（修正有）
【課題】補強剤の分散性に優れ、シス－１，４構造含有率が高いポリブタジエンおよびそれを用いたゴム組成物を提供する。
【解決手段】以下の式（Ｉ）の範囲を満足するポリブタジエンであり、イットリウム化合物、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、および有機アルミニウム化合物を含有する触媒の存在下、３０～１２０℃で１，３－ブタジエンを重合することにより得られるポリブタジエン。

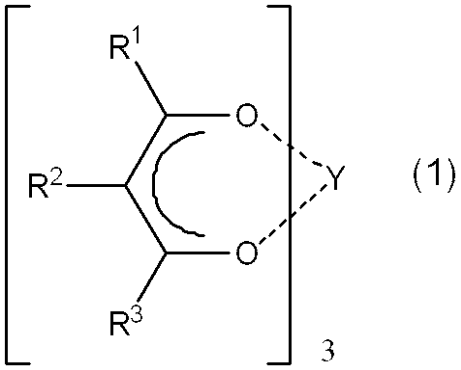
$$-\frac{1.2}{x^2}-\frac{3}{x}+95 \le y \le -\frac{0.4}{x^2}-\frac{1.8}{x}+98 \qquad (\mathrm{I})$$

（但し、ｘは２５℃における５重量％トルエン溶液の粘度Ｔｃｐと、１００℃におけるムーニー粘度ML_{1+4}の比、Ｔｃｐ／ML_{1+4}であり、ｙはシス－１，４構造含有率である。）
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の式（Ｉ）の範囲を満足するポリブタジエン。
【数１】

$$-\frac{1.2}{x^2}-\frac{3}{x}+95 \leq y \leq -\frac{0.4}{x^2}-\frac{1.8}{x}+98 \qquad (\mathrm{I})$$

（但し、ｘは２５℃における５重量％トルエン溶液の粘度Ｔｃｐと、１００℃におけるムーニー粘度ML_{1+4}の比、Ｔｃｐ／ML_{1+4}であり、ｙはシス－１，４構造含有率である。）
【請求項２】
少なくとも、下記一般式（１）で表されるイットリウム化合物、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、および有機アルミニウム化合物を含有する触媒の存在下、３０～１２０℃で１，３－ブタジエンを重合することにより得られる請求項１に記載のポリブタジエン。
【化１】



(1)

（R^1、R^2、R^3は水素、または炭素数１～１２の置換基を表し、Ｏは酸素原子を表し、Ｙはイットリウム原子を表す。）
【請求項３】
請求項１または２に記載のポリブタジエンを１０重量％以上含有することを特徴とするゴム組成物。
【請求項４】
補強剤として少なくともシリカを含有することを特徴とする請求項３のゴム組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は補強剤の分散性に優れ、比較的シス－１，４構造含有率が高いポリブタジエンおよびそれを用いたゴム組成物、特にシリカを補強剤として用いたゴム組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
シス－１，４構造含有率が高い共役ジエン重合体を製造する方法は数多く知られており、特にチタン、コバルト、ニッケル、ネオジム等の遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物を組み合わせた系がよく用いられる。また、国際公開第０６／０４９０１６号パンフレット（特許文献１）には嵩高い配位子を有するイットリウム化合物を用いた触媒により、シス－１，４構造含有率が高い共役ジエン重合体を製造する方法が開示されている。通常、これらの触媒系では線状で分岐が少ない共役ジエン重合体が得られる。
【０００３】
しかし、このような分岐が少ない共役ジエン重合体は溶液粘度および溶融粘度が高く、用途によっては加工性が問題になる場合がある。この問題に対して、重合体中に分岐構造

を導入することによる改善が検討されてきた。
【０００４】
例えば特開平７－２９５９号公報（特許文献２）には、有機リチウムを開始剤として共役ジエンを重合したリビング重合体に、カップリング剤としてアルコキシシランを反応させ、分岐状共役ジエン重合体を製造する方法が開示されている。
【０００５】
特開平２－４５５０８号公報（特許文献３）には、コバルト系触媒を用いたポリブタジエンの製造において、水および連鎖移動剤の使用量を調節することにより、シス－１，４構造含有率が高いまま溶液粘度を低減する方法が開示されている。
【０００６】
また、特開２００４－２０４２２９号公報（特許文献４）には、ランタニド化合物を含む触媒を用いて７０～１４０℃で共役ジエンを重合する、シス－１，４構造含有率が高く溶液粘度が低い、分岐した共役ジエン重合体の製造方法が開示されている。
【０００７】
共役ジエン重合体の一つであるポリブタジエンは機械的特性や熱的特性に優れたゴムとして知られており、タイヤをはじめ様々な用途に用いられている。近年の環境問題への関心の高まりに伴い、タイヤについても低燃費化の要求が強くなっているが、タイヤの低燃費化には損失正接（ｔａｎδ）が低い（低ロス性）ゴム組成物を用いることが有効であることが分かっており、具体的な方法として、補強剤としてシリカを用いる方法が数多く提案されている。
【０００８】
しかしながら、シリカを補強剤として用いた場合、カーボンブラックに比べてゴム成分に対する分散性が悪いため耐摩耗性や機械的特性などが低下する問題がある。これに対して、特許文献５には変性重合体を用いることにより補強剤の分散性を改良する方法が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００９】
【特許文献１】国際公開第０６／０４９０１６号パンフレット
【特許文献２】特開平７－２９５９号公報
【特許文献３】特開平２－４５５０８号公報
【特許文献４】特開２００４－２０４２２９号公報
【特許文献５】特開２００１－１３９６０３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
本発明は、補強剤の分散性に優れ、シス－１，４構造含有率が高いポリブタジエンおよびそれを用いたゴム組成物を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
本発明者らは、２５℃における５重量％トルエン溶液の粘度Ｔｃｐと、１００℃におけるムーニー粘度ML_{1+4}との比、Ｔｃｐ／ML_{1+4}と、シス－１，４構造含有率の関係において、これらが特定の範囲を満足するポリブタジエンを用いたゴム組成物が、補強剤の分散性に優れることを見出した。
【００１２】
すなわち、本発明は、以下の式（Ｉ）の範囲を満足するポリブタジエンである。

【数１】

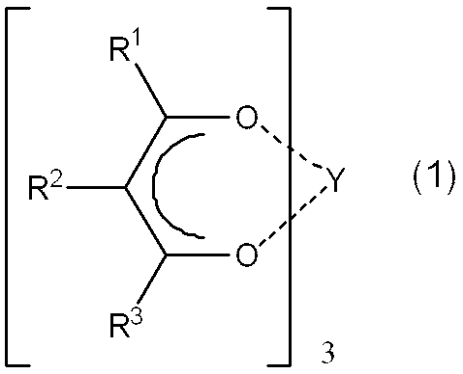
$$-\frac{1.2}{x^2}-\frac{3}{x}+95\leq y\leq -\frac{0.4}{x^2}-\frac{1.8}{x}+98 \qquad (\mathrm{I})$$

（但し、ｘは２５℃における５重量％トルエン溶液の粘度Ｔｃｐと、１００℃におけるムーニー粘度ML_{1+4}との比、Ｔｃｐ／ML_{1+4}であり、ｙはシス－１，４構造含有率である。）

【００１３】

また、少なくとも、下記一般式（１）で表されるイットリウム化合物、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、および有機アルミニウム化合物を含有する触媒の存在下、３０～１２０℃で１，３－ブタジエンを重合することにより得られる上記のポリブタジエンである。

【化１】



(1)

（R^1、R^2、R^3は水素、または炭素数１～１２の置換基を表し、Ｏは酸素原子を表し、Ｙはイットリウム原子を表す。）

【００１４】

また、本発明は、上記ポリブタジエンを１０重量％以上含有することを特徴とするゴム組成物であり、さらに、補強剤として少なくともシリカを含有することを特徴とするゴム組成物である。

【発明の効果】

【００１５】

本発明のポリブタジエンを用いたゴム組成物は補強剤の分散性が良好であり、耐摩耗性、低ロス性に優れたタイヤ用ゴム組成物として好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

本発明のポリブタジエンは、重合体の５重量％トルエン溶液の粘度Ｔｃｐと、１００℃におけるムーニー粘度ML_{1+4}との比、Ｔｃｐ／ML_{1+4}と、シス－１，４構造含有率の関係において、下式（Ｉ）を満たす。

【数２】

$$-\frac{1.2}{x^2}-\frac{3}{x}+95\leq y\leq -\frac{0.4}{x^2}-\frac{1.8}{x}+98 \qquad (\mathrm{I})$$

（但し、ｘは２５℃における５重量％トルエン溶液の粘度Ｔｃｐと、１００℃におけるムーニー粘度ML_{1+4}との比、Ｔｃｐ／ML_{1+4}であり、ｙはシス－１，４構造含有率である。）

特に、下式（ＩＩ）を満たすのが好ましい。

【数３】

$$-\frac{1.3}{x^2}-\frac{1.5}{x}+95.5\leq y\leq -\frac{0.5}{x^2}-\frac{2}{x}+97 \qquad (II)$$

（但し、ｘは２５℃における５重量％トルエン溶液の粘度Ｔｃｐと、１００℃におけるムーニー粘度ML_{1+4}との比、Ｔｃｐ／ML_{1+4}であり、ｙはシス－１，４構造含有率である。）

【００１７】

上記のポリブタジエンは、例えば、イットリウム化合物（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）、および有機アルミニウム化合物（Ｃ）から得られる触媒の存在下、３０～１２０℃で１，３－ブタジエンを重合することにより得られる。

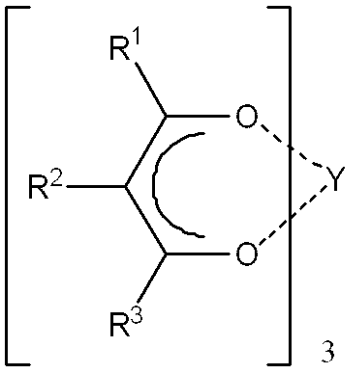
【００１８】

触媒系の（Ａ）成分であるイットリウム化合物の例として、三塩化イットリウム、三臭化イットリウム、三ヨウ化イットリウム、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム、酢酸イットリウム、トリフルオロ酢酸イットリウム、マロン酸イットリウム、オクチル酸（エチルヘキサン酸）イットリウム、ナフテン酸イットリウム、バーサチック酸イットリウム、ネオデカン酸イットリウム等のイットリウム塩や、イットリウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、イットリウムトリイソプロポキシド、イットリウムトリブトキシド、イットリウムトリフェノキシドなどのアルコキシド、トリスアセチルアセトナトイットリウム、トリス（ヘキサンジオナト）イットリウム、トリス（ヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（ジメチルヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（テトラメチルヘプタンジオナト）イットリウム、トリスアセトアセタトイットリウム、シクロペンタジエニルイットリウムジクロライド、ジシクロペンタジエニルイットリウムクロライド、トリシクロペンタジエニルイットリウムなどの有機イットリウム化合物、イットリウム塩ピリジン錯体、イットリウム塩ピコリン錯体等の有機塩基錯体、イットリウム塩水和物、イットリウム塩アルコール錯体などを挙げることができる。

【００１９】

特に下記の一般式（１）で表されるイットリウム錯体が好ましい。

【化２】



(1)

（R^1、R^2、R^3は水素、または炭素数１～１２の置換基を表し、Ｏは酸素原子を表し、Ｙはイットリウム原子を表す。）

【００２０】

上記の炭素数１～１２の置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、ビニル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、１－プロペニル基、アリル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、１－メチルブチル基、２－メチルブチル基、３－メチルブチル基、１，１－ジメチルプロピル基、１，２－ジメチルプロピル基、２，２－ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、

デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、トルイル基、フェネチル基などが挙げられる。さらに、それらにヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボメトキシ基、カルボエトキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基などが任意の位置に置換されているものも含まれる。中でも、炭素数１～６の飽和炭化水素基が好ましい。

【００２１】

上記一般式で表されるイットリウム化合物の例として、トリス（アセチルアセトナト）イットリウム、トリス（ヘキサンジオナト）イットリウム、トリス（ヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（ジメチルヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（トリメチルヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（テトラメチルヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（ペンタメチルヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（ジベンゾイルメタネート）イットリウム、トリス（１，３－ビス（４－メチルフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（４，４－ジメチル－１－フェニルペンタン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（４－メトキシフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（４－ジメチルアミノフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（２，４，６－トリエチルフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（２，４，６－トリｎ－プロピルフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（２，４，６－トリイソプロピルフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（２，４，６－トリｎ－ブチルフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（２，４，６－トリイソブチルフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（２，６－ジ（ｔ－ブチル）－４－メチルフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（４－（ｔ－ブチル）－２，６－ジメチルフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－２－メチルプロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（３－フェニル（２，４，６－トリメチルフェニル）プロパン－１，３ジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（１－アダマンチル）－１，３－プロパンジオナト）イットリウム、トリス（１－（１－アダマンチル）－１，３－ブタンジオナト）イットリウム、トリス（１－（１－アダマンチル）－１，３－ペンタンジオナト）イットリウム、トリス（１－（１－アダマンチル）－４－メチル－１，３－ペンタンジオナト）イットリウム、トリス（１－（１－アダマンチル）－４，４－ジメチル－１，３－ペンタンジオナト）イットリウム、トリス（１－（１－アダマンチル）－３－フェニル－１，３－プロパンジオナト）イットリウム、トリス（１，３－ビス（アダマンチル）－２－メチル－１，３－プロパンジオナト）イットリウム、トリス（１－（１－アダマンチル）－２，４，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオナト）イットリウム、トリスアセトアセタトイットリウムなどを挙げることができる。

【００２２】

触媒系の（Ｂ）成分である非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物は、公知の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用いることができる。

【００２３】

非配位性アニオンの例として、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（トルイル）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を挙げることができる。

【００２４】

一方、カチオンの例として、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を挙げることができる。

【００２５】

カルボニウムカチオンの具体例として、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。また、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、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などを挙げることができる。

【００２６】

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

【００２７】

ホスホニウムカチオンの具体例として、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。

【００２８】

好ましい非配位性アニオンとカチオンの組み合わせは、ホウ素含有化合物とカルボカチオンであり、イオン性化合物の具体例として、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（フルオロフェニル）ボレート、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）ボレートなどを挙げることができる。これらイオン性化合物は単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【００２９】

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ミノキサンを用いることもできる。アルミノキサンは有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式(－Ａｌ(Ｒ')Ｏ－）ｎで示される鎖状アルミノキサン、あるいは環状アルミノキサンを挙げることができる。（Ｒ'は炭素数１～１０の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び／又はアルコキシ基で置換されたものも含む。ｎは重合度であり、５以上、好ましくは１０以上である）。Ｒ'として、メチル、エチル、プロピル、イソブチル基などが挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。

【００３０】

それらの中でも、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルミノキサンンを好適に用いることができる。

【００３１】

上記の縮合剤の典型的なものとしては水が挙げられるが、この他にもトリアルキルアル

ミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば、無機物などの吸着水やジオールなどが挙げられる。

【００３２】

触媒系の（Ｃ）成分である有機アルミニウム化合物の例として、トリアルキルアルミニウムのほか、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を挙げることができる。

【００３３】

トリアルキルアルミニウムの具体例として、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を挙げることができる。

【００３４】

有機アルミニウムハロゲン化合物の具体例として、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を、また、水素化有機アルミニウム化合物の具体例として、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を挙げることができる。

【００３５】

これらの有機アルミニウム化合物は、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【００３６】

また、（Ａ）～（Ｃ）の触媒成分に加えて、シクロペンタジエン環を有する化合物を用いることにより、２５℃における５重量％トルエン溶液の粘度Ｔｃｐと、１００℃におけるムーニー粘度ML_{1+4}との比、Ｔｃｐ／ML_{1+4}およびシス－１，４構造含有率を調整できる場合がある。例えば、シクロペンタジエンやインデンを少量添加することにより、シス－１，４構造含有率を変えずに、Ｔｃｐ／ML_{1+4}を調整することができる。

【００３７】

触媒成分（Ａ）～（Ｃ）の量およびこれら相互の比は、得られる重合体が目的とする物性を有するよう必要に応じて調整する。通常、（Ａ）成分の量は共役ジエンモノマー１００ｇに対し０．０００１～０．５ｍｍｏｌが好ましく、０．０００５～０．１が特に好ましい。（Ａ）成分と（Ｂ）成分のモル比（Ａ）／（Ｂ）は１／１．０～１／５．０が好ましく、１／１．０～１／３．０が特に好ましい。（Ａ）成分と（Ｃ）成分のモル比（Ａ）／（Ｃ）は１／１～１／５０００が好ましく、１／１０～１／２０００が特に好ましい。

【００３８】

各触媒成分の混合は、重合しようとする共役ジエンの存在下または不存在下のいずれにおいても行うことができる。混合方法にも特に制限はないが、例えば次のように行うことができる。

（１）不活性有機溶媒に（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。

（２）不活性有機溶媒に（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。

（３）不活性有機溶媒に（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。

（４）不活性有機溶媒中に（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。

（５）不活性有機溶媒中に（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。

【００３９】

また、成分の一部をあらかじめ混合、熟成してもよい。中でも、（Ａ）成分と（Ｃ）成分をあらかじめ混合、熟成することが好ましい。

【００４０】

熟成温度は－５０～８０℃、好ましくは－１０～５０℃であり、熟成時間は０～２４時間、好ましくは０～５時間、特に好ましくは０～１時間である。

【００４１】

上述のようにして得られる触媒は、無機化合物または有機高分子化合物などに担持して用いることもできる。

【００４２】

重合溶媒に制限はなく、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス－２－ブテン、トランス－２－ブテン等のオレフィン系炭化水素等を用いることができる。特にベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス－２－ブテンとトランス－２－ブテンとの混合物などが好ましい。また、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）を行うこともできる。

【００４３】

溶液重合における共役ジエンモノマーの濃度は５～７０重量％が好ましく、１０～５０重量％が特に好ましい。

【００４４】

本発明における重合温度は３０～１２０℃の範囲であり、４０～１１０℃がより好ましく、５０～１００℃が特に好ましい。５０℃以下では重合体の分岐度が小さく、１２０℃以上ではゲル分が多くなる。また、重合時間は１分～１２時間の範囲が好ましく、５分～５時間が特に好ましい。重合温度および重合時間は、得られる重合体が目的とする物性を有するよう必要に応じて調整する。

【００４５】

重合することができる共役ジエンの例として、１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン（イソプレン）、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン（ピペリレン）、１，３－ヘキサジエン、１，３－シクロヘキサジエンなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて共重合体を得ることもできる。好ましくは１，３－ブタジエンまたはイソプレンである。

【００４６】

共役ジエンを重合する際、水素、水素化金属化合物、または水素化有機金属化合物を分子量調節剤として用いることができるが、特に水素を用いて分子量を調節することが好ましい。

【００４７】

重合体のムーニー粘度（ML_{1+4}）は１０～８０が好ましく、２０～７０が特に好ましい。ムーニー粘度（ML_{1+4}）が低すぎると物性に劣り、高すぎると加工性が悪くなる。

【００４８】

本発明のゴム組成物は、前記の特性を有するポリブタジエンを１０重量％以上含有することが好ましく、より好ましくは２０重量％以上、特に３０重量％以上含有するのが好ましい。含有量が１０重量％未満では本発明の効果が十分に得られないことがある。

【００４９】

また、本発明のゴム組成物は、前記の特性を有するポリブタジエン以外の他のゴム成分を併用することができる。他のゴム成分としては、前記の特性を有するポリブタジエン以外の一般のポリブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、天然ゴム（ＮＲ）、ポリイソプレンゴム（ＩＲ）、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、クロロプレンゴムなどを挙げることができる。これらのゴムは変性されていてもよく、例えば、スズ化合物での変性、エポキシ化合物での変性、シラン化合物での変性、マレイン酸での変性などがされていてもよい。また、これらのゴ

ムは単独でも、二種以上組み合せて用いても良い。

【００５０】

本発明のゴム組成物は、さらにゴム補強剤を含有することが好ましい。補強剤としては各種のカーボンブラックやシリカ、活性化炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強剤や、シンジオタクチック－１，２ポリブタジエン、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ハイスチレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂及び石油樹脂等の有機補強剤などがあるが、シリカおよび／またはカーボンブラックを用いるのが好ましい。また、シリカを用いる場合、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドなどのジエン系ゴムと反応可能な官能基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。

【００５１】

本発明のゴム組成物は、特にタイヤ用に用いる場合、前記の特性を有するポリブタジエン（ｉ）１０～９０重量％と、（ｉ）以外の他のゴム成分（ｉｉ）９０～１０重量％とからなるゴム成分の合計（ｉ）＋（ｉｉ）１００重量部と、ゴム補強剤（ｉｉｉ）１～１００重量部とを含む組成物であることが好ましい。

【００５２】

また、本発明のゴム組成物は、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、通常用いられるその他の配合剤をさらに含有していてもよい。

【００５３】

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が用いられる。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が用いられる。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。充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサージュ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。プロセスオイルは、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

【００５４】

本発明のゴム組成物は前記の各成分を通常行われている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混練りすることで得られ、成形加工後に加硫することで各種ゴム製品として用いることができる。例えば、トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ部材を始め、防振ゴム、防舷材、ベルト、ホースその他の工業品、ゴルフボール、靴底などの用途に用いることができる。

【実施例】

【００５５】

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。測定方法は次に示した通りである。

（１）ムーニー粘度（ML_{1+4}）：ＪＩＳ Ｋ ６３００に準じて１００℃で測定した。

（２）５重量％トルエン溶液粘度（Ｔｃｐ）：２５℃における５重量％トルエン溶液の粘度を測定した。

（３）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７４０cm^{-1}、トランス９６７cm^{-1}、ビニル９１０cm^{-1}の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

（４）固有粘度（［η］）：トルエン溶液を使用して３０℃で測定した。

（５）重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）、および分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）：４０℃でテトラヒドロフランを溶媒としたＧＰＣ（カラム：Ｓｈｏｄｅｘ ＫＦ－８０５Ｌ×２本）により測定した重合体の溶出曲線より、標準ポリスチレン換算の値として求めた。

（７）貯蔵弾性率（Ｇ’）のひずみ依存性（ペイン効果）：アルファーテクノロジー社製のゴム加工性解析装置ＲＰＡ－２０００を使い、１２０℃、１Ｈｚ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０．５％時のＧ’とひずみ１０％時のＧ’との差ΔＧ’を、比較例３（ＢＲ１５０Ｌ）を１００とした指数で表示した。ΔＧ’が小さいほど、補強剤の分散性が良好であることを示す。

（８）硬度：ＪＩＳ　Ｋ　６２５３に規定されている測定法に従って測定した。

（９）引張強度：ＪＩＳ　Ｋ　６２５１に規定されている測定法に従って測定した。同時に１００％および３００％伸長時の引張応力（Ｍ１００およびＭ３００）も測定した。

（１０）ダイ・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℃、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＝１．５ｍｍ／１．５ｍｍ）の比を測定し、比較例３（ＢＲ１５０Ｌ）を１００とした指数で表示した。数値が小さいほど加工性が良好であることを示す。

（１１）屈曲亀裂成長性：ＪＩＳ－Ｋ６２６０に準拠し、ディマーチャ屈曲試験機（上島製作所製）を用いて、試験片つかみ具の運動距離を３０ｍｍで１万回屈曲したときの亀裂長さを測定した。比較例３（ＢＲ１５０Ｌ）を１００とした指数で表示した。数値が小さいほど耐屈曲亀裂成長性が良好なことを示す。

【００５６】

（実施例１）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０４ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０５ｍｏｌ／Ｌ）０．６０ｍｌを添加した。３０℃で２分、４０℃で２分撹拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．４３ｍｏｌ／Ｌ）０．１４ｍｌを添加した。４０℃で２５分間重合後、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１および２に示した。

【００５７】

（実施例２）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）３．０ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０５ｍｏｌ／Ｌ）０．６０ｍｌを添加した。３０℃で２分、４０℃で２分撹拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．４３ｍｏｌ／Ｌ）０．１４ｍｌを添加した。４０℃で３０分間重合後、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１および２に示した。

【００５８】

（実施例３）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）４．０ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチ

ル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０５ｍｏｌ／Ｌ）０．８０ｍｌを添加した。３０℃で２分、４０℃で２分撹拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．４３ｍｏｌ／Ｌ）０．１８５ｍｌを添加した。４０℃で３０分間重合後、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１および２に示した。

【００５９】

（実施例４）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）５．０ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０５ｍｏｌ／Ｌ）１．００ｍｌを添加した。３０℃で２分、４０℃で２分撹拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．４３ｍｏｌ／Ｌ）０．２３ｍｌを添加した。４０℃で３０分間重合後、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１および２に示した。

【００６０】

（実施例５）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン６５０ｍｌ及びブタジエン３５０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０１ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）３．７５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０２ｍｏｌ／Ｌ）０．６４ｍｌを添加した。その後、即座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（０．４３ｍｏｌ／Ｌ）０．０６ｍｌを添加し、６０℃まで昇温した。６０℃で１５分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表１および２に示した。

【００６１】

（実施例６）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０３５ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０２ｍｏｌ／Ｌ）０．３８ｍｌを添加した。３分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．００４ｍｏｌ／Ｌ）３．８０ｍｌを添加し、７０℃まで昇温した。７０℃で１５分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表１および２に示した。

【００６２】

（実施例７）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０３５ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０２ｍｏｌ／Ｌ）０．３８ｍｌを添加した。３０分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．００４ｍｏｌ／Ｌ）３．８０ｍｌを添加し、８０℃まで昇温した。８０℃で１５分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表１および２に示した。

【００６３】

（実施例８）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０４ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０２ｍｏｌ／Ｌ）０．３８ｍｌを添加した。３分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．００４ｍｏｌ／Ｌ）３．８０ｍｌを添加し、９０℃まで昇温した。９０℃で１５分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表１および２に示した。

【００６４】

（実施例９）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、キシレン６５０ｍｌ及びブタジエン３５０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）２．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０２ｍｏｌ／Ｌ）５．１０ｍｌを添加した。その後、即座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（０．４３ｍｏｌ／Ｌ）０．４７ｍｌを添加し、４０℃まで昇温した。４０℃で３０分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表１および２に示した。

【００６５】

（実施例１０）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、キシレン６５０ｍｌ及びブタジエン３５０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０１ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）２．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０２ｍｏｌ／Ｌ）５．１０ｍｌを添加した。３０分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．４３ｍｏｌ／Ｌ）０．４７ｍｌを添加し、４０℃まで昇温した。４０℃で３０分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表１および２に示した。

【００６６】

（実施例１１）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、キシレン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０１ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０２ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加した。その後、即座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（０．４３ｍｏｌ／Ｌ）０．１４ｍｌを添加し、５０℃まで昇温した。５０℃で３０分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表１および２に示した。

【００６７】

（実施例１２）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、キシレン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０１ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０２ｍｏｌ／Ｌ）０．７６ｍｌを添加した。その後、即座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（０．００４ｍｏｌ／Ｌ）７．６ｍｌを添加し、６０℃まで昇温した。６０℃で３０分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表１および２に示した。

【００６８】

（実施例１３）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、キシレン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０１ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０２ｍｏｌ／Ｌ）０．７６ｍｌを添加した。その後、即座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（０．００４ｍｏｌ／Ｌ）７．６ｍｌを添加し、７０℃まで昇温した。７０℃で１５分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表１および２に示した。

【００６９】

（実施例１４）

重合温度を８０℃としたほかは、実施例１３と同様に重合を行った。重合結果を表１および２に示した。

【００７０】

（実施例１５）

溶媒をo-キシレンとしたほかは、実施例９と同様に重合を行った。重合結果を表１および２に示した。

【００７１】

（実施例１６）

溶媒をo-キシレンとしたほかは、実施例１１と同様に重合を行った。重合結果を表１および２に示した。

【００７２】

（実施例１７）

溶媒をo-キシレンとしたほかは、実施例１２と同様に重合を行った。重合結果を表１および２に示した。

【００７３】

（実施例１８）

溶媒をo-キシレンとしたほかは、実施例１３と同様に重合を行った。重合結果を表１および２に示した。

【００７４】

（実施例１９）

溶媒をo-キシレンとしたほかは、実施例１４と同様に重合を行った。重合結果を表１および２に示した。

【００７５】

（実施例２０）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、クロロベンゼン３６０ｍｌ及びブタジエン２４０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）４．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０２ｍｏｌ／Ｌ）０．７６ｍｌを添加した。３分撹拌した後、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）７．６ｍｌを添加し、６０℃まで昇温した。６０℃で１５分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表１および２に示した。

【００７６】

（実施例２１）

重合温度を７０℃としたほかは、実施例２０と同様に重合を行った。重合結果を表１および２に示した。

【００７７】

（実施例２２）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、クロロベンゼン３６０ｍｌ及びブタジエン２４０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を３０℃とした後、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のトルエン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）３．０ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．０２ｍｏｌ／Ｌ）０．３８ｍｌを添加した。３分撹拌した後、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）３．８ｍｌを添加し、８０℃まで昇温した。８０℃で１５分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表１および２に示した。

【００７８】

（実施例２３）

ＴＥＡのトルエン溶液を４．５ｍｌとしたほかは、実施例２２と同様に重合を行った。重合結果を表１および２に示した。

【００７９】

（実施例２４）

重合温度を８０℃としたほかは、実施例２０と同様に重合を行った。重合結果を表１および２に示した。

【００８０】

（実施例２５）

ＴＥＡのトルエン溶液を５．２５ｍｌとしたほかは、実施例２４と同様に重合を行った。重合結果を表１および２に示した。

【００８１】

（実施例２６）

ＴＥＡのトルエン溶液を６．０ｍｌとしたほかは、実施例２４と同様に重合を行った。重合結果を表１および２に示した。

【００８２】

（実施例２７）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０７ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、インデンのトルエン溶液（０．１ｍｏｌ／Ｌ）０．０６ｍｌおよびトリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のシクロヘキサン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．２ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．００５ｍｏｌ／Ｌ）１．２ｍｌを添加した。３分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．００４ｍｏｌ／Ｌ）３．０ｍｌを添加して重合を開始した。８０℃で１５分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表２に示した。

【００８３】

（実施例２８）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０４５ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、インデンのトルエン溶液（０．１ｍｏｌ／Ｌ）０．１２ｍｌおよびトリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のシクロヘキサン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．００５ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加した。３分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．００４ｍｏｌ／Ｌ）３．７５ｍｌを添加して重合を開始した。８０℃で１５分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表４および５に示した。

【００８４】

（実施例２９）

インデンのトルエン溶液を０．１２ｍｌとしたほかは、実施例２７と同様に重合を行った。重合結果を表４および５に示した。

【００８５】

（実施例３０）

インデンのトルエン溶液を０．２４ｍｌおよび水素ガスの圧力を０．０５５ＭＰａ／ｃｍ^{2}としたほかは、実施例２８と同様に重合を行った。重合結果を表４および５に示した

。
【００８６】
（実施例３１）
インデンのトルエン溶液を０．２４ｍｌおよび水素ガスの圧力を０．０７５ＭＰａ／ｃｍ^{2}としたほかは、実施例２７と同様に重合を行った。重合結果を表４および５に示した。
【００８７】
（実施例３２）
インデンのトルエン溶液を０．４８ｍｌおよび水素ガスの圧力を０．０６ＭＰａ／ｃｍ^{2}としたほかは、実施例２７と同様に重合を行った。重合結果を表４および５に示した。
【００８８】
（実施例３３）
内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０３ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、シクロペンタジエンのトルエン溶液（０．０１ｍｏｌ／Ｌ）０．０６ｍｌおよびトリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のシクロヘキサン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．２ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．００５ｍｏｌ／Ｌ）１．２ｍｌを添加した。３分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．００４ｍｏｌ／Ｌ）３．０ｍｌを添加して重合を開始した。８０℃で１５分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表４および５に示した。
【００８９】
（実施例３４）
シクロペンタジエンのトルエン溶液を０．１２ｍｌとしたほかは、実施例３３と同様に重合を行った。重合結果を表４および５に示した。
【００９０】
（実施例３５）
シクロペンタジエンのトルエン溶液を０．１８ｍｌおよび水素ガスの圧力を０．０２５ＭＰａ／ｃｍ^{2}としたほかは、実施例３３と同様に重合を行った。重合結果を表４および５に示した。
【００９１】
（実施例３６）
シクロペンタジエンのトルエン溶液を０．２４ｍｌおよび水素ガスの圧力を０．０２５ＭＰａ／ｃｍ^{2}としたほかは、実施例３３と同様に重合を行った。重合結果を表４および５に示した。
【００９２】
（実施例３７）
内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン６５０ｍｌ及びブタジエン３５０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０１ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、シクロペンタジエンのトルエン溶液（０．０１ｍｏｌ／Ｌ）０．６ｍｌおよびトリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のシクロヘキサン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）２．０ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．００５ｍｏｌ／Ｌ）２．０ｍｌを添加した。３分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．００４ｍｏｌ／Ｌ）５．０ｍｌを添加して重合を開始した。８０℃で１５分重合後、

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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表４および５に示した。

【００９３】

（実施例３８）

内容量１．５Ｌのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン３９０ｍｌ及びブタジエン２１０ｍｌからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス０．０２ＭＰａ／ｃｍ^{2}を添加した。溶液の温度を３０℃とした後、シクロペンタジエンのトルエン溶液（０．０１ｍｏｌ／Ｌ）０．６０ｍｌおよびトリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）のシクロヘキサン溶液（２ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加し、毎分５００回転で３分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（０．００５ｍｏｌ／Ｌ）１．５ｍｌを添加した。３分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（０．００４ｍｏｌ／Ｌ）３．７５ｍｌを添加して重合を開始した。８０℃で１５分重合後、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℃で３時間真空乾燥した。重合結果を表４および５に示した。

【００９４】

（比較例１）

宇部興産株式会社製ポリブタジエンゴム　ＢＲ１５０Ｌについて、測定結果を表７および８に示した。

【００９５】

（比較例２）

宇部興産株式会社製ポリブタジエンゴム　ＢＲ１５０Ｂについて、測定結果を表７および８に示した。

【００９６】

【表１】

実施例	溶媒	重合温度(℃)	水素圧(kgf/cm^2)	Al/Y	熟成時間(min)	重合時間(min)	活性(g・mmol^{-1}-Y・h^{-1})
1	トルエン	40	0.4	100	30℃2min→40℃2min	25	3400
2	トルエン	40	0	200	30℃2min→40℃2min	30	2000
3	トルエン	40	0	200	30℃2min→40℃2min	30	1900
4	トルエン	40	0	200	30℃2min→40℃2min	30	1600
5	トルエン	60	0.1	600	0	15	17100
6	トルエン	70	0.35	400	3	15	24800
7	トルエン	80	0.35	400	30	15	25300
8	トルエン	90	0.4	400	3	15	36000
9	キシレン	40	0	50	0	30	400
10	キシレン	40	0.1	50	30	30	1000
11	キシレン	50	0.1	100	0	30	2300
12	キシレン	60	0.1	200	0	30	4100
13	キシレン	70	0.1	200	0	15	7400
14	キシレン	80	0.1	200	0	15	13400
15	o-キシレン	40	0	50	0	30	400
16	o-キシレン	50	0.1	100	0	30	2100
17	o-キシレン	60	0.1	200	0	30	3500
18	o-キシレン	70	0.1	200	0	15	7500
19	o-キシレン	80	0.1	200	0	15	11000
20	クロロベンゼン	60	0	600	3	15	17200
21	クロロベンゼン	70	0	600	3	15	19300
22	クロロベンゼン	80	0	800	3	15	16500
23	クロロベンゼン	80	0	1200	3	15	20500
24	クロロベンゼン	80	0	600	3	15	18900
25	クロロベンゼン	80	0	700	3	15	18900
26	クロロベンゼン	80	0	800	3	15	18900

【００９７】

【表２】

実施例	ML_{1+4}	Tcp (cps)	Tcp/ML	1,4-trans	1,2-vinyl	1,4-cis	$Mn/10^4$	$Mw/10^4$	Mw/Mn
1	54	99.7	1.84	3.1	0.9	96.0	22.5	66.4	2.9
2	58	139.8	2.40	3.0	0.9	96.2	21.1	64.2	3.1
3	52	121.8	2.34	3.2	0.8	95.9	18.7	59.8	3.2
4	45	93.9	2.10	3.5	0.8	95.7	16.5	55.6	3.4
5	43	34.2	0.79	6.4	1.5	92.1	13.9	49.9	3.6
6	46	28.2	0.62	7.0	1.8	91.3	12.1	48.5	4.0
7	43	20.8	0.48	8.5	2.1	89.5	11.3	43.7	3.9
8	38	13.9	0.36	11.5	2.5	86.1	9.2	43.9	4.8
9	37	40.9	1.12	7.1	1.3	91.6	13.1	38.6	3.0
10	41	64.0	1.58	3.8	1.1	95.0	13.0	45.4	3.5
11	50	28.9	0.58	9.5	1.9	88.6	10.3	56.9	5.5
12	39	16.5	0.42	10.6	2.0	87.4	8.3	37.7	4.5
13	31	10.2	0.33	12.2	2.1	85.7	7.4	31.0	4.2
14	47	12.3	0.26	17.1	2.3	80.6	7.0	39.7	5.7
15	33	33.7	1.02	7.2	1.2	91.6	13.2	35.6	2.7
16	36	15.4	0.43	12.2	2.0	85.7	8.0	39.	5.0
17	30	10.4	0.35	13.7	2.0	84.3	7.2	31.4	4.4
18	34	9.3	0.27	16.7	2.2	81.1	6.5	30.8	4.8
19	48	13.6	0.29	19.6	2.4	77.9	6.5	40.8	6.3
20	60	109.1	1.81	1.8	1.4	96.8	18.0	66.6	3.7
21	61	105.9	1.73	2.1	1.8	96.2	17.6	68.2	3.9
22	40	59.2	1.47	1.6	2.1	96.5	17.0	52.8	3.1
23	26	28.2	1.08	2.4	1.9	95.8	12.5	38.1	3.1
24	56	79.5	1.42	2.6	2.0	95.5	15.6	61.2	3.9
25	45	53.8	1.20	2.9	2.0	95.2	14.4	53.9	3.7
26	37	36.4	0.99	3.2	3.2	93.9	13.6	49.1	3.6

【００９８】

【表３】

実施例	Tcp/ML (=x)	1,4-cis (=y)	式(I)の範囲	式(II)の範囲
1	1.84	96.0	93.0≦y≦96.9	94.3≦y≦95.8
2	2.40	96.2	93.5≦y≦97.2	94.6≦y≦96.1
3	2.34	95.9	93.5≦y≦97.2	94.6≦y≦96.1
4	2.10	95.7	93.3≦y≦97.1	94.5≦y≦95.9
5	0.79	92.1	89.3≦y≦95.1	91.5≦y≦93.7
6	0.62	91.3	87.0≦y≦94.1	89.7≦y≦92.5
7	0.48	89.5	83.5≦y≦92.5	86.7≦y≦90.7
8	0.36	86.1	77.7≦y≦90.0	81.6≦y≦87.7
9	1.12	91.6	91.4≦y≦96.1	93.1≦y≦94.8
10	1.58	95.0	92.6≦y≦96.7	94.0≦y≦95.5
11	0.58	88.6	86.2≦y≦93.7	89.0≦y≦92.0
12	0.42	87.4	81.0≦y≦91.4	84.5≦y≦89.4
13	0.33	85.7	75.2≦y≦89.0	79.3≦y≦86.5
14	0.26	80.6	66.5≦y≦85.5	71.2≦y≦82.3
15	1.02	91.6	90.9≦y≦95.9	92.8≦y≦94.6
16	0.43	85.7	81.4≦y≦91.6	84.8≦y≦89.6
17	0.35	84.3	76.5≦y≦89.5	80.4≦y≦87.1
18	0.27	81.1	67.3≦y≦85.8	72.0≦y≦82.7
19	0.29	77.9	70.0≦y≦86.9	74.5≦y≦84.0
20	1.81	96.8	93.0≦y≦96.9	94.3≦y≦95.7
21	1.73	96.2	92.9≦y≦96.8	94.2≦y≦95.7
22	1.47	96.5	92.4≦y≦96.6	93.9≦y≦95.4
23	1.08	95.8	91.2≦y≦96.0	93.0≦y≦94.7
24	1.42	95.5	92.3≦y≦96.5	93.8≦y≦95.3
25	1.20	95.2	91.7≦y≦96.2	93.3≦y≦95.0
26	0.99	93.9	90.7≦y≦95.8	92.6≦y≦94.5

【００９９】

【表４】

実施例	添加物	添加物/Y	水素圧 (kgf/cm^2)	Al/Y	活性 ($g \cdot mmol^{-1}\text{-}Y \cdot h^{-1}$)
27	インデン	5	0.7	400	21267
28	インデン	8	0.45	400	42200
29	インデン	10	0.7	400	35900
30	インデン	16	0.55	400	32200
31	インデン	20	0.75	400	22000
32	インデン	40	0.6	400	35500
33	CpH	0.1	0.3	400	30100
34	CpH	0.2	0.3	400	30900
35	CpH	0.3	0.25	400	33500
36	CpH	0.4	0.2	400	20600
37	CpH	0.6	0.1	400	12600
38	CpH	0.8	0.2	400	20000

【０１００】

【表５】

実施例	ML_{1+4}	Tcp (cps)	Tcp/ML	1,4-trans	1,2-vinyl	1,4-cis	$Mn/10^4$	$Mw/10^4$	Mw/Mn
27	45	85.6	1.91	3.3	1.8	94.9	15.3	41.7	2.7
28	47	117.9	2.52	3.7	1.7	94.6	19.1	52.0	2.7
29	49	122.7	2.49	2.9	1.7	95.4	17.5	46.6	2.7
30	44	126.1	2.89	3.1	1.8	95.2	19.2	49.7	2.6
31	48	137.1	2.84	2.7	1.8	95.6	18.6	46.8	2.5
32	45	131.0	2.94	2.8	1.8	95.5	17.1	43.8	2.6
33	46	47.1	1.04	5.6	1.6	92.8	14.0	48.4	3.5
34	38	53.5	1.42	4.6	1.3	94.1	14.6	43.6	3.0
35	43	84.0	1.95	4.1	1.1	94.8	17.3	49.4	2.8
36	42	97.8	2.34	3.1	1.0	95.8	17.7	47.5	2.7
37	44	132.2	2.98	3.2	0.9	95.8	20.9	52.6	2.5
38	31	82.8	2.71	3.3	0.9	95.8	16.8	42.2	2.5

【０１０１】

【表６】

実施例	Tcp/ML (=x)	1,4-cis (=y)	式(I)の範囲	式(II)の範囲
27	1.91	94.9	93.1≦y≦96.9	94.4≦y≦95.8
28	2.52	94.6	93.6≦y≦97.2	94.7≦y≦96.1
29	2.49	95.4	93.6≦y≦97.2	94.7≦y≦96.1
30	2.89	95.2	93.8≦y≦97.3	94.8≦y≦96.2
31	2.84	95.6	93.8≦y≦97.3	94.8≦y≦96.2
32	2.94	95.5	93.8≦y≦97.3	94.8≦y≦96.3
33	1.04	92.8	91.0≦y≦95.9	92.8≦y≦94.6
34	1.42	94.1	92.3≦y≦96.5	93.8≦y≦95.3
35	1.95	94.8	93.1≦y≦97.0	94.4≦y≦95.8
36	2.34	95.8	93.5≦y≦97.2	94.6≦y≦96.1
37	2.98	95.8	93.9≦y≦97.4	94.9≦y≦96.3
38	2.71	95.8	93.7≦y≦97.3	94.8≦y≦96.2

【０１０２】

【表７】

	ML_{1+4}	Tcp (cps)	Tcp/ML	1,4-trans	1,2-vinyl	1,4-cis	$Mn/10^4$	$Mw/10^4$	Mw/Mn
実施例５	43	34.2	0.79	6.4	1.5	92.1	13.9	49.9	3.6
実施例６	46	28.2	0.62	7.0	1.8	91.3	12.1	48.5	4.0
実施例７	43	20.8	0.48	8.5	2.1	89.5	11.3	43.7	3.9
比較例１	40	48	1.25	0.8	1.6	97.6	15	56	3.8
比較例２	43	105	2.43	0.4	0.9	98.7	20	56	2.8

【０１０３】

【表８】

	Tcp/ML (=x)	1,4-cis (=y)	(I)の範囲	(II)の範囲
実施例５	0.79	92.1	89.3≦y≦95.1	91.5≦y≦93.7
実施例６	0.62	91.3	87.0≦y≦94.1	89.7≦y≦92.5
実施例７	0.48	89.5	83.5≦y≦92.5	86.7≦y≦90.7
比較例１	1.25	97.6	91.8≦y≦96.3	93.5≦y≦95.1
比較例２	2.43	98.7	93.6≦y≦97.2	94.7≦y≦96.1

【０１０４】

（実施例３９）

実施例５と同様に重合を行って得られたポリブタジエンを用いて、表９に示す配合表により硫黄と加硫促進剤以外をバンバリーミキサー中で混合する一次配合を行い、次に、硫黄および加硫促進剤をロールで混合する二次配合を行なった。得られた配合ゴムを１５０℃で２６分もしくは３９分間プレス加硫して加硫物を得た。各物性の測定結果を表１０に示した。

【表９】
配合表

	重量部
ポリブタジエン	50
天然ゴム(RSS＃１)	50
シリカ *1	50
シリカカップリング剤 *2	4
プロセスオイル	1
亜鉛華(酸化亜鉛)	3
ステアリン酸	2
老化防止剤 6C *3	1
加硫促進剤 CZ *4	1.7
加硫促進剤 D *5	2
硫黄	1.5

＊１　東ソー・シリカ㈱製　Ｎｉｐｓｉｌ　ＡＱ
＊２　デグサ社製　Ｓｉ６９
＊３　大内新興化学工業㈱製　ノクラック６Ｃ
＊４　大内新興化学工業㈱製　ノクラックＣＺ
＊５　大内新興化学工業㈱製　ノクラックＤ

【０１０５】
（実施例４０）
実施例６と同様に重合を行って得られたポリブタジエンを用いた以外は実施例３９と同様に行った。各物性の測定結果を表１０に示した。
【０１０６】
（実施例４１）
実施例７と同様に重合を行って得られたポリブタジエンを用いた以外は実施例３９と同様に行った。各物性の測定結果を表１０に示した。
【０１０７】
（比較例３）
実施例５，６，７と同様に重合を行って得られたポリブタジエンの代わりに、宇部興産株式会社製ポリブタジエンゴム　ＢＲ１５０Ｌを用いた以外は実施例３９と同様に行った。各物性の測定結果を表１０に示した。
【０１０８】
（比較例４）
実施例５，６，７と同様に重合を行って得られたポリブタジエンの代わりに、宇部興産株式会社製ポリブタジエンゴム　ＢＲ１５０Ｂを用いた以外は実施例３９と同様に行った。各物性の測定結果を表１０に示した。
【０１０９】

【表１０】

		実施例39	実施例40	実施例41	比較例3 (BR150L)	比較例4 (BR150B)
素ゴム	ML_{1+4}	43	46	43	40	43
	Tcp/ML_{1+4}	0.79	0.62	0.48	2.43	1.25
配合物	ML_{1+4}	61	58	57	62	58
	硬度	68	68	67	69	69
	ダイスウェル	95	85	82	100	95
	屈曲	82	95	62	100	108
	M100 (MPa)	3.0	2.7	2.8	3.0	3.1
	M300 (MPa)	10.8	9.5	10.3	10.5	10.8
	引張強度(MPa)	16.6	15.0	15.9	16.7	16.8
	引張伸び(%)	491	479	429	458	535
	ペイン効果 (未加硫物)	84	66	72	100	81

【０１１０】

表１０から、シス含有率が（Ｉ）式および（ＩＩ）式を満たす実施例のゴム組成物は、これらを満たさない比較例のゴム組成物に比べて、ダイスウエル、耐亀裂成長性が向上していることが分かる。また、ペイン効果も低下しており、補強材のシリカの分散性が向上していることを示している。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4J100 AS02P CA01 DA01 DA04 DA09 FA08 FA19 JA29
4J128 AA01 AB00 AC00 BA00A BA02B BB00A BB01B BC12B BC15B CB03A
CB04A EA01 EB13 EC01 FA02 FA09 GA01 GA06 GA11 GA26
GB01