

明 細 書

発明の名称： 共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物

技術分野

[0001] 本発明は、共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物に関する。

背景技術

[0002] 共役ジエン系重合体は、さまざまな分野で原料ゴムとして用いられている。例えば、タイヤ用としては、トレッドでは耐摩耗性、低温での柔軟性に優れ、カーカスでは低発熱性、耐屈曲亀裂性に優れるという利点を有するため広く用いられている。

中でも、シス 1, 4 結合含量（以下、「シスコンテンツ」ともいう。）がほぼ 100%の天然ゴムや、シス 1, 4 結合含量が 98%以上のポリブタジエン等の高い立体規則性を有する共役ジエン系重合体は、延伸時結晶化することで高い引っ張り強度が得られることが知られている（例えば、非特許文献 1）。これらの立体規則性の高い共役ジエン系共重合体の製造は、従来、配位重合触媒を用いて製造され、Ti, Co, Ni 等、現在までにさまざまな触媒系が知られている。また工業的にも、これらの触媒系を用いてシスコンテンツの高い共役ジエン系重合体が生産されている（例えば、非特許文献 2）。

また、1970年代後半には、希土類カルボン酸塩を初めとする希土類系触媒を用いた系が提案されている。この希土類カルボン酸塩触媒系は、シスコンテンツは通常 94～97%程度であるが、従来の Co, Ni, Ti 系触媒に比べ、重合活性が高く、重合温度も 60～80℃以上であるため、より高温での重合が可能である、分子量分布が狭い等、従来の触媒系にはない特徴を有している（例えば、特許文献 1、2 及び非特許文献 3）。

シスコンテンツを向上させる試みとしては、希土類とアルキルアルミニウムの複核錯体を用いた系が提案されており、イソプレンの重合においてシスコンテンツ 99%以上の高いシス選択性を示している（非特許文献 4）。

また、希土類系の複核錯体としては、トルエンの配位した希土類とハロゲン化アルキルアルミニウムとの複核錯体とアルキルアルミニウムを反応させた系も提案されており、この系ではシスコンテンツ 88～98.8%のポリマーが得られている（例えば、特許文献3）。

さらに、希土類のメタロセン系錯体を用いた系も提案されている。この系においては、シスコンテンツ 96～100%のポリマーが得られている（例えば、特許文献4～8）。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：欧州特許 0 0 0 7 0 2 7 号公報
特許文献2：特開昭 5 8－0 6 7 7 0 5 号公報
特許文献3：特開平 7－1 1 2 9 8 9 号公報
特許文献4：特開 2 0 0 8－2 9 1 0 9 6 号公報
特許文献5：特開 2 0 0 7－6 3 2 4 0 号公報
特許文献6：特開 2 0 0 4－2 7 1 0 3 号公報
特許文献7：特開 2 0 0 3－2 9 2 5 1 3 号公報
特許文献8：特開 2 0 0 0－3 1 3 7 1 0 号公報

非特許文献

- [0004] 非特許文献1：Rubb. Chem. Technol. 30,1118(1957)
非特許文献2：Principles of Coordination Polymerization 275
非特許文献3：Neodymium Based Ziegler Catalysts Fundamental Chemistry 132
非特許文献4：Angew Chem Int. Ed. 2004 43 2234

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、従来知られている触媒系は以下のような問題を有している。

まず、非特許文献2に記載されているようなTi, Ni, Co等の遷移金属錯体を触媒系とした重合系は、所望のシスコンテンツ（96～98%）を得るために、低い重合温度で長時間重合する必要がある。従って、製造プロセス系を冷却するための設備が必要になる。また、モノマーの転化率も70～90%と低いため、製造プロセスにおいてモノマーのリサイクル系が必要になる。以上のように、Ti, Ni, Co等の遷移金属錯体を触媒系とした重合系は、他の共役ジエン系ポリマーの製造プロセス比べ、多くの設備とエネルギーを必要とする。

一方、特許文献1、2及び非特許文献3に記載されているような希土類触媒系は、製造プロセスはよりシンプルで、重合活性は高いものの、シスコンテンツは通常94～97%程度である。シスコンテンツをより高くするためには、重合温度を10℃以下に下げて重合する必要がある。この場合、重合温度の低下と共に、重合活性も低下するという問題が生ずる。

また、非特許文献4に記載されているような希土類とアルキルアルミニウムの複核錯体を用いた系では、イソプレンの重合においてシスコンテンツ99%以上の高いシス選択性を示している。この系は重合温度が25℃、重合時間15分で転化率が99%であるが、触媒の使用量が多く、上記カルボン酸系に比べて10倍程度の触媒を使用する必要があり、他の触媒系に比べて活性が高いとはいえない。

同様に、特許文献3に記載されているようなトルエンの配位した希土類とハロゲン化アルキルアルミニウムとの複核錯体とアルキルアルミニウムを反応させた系も、重合活性の高い系はシスコンテンツが98%未満と低く、シスコンテンツが98%を超えている系は、重合速度が遅い傾向にある。また、この系においては、99%以上のシスコンテンツは達成されておらず、触媒系としては不十分である。

さらに、特許文献4～8に記載されているような希土類メタロセン系は、重合活性の高い系では、シスコンテンツが96～97%と低くなっている。重合条件や触媒の種類によってはシスコンテンツの高い系もあるが、例えば

シスコンテンツ 99% の系では、重合温度 0℃ で 18 時間の重合時間を要している。重合温度 25℃ で、1 時間の重合によりシス 99% 以上の系も報告されているが、この場合、触媒使用量が多く、1 時間での転化率も 60% と低い。またシス 100% の系に至っては、−20℃ で 5 日間の重合を行っており、転化率も 48% と到底実用的なレベルに至っていないのが現状である。

[0006] 以上から、既存の触媒系では、シスコンテンツと触媒活性は相反する傾向を示していることが分かる。即ち、重合活性が高い触媒系はシスコンテンツが低く、シスコンテンツの高い触媒系は重合活性が低くなる傾向にあり、シスコンテンツ 98% 以上のポリマーを得ることができ、かつ、従来よりも高い重合活性を有する触媒系は未だ見出されていないのが実情である。

従って、本発明は、従来よりも高い温度条件で重合可能であり、かつ、シスコンテンツの高いポリマーを得ることのできる共役ジエン系モノマーの重合触媒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

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する希土類系錯体と、特定の化合物を含む組成物により上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

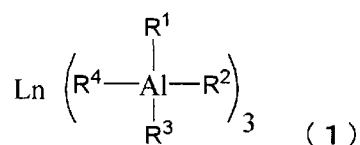
[0008] すなわち本発明は以下のとおりである。

[1]

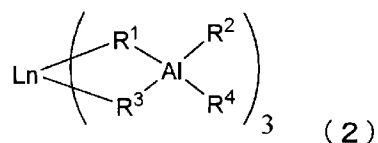
下記 (a) 及び (b) 成分を含む共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物。

(a) 下記式 (1) 又は (2)

[化1]



[化2]



(式中、 Ln はランタノイド元素、Sc、Yからなる群から選択されるいずれか1種を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アルキルシリル基、アルキルオキシ基、ジアルキルアミド基からなる群から選択されるいずれか1種を示す。)

で表される構造を含むランタノイドーアルミニウム架橋型錯体

(b) 式 $\text{H}_n \text{AlR}^{10}_{3-n}$ で表されるアルキルアルミニウム化合物

(式中、 R^{10} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数1～8のアルケニル基を示し、 n は0～3の整数を示す。)

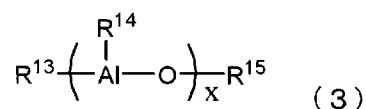
[2]

(c) ハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物からなる群から選択される1種以上の化合物を更に含む、上記[1]記載の共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物。

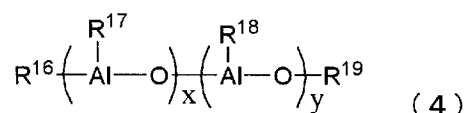
[3]

(d) 下記式(3)又は式(4)

[化3]



[化4]



(式中、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{19}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。 x 、 y は1～10000の整数を示す。)

で表されるアルミニウムオキシ化合物、及び／又は、ボラン系化合物、ボレ

ート系化合物からなる群から選択される１種以上の化合物を更に含む、上記
 [１] 又は [２] 記載の共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物。

[４]

前記アルキルアルミニウム化合物が式 $H_n Al R^{20}_{3-n}$ (式中、 R^{20} は炭素数１～８のアルキル基を示し、 n は０～３の整数を示す。) で表される化合物を含む、上記 [１] ～ [３] のいずれか記載の共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物。

[５]

前記アルキルアルミニウム化合物がジイソブチルアルミニウムハイドライド又はトリイソブチルアルミニウムを含む、上記 [１] ～ [３] のいずれか記載の重合触媒組成物

[６]

前記ハロゲン化金属化合物がハロゲン化アルミニウム化合物を含む、上記 [２] ～ [５] のいずれか記載の重合触媒組成物

[７]

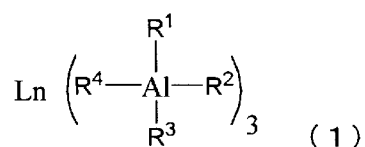
前記アルミニウムオキシ化合物がメチルアルミノキサンを含む、上記 [３] ～ [６] のいずれか記載の重合触媒組成物

[８]

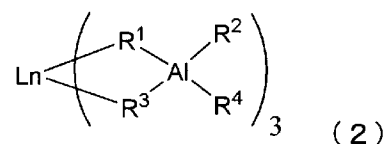
下記 (a)、(c) 及び (d) 成分を含む共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物。

(a) 下記式 (１) 又は (２)

[化5]



[化6]



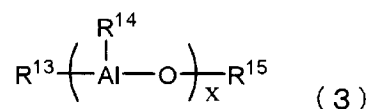
(式中、 L_n はランタノイド元素、 Sc 、 Y からなる群から選択されるいずれか1種を示し、 $R^1 \sim R^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アルキルシリル基、アルキルオキシ基、ジアルキルアミド基からなる群から選択されるいずれか1種を示す。)

で表される構造を含むランタノイドーアルミニウム架橋型錯体

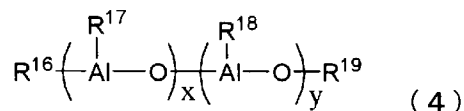
(c) ハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物からなる群から選択される1種以上の化合物

(d) 下記式(3)又は式(4)

[化7]



[化8]



(式中、 $R^{13} \sim R^{19}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。 x 、 y は1～10000の整数を示す。)

で表されるアルミニウムオキシ化合物、及び／又は、ボラン系化合物、ボレート系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物。

[9]

前記ハロゲン化金属化合物がハロゲン化アルミニウム化合物を含む、上記

[8] 記載の重合触媒組成物

[10]

前記アルミニウムオキシ化合物がメチルアルミノキサンを含む、上記[8]

]又は[9]記載の重合触媒組成物

[11]

シス1, 4結合含量が98%以上のポリジエン化合物を製造する方法であって、

上記〔１〕～〔１０〕のいずれか記載の重合触媒組成物を用いて共役ジエン系モノマーを重合する工程を含む製造方法。

〔１２〕

ポリジエン化合物の製造方法であって、

上記〔１〕～〔１０〕のいずれか記載の重合触媒組成物を用いて共役ジエン系モノマーを重合後、得られた重合体をカルボニル基、イミド基、エポキシ基を含有するいずれかの化合物と反応させる工程を含む製造方法。

〔１３〕

上記〔１〕～〔１０〕のいずれか記載の触媒組成物を用いて製造されたポリジエン化合物であって、

NMR法で測定したシス１，４結合含量が９８％以上であり、トランス１，４結合含量と１，２ビニル結合含量の比が１８：１～１：１の範囲にあり、重量平均分子量（ M_w ）が２５００００～２５０００００の範囲にあり、かつ、数平均分子量（ M_n ）／重量平均分子量（ M_w ）＝１．４～３．５である、ポリジエン化合物。

〔１４〕

上記〔１〕～〔１０〕のいずれか記載の触媒組成物を用いて製造された変性ポリジエン化合物であって、

NMR法で測定したシス１，４結合含量が９８％以上であり、トランス１，４結合含量と１，２ビニル結合含量の比が１８：１～１：１の範囲にあり、重量平均分子量（ M_w ）が２５００００～２５０００００の範囲にあり、かつ、数平均分子量（ M_n ）／重量平均分子量（ M_w ）＝１．４～３．５であり、さらに、ポリマー末端への官能基化率が４０～１００％である、変性ポリジエン化合物。

発明の効果

〔０００９〕 本発明によれば、高いシスコンテンツのポリマーを得ることができ、高い重合活性を有する共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物を提供することができる。本発明の重合触媒組成物を用いることにより、従来よりも高い温度

条件で、シスコンテンツ 98%以上の高いシスコンテンツを有する共役ポリジエンを効率的に得ることができる。

発明を実施するための形態

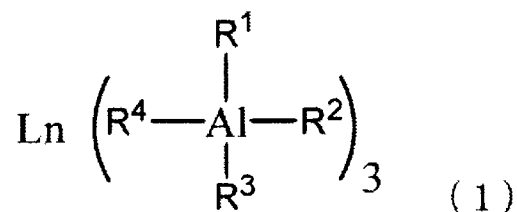
[0010] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0011] [第1の実施態様]

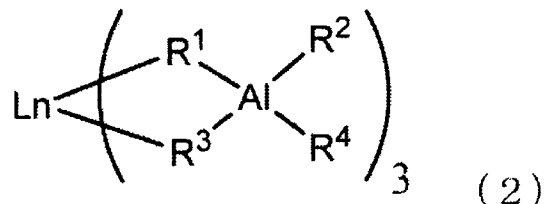
第1の実施態様（本実施形態1）における重合触媒組成物は、
下記（a）及び（b）成分を含む共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物である。

（a）下記式（1）又は（2）

[0012] [化9]



[0013] [化10]



[0014] （式中、Lnはランタノイド元素、Sc、Yからなる群から選択されるいずれか1種を示し、R¹～R⁴は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アルキルシリル基、アルキルオキシ基、ジアルキルアミド基からなる群から選択されるいずれか1種を示す。）で表される構造を含むランタノイドーアルミニウム架橋型錯体

（b）式H_nAlR¹⁰_{3-n}で表されるアルキルアルミニウム化合物

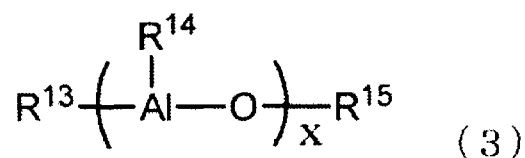
（式中、R¹⁰は、同一でも異なってもよく、炭素数1～8のアルキル基、

又は炭素数 1～8 のアルケニル基を示し、n は 1～3 の整数を示す。)

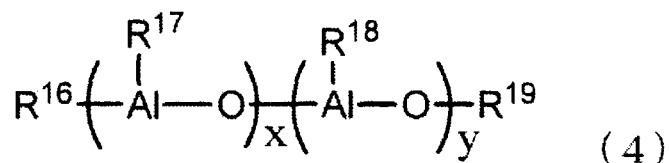
[0015] 本実施形態 1 における重合触媒組成物は、(c) ハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物からなる群から選択される 1 種以上の化合物を更に含んでいてもよい。

[0016] 本実施形態 1 における重合触媒組成物は、(d) 下記式 (3) 又は式 (4)

[0017] [化11]



[0018] [化12]



[0019] (式中、 $R^{13} \sim R^{19}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数 1～8 のアルキル基を示す。x、y は 1～10000 の整数を示す。)

で表されるアルミニウムオキシ化合物、及び／又は、ボラン系化合物、ボレート系化合物からなる群から選択される 1 種以上の化合物を更に含んでいてもよい。

[0020] ここで、本実施形態 1 におけるランタノイドーアルミニウム架橋型錯体の構造としては、X線構造解析からは、上記式 (2) の構造が確認される。しかし、実際には、式 (2) の構造は、極低温状態若しくはある瞬間における構造であり、室温においては、上記式 (2) のアルキル基 (及び他の官能基) は、かなり速いスピードで交換反応を起こす。上記式 (2) においては、 R^1 と R^3 が Ln と Al に結合しているが、実際には、ある瞬間には R^1 と R^3 が、次の瞬間には R^2 と R^4 が、その次の瞬間には R^3 と R^4 というように任意の R が結合と交換を繰り返し、上記式 (1) の構造をとる。一方、極低温状態では交換が遅くなるため、上記式 (2) の構造をとる。従って、室温での状態

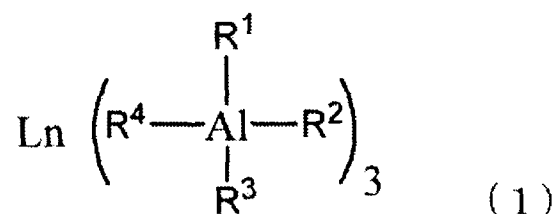
をNMR等で確認すると、通常、上記式(2)の構造であれば、 R^1 と R^3 のピーク、 R^2 と R^4 のピークと2つのピークが確認されるが、上述したように置換基の交換が速いため、2つのピークの真ん中に1つのピークとして現れる。つまり、あたかも、式(1)の構造のようにAlに4つのRが付いていて、 (AlR_4) 全体が官能基としてLnに3つ付いているような形にも表すことができる。一方、極低温状態ではRの交換が遅くなるため、ピークが2つに見える。従って、上記式(1)の構造は室温での上記錯体の状態を表し、また、上記式(2)の構造は極低温状態若しくはある瞬間における錯体の状態を表す。つまり、上記式(1)及び(2)の錯体は全く同じものであるが、NMRの結果からは、式(1)のように表す方が適切であり、X線構造解析の結果からは式(2)のように表す方が適切である。

[0021] 本実施形態1の重合触媒組成物を適用することのできる共役ジエン系モノマーは、共役型ジエンであれば特に構造は限定されず、直鎖状ジエン、環状ジエン、置換基を有するジエンのいずれを用いてもよい。具体的には、1, 3-ブタジエン、1, 3-イソプレン、1, 4-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 2-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 2, 3-トリメチル-1, 3-ブタジエン、シクロヘキサジエン、1-ビニルシクロヘキセン、1, 3, 5-ヘキサトリエン、アロオシメン等が挙げられる。

[0022] (a) 成分

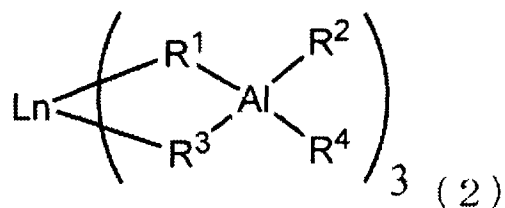
本実施形態1における(a)ランタノイド-アルミニウム架橋型錯体は、下記式(1)又は(2)で表される構造を含む。

[0023] [化13]



[0024]

[化14]



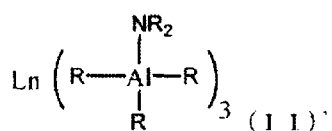
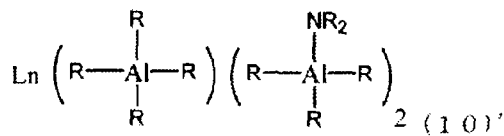
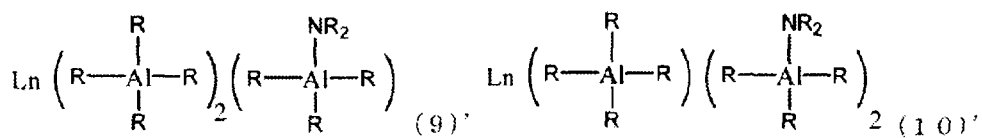
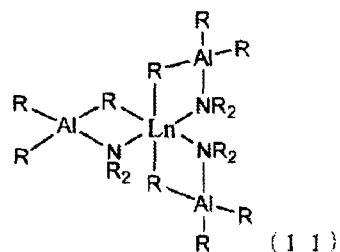
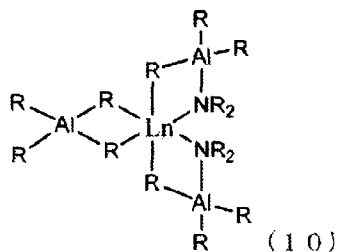
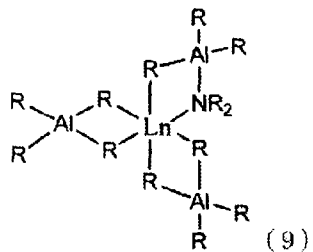
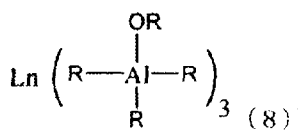
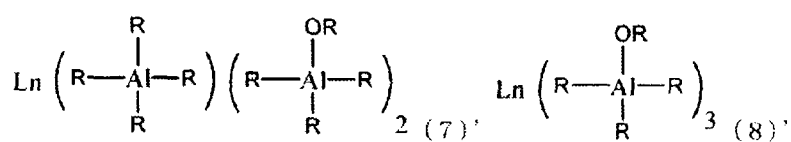
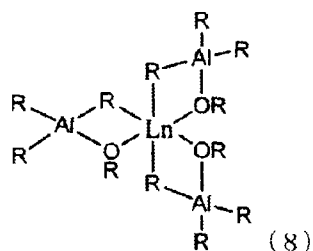
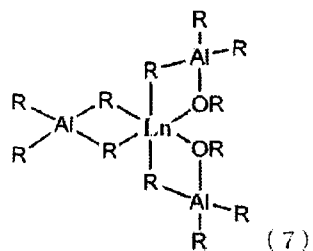
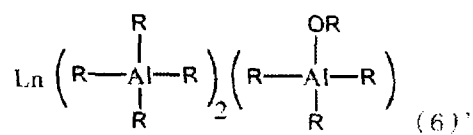
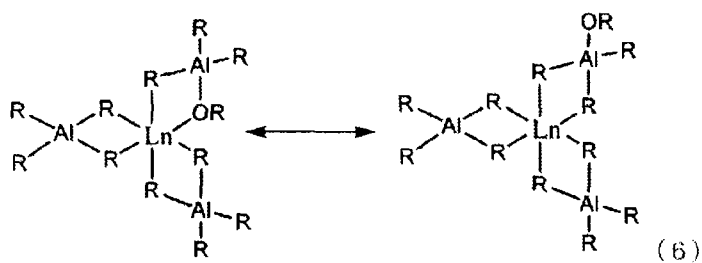
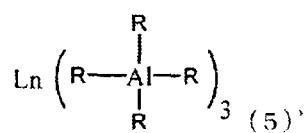
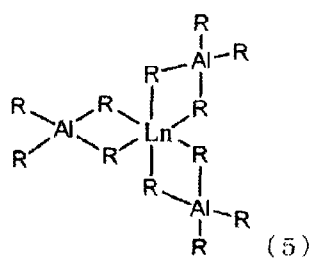
[0025] (式中、Lnはランタノイド元素、Sc、Yからなる群から選択されるいずれか1種を示し、R¹～R⁴は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アルキルシリル基、アルキルオキシ基、ジアルキルアミド基からなる群から選択されるいずれか1種を示す。)

上記式(1)、(2)で表される構造は、化学式では、それぞれ、Ln(AIR₄)₃、Ln[(μ-R₂)AlR₂]₃で示される。

[0026] ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体の具体的な構造としては、例えば、下記式(5)～(11)、(5)'～(11)'に示すものが挙げられる。

[0027]

[化15]



[0028] (上記式中、Rは、水素原子、炭素数1～8のアルキル基からなる群から選択されるいずれか1種を示す。)

ここで、式(7)～(11)で表される構造は、式(6)で表される構造と同様に、 L_n 、Aに双方に結合している基と、Aに結合している基は相互に入れ替わることが可能である。

ランタノイドアルミニウム架橋型錯体は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0029] L_n で示されるランタノイド元素としては、特に限定されないが、シスコンテンツが高くなる傾向にあるため、好ましくはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dyであり、より好ましくはLa、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dyである。

[0030] 炭素数1～8のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、メチルフェニル基、ペンチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。中でも、錯体の安定性、溶媒への溶解性が良好となる傾向にあるため、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、メチルフェニル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基がより好ましい。

[0031] アルキルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。中でも、錯体の安定性、合成の容易さの観点から、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基が好ましい。

[0032] アルキルオキシ基の具体例としては、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基

、フェノキシ基、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ基、2, 6-ジ-イソブチルフェノキシ基、2, 6-ジイソプロピルフェノキシ基、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリ-イソブチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリイソプロピルフェノキシ基、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ基等が挙げられる。中でも、錯体の安定性、合成の容易さの観点から、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ基、2, 6-ジ-イソブチルフェノキシ基、2, 6-ジイソプロピルフェノキシ基、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリ-イソブチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリイソプロピルフェノキシ基、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ基が好ましい。

[0033] ジアルキルアミド基の具体例としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジイソプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジイソブチルアミド基、ビストリメチルシリルアミド基、ビスジメチルシリルアミド基等が挙げられる。中でも、錯体の安定性、合成の容易さの観点から、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基、ビストリメチルシリルアミド基、ビスジメチルシリルアミド基が好ましい。

[0034] (b) 成分

本実施形態1におけるアルキルアルミニウム化合物は、式 $H_n A I R^{10}_{3-n}$ で表される。ここで、 R^{10} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数1～8のアルケニル基を示し、 n は1～3の整数を示す。

アルキルアルミニウム化合物としては、式 $H_n A I R^{20}_{3-n}$ （式中、 R^{20} は炭素数1～8のアルキル基を示し、 n は1～3の整数を示す。）で表される化合物を含むことが好ましい。

[0035] 本実施形態1におけるアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ- n -プロピルアル

ミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ－*n*－ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ－*t*－ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジ－*n*－プロピルアルミニウムハイドライド、ジ－*n*－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、ジヘキシルアルミニウムハイドライド、ジイソヘキシルアルミニウムハイドライド、ジオクチルアルミニウムハイドライド、ジイソオクチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、*n*－プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライドなどが挙げられる。上記の中でも、活性種が安定化する傾向にあるため、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。

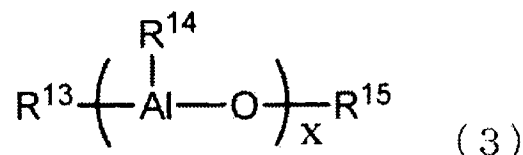
[0036] (c) 成分

本実施形態 1 におけるハロゲン化金属化合物の具体例としては、ジメチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等のハロゲン化アルミニウム化合物、四塩化チタン、四塩化スズ、二塩化スズ等が挙げられ、ハロゲン化シリル化合物の具体例としては、四塩化ケイ素、トリメチルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等が挙げられる。ハロゲン化金属化合物及びハロゲン化シリル化合物は、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。また、上記以外にも、三塩化リン、ベンゾイルクロリド、*t*－ブチルクロリド等が含まれていてもよい。

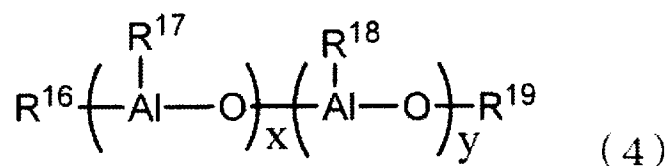
[0037] (d) 成分

本実施形態 1 における (d) 成分は、下記式 (3) 又は式 (4)

[0038] [化16]



[0039] [化17]



[0040] (式中、 $R^{13} \sim R^{19}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。 x 、 y は1～10000の整数を示す。)

で表されるアルミニウムオキシ化合物、及び／又は、ボラン系化合物、ボレート系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物である。

[0041] ここで、炭素数1～8のアルキル基としては、上述したものと同様のものが挙げられる。 x 、 y は1～10000の整数を示し、好ましくは1～100、より好ましくは1～20である。

[0042] アルミニウムオキシ化合物の具体例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、 n -プロピルアルミノキサン、 n -ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、 t -ブチルアルミノキサン、ヘキシルアルミノキサン、イソヘキシルアルミノキサン、メチルアルミノキサンとイソブチルアルミノキサンの共重合物等が挙げられる。中でも、溶媒への溶解性や取り扱いが良好となる傾向にあるため、メチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、メチルアルミノキサンとイソブチルアルミノキサンの共重合物が好ましい。また、アルミニウムオキシ化合物に、例えば、トリメチルアルミニウム等の原料由来のアルキルアルミニウム化合物が混入していてもかまわない。アルミニウムオキシ化合物の製造は、公知の如何なる方法を用いてもよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の有機溶媒中に、トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムモノクロライドを加え、さらに水、水蒸気、水蒸気含有窒素ガス、又は硫酸銅5水塩や硫酸アルミニウム16水塩等の結晶水を有する塩を加えて反応させることにより製造することができる。アルミニウムオキシ化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0043] ボラン系化合物の具体例としては、トリフェニルボラン、トリス（ペンタ

フルオロフェニル) ボラン等が挙げられ、ボレート系化合物の具体例としては、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、トリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。中でも、溶媒への溶解性や取り扱いが良好となる傾向にあるため、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、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、トリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが好ましい。ボラン系化合物及びボレート系化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0044] ランタノイド-アルミニウム架橋型錯体とアルキルアルミニウム化合物との比率は、ランタノイド-アルミニウム架橋型錯体とアルキルアルミニウム化合物とのモル比で、好ましくはランタノイド-アルミニウム架橋型錯体：アルキルアルミニウム化合物＝1：0.1～1：50であり、より好ましくはランタノイド-アルミニウム架橋型錯体：アルキルアルミニウム化合物＝1：0.5～1：10であり、更に好ましくはランタノイド-アルミニウム架橋型錯体：アルキルアルミニウム化合物＝1：1～1：8である。ランタノイド-アルミニウム架橋型錯体とアルキルアルミニウム化合物の比率が上記範囲であると、分子量および活性のバランスが良好となる傾向にある。

[0045] ランタノイド-アルミニウム架橋型錯体とアルミニウムオキシ化合物の比率は、ランタノイド-アルミニウム架橋型錯体とアルミニウムオキシ化合物とのモル比で、好ましくはランタノイド-アルミニウム架橋型錯体：アルミニウムオキシ化合物＝1：5～1：5000であり、より好ましくはランタノイド-アルミニウム架橋型錯体：アルミニウムオキシ化合物＝1：5～1：1000、さらに好ましくはランタノイド-アルミニウム架橋型錯体：アルミニウムオキシ化合物＝1：5～1：500である。ランタノイド-アルミニウム架橋型錯体とアルミニウムオキシ化合物の比率が上記範囲であると、重合再現性が良好となる傾向にある。

- [0046] ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体とボラン系化合物及び／又はボレート系化合物の比率は、ランタノイド金属とボラン元素とのモル比で、好ましくはランタノイド金属：ボラン元素＝１：０．５～１：５であり、より好ましくはランタノイド金属：ボラン元素＝１：０．７～１：３、さらに好ましくはランタノイド金属：ボラン元素＝１：０．９～１：２である。ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体とボラン系化合物及び／又はボレート系化合物の比率が上記範囲であると重合再現性が良好となる傾向にある。
- [0047] ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体とハロゲン化金属化合物及び／又はハロゲン化シリル化合物の比率は、ランタノイド金属とハロゲン元素とのモル比で、好ましくはランタノイド金属：ハロゲン＝１：０～１：５であり、より好ましくはランタノイド金属：ハロゲン＝１：０．５～１：４であり、さらに好ましくはランタノイド金属：ハロゲン＝１：０．８～１：３．５である。ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体とハロゲン化金属化合物及び／又はハロゲン化シリル化合物の比率が上記範囲であると、重合再現性が良好となる傾向にある。
- [0048] 本実施形態１における重合触媒組成物は、ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体と、アルキルアルミニウム化合物、必要に応じてアルミニウムオキシ化合物、及び／又はボラン系化合物、ボレート化合物からなる群から選択される１種以上の化合物、さらに必要に応じてハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物からなる群から選択される１種以上の化合物を混合することにより得ることができる。このとき、あらかじめ上記触媒成分を溶媒等に溶解、希釈して使用することもできる。触媒成分を溶解、希釈するのに用いる溶媒は、上記の触媒組成物と反応し、重合反応において好ましくない化合物を生成することのない溶媒系が好ましい。具体的には、ペンタン、*n*-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の炭化水素系化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系化合物が挙げられる。
- [0049] また、上記触媒成分は単独で用いても、２種以上を組み合わせても用いて

もかまわない。触媒組成物の調製を効率よく、再現性よく行うためには、窒素気流下若しくはアルゴン気流下で行うことが好ましい。アルゴンは、市販のアルゴンボンベに充填されたものをそのまま使用してもよいが、窒素は、カラム等で酸素、水分をあらかじめ除いておくか、超高純度窒素を使用することが好ましい。また、使用する器具もあらかじめ、乾燥機等で十分に乾燥しておくことが望ましい。さらに使用する溶媒、モノマーは、脱水剤や蒸留精製等であらかじめ水分、活性水素やカルボニル基を有する極性物質等を除いておくことが好ましい。

[0050] 触媒重合組成物を調製する際、各成分を混合する方法としては、特に限定されず、例えば、（１）あらかじめ、触媒成分のみを混合する方法、（２）重合する少量のモノマーの存在下で触媒成分を混合する方法、（３）モノマー以外の配位性の溶媒又は化合物の存在下で触媒成分を混合する方法、（４）重合する少量のモノマーとモノマー以外の配位性の溶媒又は化合物の存在下で触媒成分を混合する方法、（５）あらかじめ、モノマーを仕込んだ反応器中に触媒成分を導入し、反応器内で調製する方法が挙げられるが、本触媒系の場合、いずれの方法を用いてもかまわない。以下にそれぞれの方法について詳述するが、本実施形態は以下の方法に限定されるものではない。

[0051] （１）あらかじめ、触媒成分のみを混合する方法

この方法では、溶媒の存在下に、上記触媒成分を混合することができる。ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体は固体のまま用いることも可能であるが、あらかじめ、錯体を溶媒に溶かしておくことが好ましい。調製の順序としては、以下の順序が可能である。なお、アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物から選ばれる１種以上の化合物と、ハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物から選ばれる１種以上の化合物は、必要に応じて加えればよい。

（ア）ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体に、アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物から選ばれる１種以上を混合し、その後アルキルアルミニウム化合物を加え、最後にハロゲン化金属化合物、ハ

ロゲン化シリル化合物から選ばれる１種以上を加える方法

(イ) ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体にアルキルアルミニウム化合物を混合し、その後アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物から選ばれる１種以上を加え、最後にハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物から選ばれる１種以上を加える方法

この場合、調製時間はそれぞれの触媒成分が混合し、反応できる時間があれば特に制限されない。

[0052] 調製時間は、例えば、０．５～１２０分程度の間で任意に変えることができる。調製時間が０．５分未満であると、混合が十分とならない可能性がある。また、調製時間は１２０分以上でも特に問題はないが、調製時間を必要以上に長くする必要はないため長くても１２０分程度反応させれば十分である。調製時の温度は、－１０℃～６０℃程度の範囲で行なうことができる。また、反応後の重合触媒組成物の状態のまま、温度、水分、酸素等をきちんと管理した条件下で長期間保存することは可能である。

[0053] (２) 重合する少量のモノマーの存在下で触媒成分を混合する方法

この方法では、溶媒及び重合に用いるモノマーの存在下、上記触媒成分を混合する。ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体とモノマーの比は、モル比で１：１～１：２０００程度であることが好ましい。混合の方法としては、以下の順序が可能である。

(ア) あらかじめ、所定量のモノマーと溶媒を混合し、そこにランタノイドーアルミニウム架橋型錯体と、アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物から選ばれる１種以上を混合し、最後にハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物から選ばれる１種以上を加える方法

(イ) あらかじめ、所定量のモノマーと溶媒を混合し、そこにランタノイドーアルミニウム架橋型錯体とアルキルアルミニウム化合物を加え、その後アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物から選ばれる１種以上を加え、最後にハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物から選ばれる１種以上を加える方法。

[0054] この場合、調製時間は、それぞれの触媒成分が混合し反応できる時間と、触媒組成物とモノマーが反応できる時間があれば特に制限されない。調製時間は、例えば、0.5～120分程度の間で任意に変えることができる。調製時間が0.5分未満であると、混合が十分とならない可能性がある。また、調製時間は120分以上でも特に問題はないが、調製時間を必要以上に長くする必要はないため、長くても120分程度反応させれば十分である。調製時の温度は、 -10°C ～ 60°C 程度の範囲で行なうことができる。また、反応後の重合触媒組成物の状態のまま、温度、水分、酸素等をきちんと管理した条件下で長期間保存することは可能である。

[0055] (3) モノマー以外の配位性の溶媒又は化合物の存在下で触媒成分を混合する方法

この方法では、溶媒及びモノマー以外の配位性の溶媒又は化合物の存在下、上記触媒成分を混合する。ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体とモノマーの比は、モル比で1:1～1:2000程度であることが好ましい。この場合のモノマー以外の配位性の溶媒としては、芳香環を有する化合物や非共有電子対を有する化合物、非プロトン性溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメン、ブチルベンゼン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ピリジン等が挙げられる。モノマー以外の配位性の化合物としては、非共有電子対を有する化合物や炭素-炭素2重結合を有する化合物、例えば、3級アミン、アルキルホスフィン類、アリールホスフィン類、ホスファイト類、環状オレフィン類、置換ジエン類、環状ジエン類等が挙げられる。混合の方法としては、以下の順序が可能である。

(ア) あらかじめ、所定量の配位性の溶媒又は化合物と、溶媒を混合し、そこにランタノイドーアルミニウム架橋型錯体と、アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物から選ばれる1種以上を混合し、その後アルキルアルミニウム化合物を加え、最後にハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物から選ばれる1種以上を加える方法

(イ) あらかじめ、所定量の配位性の溶媒又は化合物と、溶媒を混合し、そこにランタノイドーアルミニウム架橋型錯体とアルキルアルミニウム化合物を加え、その後アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物から選ばれる１種以上を混合し、最後にハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物から選ばれる１種以上を加える方法。

[0056] この場合、調製時間はそれぞれの触媒成分が混合し、反応できる時間があれば特に制限されない。調製時間は、例えば、０．５～１２０分程度の間で任意に変えることができる。調製時間が０．５分未満であると、混合が十分とならない可能性がある。また、調製時間は１２０分でも特に問題はないが、調製時間を必要以上に長くする必要はないため長くても１２０分程度反応させれば十分である。調製時の温度は、－１０℃～６０℃程度の範囲で行なうことができる。また、反応後の重合触媒組成物の状態のまま、温度、水分、酸素等をきちんと管理した条件下で長期間保存することは可能である。

[0057] (４) 重合する少量のモノマーとモノマー以外の配位性の溶媒若しくは化合物の存在下で触媒成分を混合する方法

この方法では、溶媒及びモノマー以外の配位性の溶媒又は化合物及び重合に用いるモノマーの存在下、上記触媒成分を混合する。ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体とモノマーの比は、モル比で１：１～１：２０００程度であることが好ましい。この場合のモノマー以外の配位性の溶媒としては、芳香環を有する化合物や非共有電子対を有する化合物、非プロトン性溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメン、ブチルベンゼン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ピリジン等が挙げられる。モノマー以外の配位性の化合物としては、非共有電子対を有する化合物や炭素－炭素２重結合を有する化合物、例えば、３級アミン、アルキルホスフィン類、アリールホスフィン類、ホスファイト類、環状オレフィン類、置換ジエン類、環状ジエン類等が挙げられる。混合の方法としては、以下の順序が可能である。

[0058] (ア) あらかじめ、所定量の配位性の溶媒又は化合物と、所定量の溶媒、所

定量のモノマーを混合し、そこにランタノイドーアルミニウム架橋型錯体と、アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物から選ばれる１種以上を混合し、その後アルキルアルミニウム化合物を加え、最後にハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物から選ばれる１種以上を加える方法

(イ) あらかじめ、所定量の配位性の溶媒又は化合物と、所定量の溶媒、所定量のモノマーを混合し、そこにランタノイドーアルミニウム架橋型錯体とアルキルアルミニウム化合物を加え、その後アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物から選ばれる１種以上を混合し、最後にハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物から選ばれる１種以上を加える方法

この場合、調製時間は、それぞれの触媒成分が混合し反応できる時間と、調製した触媒成分とモノマーとが反応できる時間があれば特に制限されない。調製時間は、例えば、０．５～１２０分程度の間で任意に変えることができる。調製時間が０．５分未満であると、混合が十分とならない可能性がある。また、調製時間は１２０分でも特に問題はないが、調製時間を必要以上に長くする必要はないため、長くても１２０分程度反応させれば十分である。調製時の温度は、－１０℃～６０℃程度の範囲で行なうことができる。また、反応後の重合触媒組成物の状態のまま、温度、水分、酸素等をきちんと管理した条件下で長期間保存することは可能である。

[0059] (５) あらかじめ、モノマーを仕込んだ反応器中に触媒成分を導入し、反応器内で調製する方法

この方法では、あらかじめ、反応器中に所定量の溶媒、モノマーを仕込んでおき、そこにあらかじめ溶媒に溶解させた触媒成分を添加する。触媒成分を溶解させる溶媒は重合に用いる溶媒と同じものが望ましいが、上記、(３)、(４) で用いた配位性の溶媒を用いてもかまわない。また、上記(３)、(４) と同様に、配位性の化合物を添加してもかまわない。反応器内への触媒成分の導入方法としては、ブタジエン等の低沸点モノマーを用いる場合

は、例えば窒素、アルゴン等の不活性ガス下、耐圧容器に触媒成分を入れ、不活性ガスで反応器内に圧送する方法がある。また、モノマーの沸点が高く、常圧で重合するような場合には、注射器等を用いた導入が可能である。反応器内への触媒成分の導入順序としては、以下のいずれの方法でもかまわない。

(ア) 初めに反応器にランタノイドーアルミニウム架橋型錯体を導入し、続いてアルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物から選ばれる１種以上を混合し、その後アルキルアルミニウム化合物を加え、最後にハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物から選ばれる１種以上を加える方法。

(イ) 初めに反応器にアルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物から選ばれる１種以上を導入し、続いてランタノイドーアルミニウム架橋型錯体とアルキルアルミニウム化合物を加え、最後にハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物から選ばれる１種以上を加える方法。

[0060] このとき、各触媒成分を入れる間隔としては、それぞれの触媒成分が、反応器内のモノマー溶液と混合し、さらに、各触媒成分が反応する時間があればよい。ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体と、アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物とを入れる間隔は０．５分～６０分程度の間で任意に変えることができる。混合間隔が０．５分未満であると、混合が十分とならない可能性がある。混合間隔が６０分を超えた場合でも特に問題は生じないが、いたずらに間隔を延ばすことは非効率である。ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体と、アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物を混合した後、ハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物を加えるまでの間隔は１～３０分程度の間で任意に変えることができる。混合間隔が１分未満であるとランタノイドーアルミニウム架橋型錯体と、アルミニウムオキシ化合物、ボラン系化合物、ボレート系化合物の反応が十分でない可能性がある。混合間隔が３０分を超えた場合でも特に問題は生じないが、いたずらに間隔を延ばすことは非効率である。

[0061] 本実施形態1における重合触媒組成物を用いた共役ジエンモノマーの重合反応は、溶媒の存在下又は非存在下のいずれの条件でも行なうことができる。溶媒の存在下に重合を行なう場合、重合触媒組成物と反応して、重合反応において好ましくない化合物を生成することのない溶媒系が好ましい。具体的には、ブタン、ペンタン、*n*-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、1-ブテン、2-ブテン、1,2-ブタジエン等の炭化水素系化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系化合物が挙げられる。また、上記溶媒は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもかまわない。

[0062] 本実施形態1における重合触媒組成物は、水分や極性物質と反応するため、重合に用いる溶媒やモノマーも、あらかじめ、脱水剤や、蒸留等により、水分や極性物質、安定剤等を除いておくことが好ましい。水分や、極性物質の除去は、例えば、以下の方法によって除くことができる。

(ア) アルミナ、モレキュラシーブス等の脱水剤の入ったカラムを通し、水分を除去する方法。あらかじめカラムは乾燥し、脱水剤は高温真空下で水分を除き活性化しておくことが望ましい。脱水する溶媒は、市販の脱水溶媒を用いることが好ましい。

(イ) 脱水剤の存在下、蒸留精製する方法。たとえば、水素化カルシウム、ナトリウム、ナトリウムベンゾフェノンケチル等の存在下に還流後、蒸留する方法。

(ウ) 使用する溶媒に、あらかじめアルキルアルミニウム、アルキルリチウム、アルキルマグネシウム等の化合物を加え、水分、極性物質等と反応させることにより、水分を除く方法。添加した化合物と、水分、極性物質等との反応物が重合に影響を与えない場合は、この方法が最も簡単である。添加剤としては、アルキルアルミニウムが特に好ましい。また、上記(ア)、(イ)の方法と組み合わせ用いてもよい。

[0063] 重合反応における重合温度は、特に限定されるものではないが、好ましくは-50~100℃であり、より好ましくは-10~80℃、さらに好まし

くは0～70℃である。また、重合時間は特に限定されるものではないが、好ましくは1分～6時間程度であり、より好ましくは5分～5時間程度である。

[0064] これらの反応条件は、触媒の種類に応じて適宜選択することができる。本実施形態1における重合反応は、バッチ式、連続式のいずれの重合方法を用いてもよい。重合に使用するリアクタとしては、例えば、ベッセル型リアクタやチューブ型リアクタ等が挙げられる。また、複数のリアクタを組み合わせ用いてもかまわない。また、重合時、リアクタ内を均一に保つために、何らかの方法でリアクタ内を攪拌してもかまわない。攪拌方法としては、公知の方法が利用できる。攪拌時、リアクタ内を均一に保つために、バッフル等を取り付けてもかまわない。また、重合の際、リアクタ温度を所望の温度に保つために、リアクタを加熱、冷却できるようにしてもかまわない。加熱の方法としては、ジャケット、内部コイル、外部の熱交換器等を用い、目的に応じて電気、スチーム、熱媒で加熱することができる。また、冷却する場合も同様に、ジャケット、内部コイル、外部熱交換器、還流装置等を用いることができる。冷却の際には、水、冷媒、溶媒の顕熱、潜熱等を用いて冷却することができる。また冷却は、これらのいくつかの方法を組み合わせ行なってもかまわない。

[0065] 重合反応が所定の重合率に到達した後、公知の重合停止剤を重合反応系に添加して反応を停止させ、次いで通常の方法で生成した重合体を重合反応系から分離することができる。重合停止剤としては、例えば、水、アルコール、フェノール、カルボン酸等の活性水素を有する化合物、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル、カルバメート等のカルボニル基を有する化合物、1級、2級のアミノ基を有する化合物、エポキシ基、グリシジル基を有する化合物、シアノ基を有する化合物が挙げられる。

[0066] 重合反応においては、重合停止時に適切な化合物を使用することによって、ポリマー中に官能基を導入することができる。官能基を導入することが可能な化合物（官能基導入剤）としては、例えば、ケトン、アルデヒド、カル

ボン酸、酸無水物、エステル等のカルボニル基を有する化合物、1級、2級のイミド基を有する化合物、エポキシ基、グリシジル基を有する化合物、アミノ基含有アルコキシシラン化合物、イミノ基含有アルコキシシラン化合物、メルカプト基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。

[0067] ケトン化合物としては、例えば、2-プロパノン、2-ブタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン、3-ペンタノン、2,4-ペンタンジオン、3-ヘキサノン、2,5-ヘキサンジオン、シクロプロパノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等が挙げられる。

[0068] アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、エタナール、プロパナール、ブタナール、ペンタナール、ベンズアルデヒド、アクリルアルデヒド等が挙げられる。

[0069] カルボン酸化合物としては、例えば、酢酸、ステアリン酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、メリット酸、ポリメタアクリル酸エステル化合物又はポリアクリル酸化合物が挙げられる。

[0070] 酸無水物としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イソ酪酸、無水イソ吉草酸、無水ヘプタン酸、無水安息香酸、無水ケイ皮酸、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

[0071] エステル化合物としては、例えば、酢酸エチル、ステアリン酸エチル、アジピン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、安息香酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジメチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラオクチル、メリット酸ヘキサエチル、酢酸フェニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリイソブチルアクリレート、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジヘキシル、炭酸ジフェニル等が挙げられる。

[0072] グリシジル化合物としては、例えば、N，N－ジグリシジルアニリン、N，N－ジグリシジルーオートルイジン、N，N－ジグリシジル（－4－グリシジルオキシ）アニリン、N，N－ジグリシジル（－2－グリシジルオキシ）アニリン、N，N，N'，N'－テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリスエポキシプロピルイソシアヌレート、N－グリシジルージブチルアミン、N－グリシジルピロリジン、N－グリシジルピペリジン、N－グリシジルヘキサメチレンイミン、N－グリシジルモルホリン、N，N'－ジグリシジルピペラジン、N，N'－ジグリシジルホモピペラジン、N－グリシジルーN'－メチルピペラジン、N－グリシジルーN'－ベンジルピペラジン、2－ジグリシジルアミノエチルーN－メチルピロリジンが挙げられる。

[0073] アミノ基含有アルコキシシラン化合物としては、例えば、3－ジメチルアミノプロピル（トリエトキシ）シラン、3－ジメチルアミノプロピル（トリメトキシ）シラン、3－ジエチルアミノプロピル（トリエトキシ）シラン、3－ジエチルアミノプロピル（トリメトキシ）シラン、2－ジメチルアミノエチル（トリエトキシ）シラン、2－ジメチルアミノエチル（トリメトキシ）シラン、3－ジメチルアミノプロピル（ジエトキシ）メチルシラン、3－ジブチルアミノプロピル（トリエトキシ）シラン、3－アミノプロピルトリメトキシシラン、3－アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、3－（N－メチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、3－（N－メチルアミノ）プロピルトリエトキシシランN－（2－メトキシカルボニル）メチルーN－メチルー3－アミノメチルトリメトキシシラン、N－（2－メトキシカルボニル）メチルーN－メチルー3－アミノエチルトリメトキシシラン、N－（2－メトキシカルボニル）メチルーN－メチルー3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－（2－エトキシカルボニル）メチルーN－メチルー3－アミノメチルトリエトキシシラン、N－（2－エトキシカルボニル）メチルーN－メチルー3－アミノエチルトリエトキシシラン、N－（2－エトキシカルボニル）メチルーN－メチルー3－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－（

2-エトキシカルボニル) エチル-N-トリメチルシリル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、N-(2-エトキシカルボニル) エチル-N-トリメチルシリル-3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0074] イミノ基含有アルコキシシラン化合物としては、例えば、3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピル(トリエトキシ) シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピル(トリメトキシ) シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ) メチル(トリメトキシ) シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ) メチル(トリエトキシ) シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ) エチル(トリエトキシ) シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ) エチル(トリメトキシ) シラン、3-(1-ピロリジニル) プロピル(トリエトキシ) シラン、3-(1-ピロリジニル) プロピル(トリメトキシ) シラン、3-(1-ヘプタメチレンイミノ) プロピル(トリエトキシ) シラン、3-(1-ドデカメチレンイミノ) プロピル(トリエトキシ) シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピル(ジエトキシ) メチルシラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピル(ジエトキシ) エチルシランが挙げられる。また、N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N, N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等が挙げられる。さらに、1-[3-(トリエトキシシリル) プロピル]-4, 5-ジヒドロイミダゾール、1-[3-(トリメトキシシリル) プロピル]-4, 5

ージヒドロイミダゾール、3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-イソプロポキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-メチルジエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール等が挙げられる。

[0075] メルカプト基含有アルコキシシラン化合物としては、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-メルカプトプロピル(モノエトキシ)ジメチルシラン、メルカプトフェニルトリメトキシシラン、メルカプトフェニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

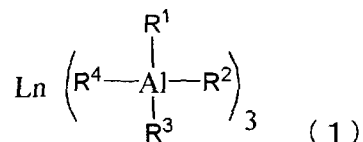
[0076] これらの官能基導入剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0077] [第2の実施態様]

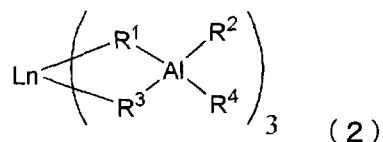
第2の実施態様(本実施形態2)における重合触媒組成物は、下記(a)、(c)及び(d)成分を含む共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物である。

(a) 下記式(1)又は(2)

[化18]



[化19]



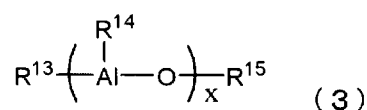
(式中、 L_n はランタノイド元素、 Sc 、 Y からなる群から選択されるいずれか1種を示し、 $R^1 \sim R^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アルキルシリル基、アルキルオキシ基、ジアルキルアミド基からなる群から選択されるいずれか1種を示す。)

で表される構造を含むランタノイドーアルミニウム架橋型錯体、

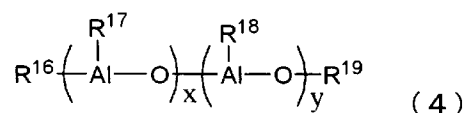
(c) ハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物からなる群から選択される1種以上の化合物、

(d) 下記式(3)又は式(4)

[化20]



[化21]



(式中、 $R^{13} \sim R^{19}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。 x 、 y は1～10000の整数を示す。)

で表されるアルミニウムオキシ化合物、及び／又は、ボラン系化合物、ボレート系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物。

[0078] ここで、本実施形態2における重合触媒組成物に含まれる各成分や、その調製方法は、上述した本実施形態1と同様であるので、説明を省略する。

[0079] 本実施形態1及び2における重合触媒組成物を用いて共役ジエンモノマーを重合することにより、シス1,4結合含量の高いポリジエン化合物を製造すること可能となる。ここで、シス1,4結合含量は、好ましくは96%以上、より好ましくは97%以上、さらに好ましくは98%以上である。

[0080] また、シス1,4結合以外のトランス1,4結合含量と1,2ビニル結合含量はモル比で、18:1～1:1の範囲にあることが好ましい。上記よりも1,2ビニル結合含量が少ない場合は、 T_g が高くなり、低温特性が低下

する場合がある。また、上記よりも 1, 2 ビニル結合含量が多い場合は、タイヤ用途などで発熱量が多くなり、性能低下を招く場合がある。

ここで、シス 1, 4 結合含量、トランス 1, 4 結合含量、及び 1, 2 ビニル結合含量は、IR 又は¹H-NMR, ¹³C-NMR により測定することができる。

[0081] ポリジエン化合物の分子量は、架橋時の物性発現と加工性のバランスが良くなる傾向にあるため、重量平均分子量 (M_w) で 250000~2500000 の範囲であることが好ましい。さらに、強度と物性のバランスや、耐摩耗性の向上には分子量分布の影響が関与するため、数平均分子量 (M_n) / 重量平均分子量 (M_w) を調整することが好ましい。ポリジエン化合物の M_n / M_w は、好ましくは 1.1~5.0 であり、M_n / M_w が上記範囲であると、ポリマーが、良好な強度と物性のバランスを備え、さらに良好な耐摩耗性を有する傾向にある。

[0082] また、ポリジエン化合物が変性されている場合、ポリマー末端への官能基化率が 40~100% であることが好ましい。

ここで、ポリマー末端への官能基化率は、例えば以下の方法で算出可能である。

シリカ又はイオン交換樹脂を用いて変性ポリマーと非変性ポリマーとを分離して、変性ポリジエン化合物の官能基化率（以下、「質量分率」ともいう。）を算出することができる。以下、具体的に説明する。

方法 1) シリカ又はイオン交換樹脂をガラスカラム等に充填しておき、一定質量の変性ポリジエン化合物を含むポリマーが溶解したポリマー溶液を、ガラスカラムで処理する。その後、ポリマー溶液を減圧下乾固させた後、ポリマーの質量を測定する。このときシリカ又はイオン交換樹脂に吸着されたポリマーを変性ポリマーとして、以下の方法で変性ポリジエン化合物の質量分率 (C) を算出することができる。

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

A : 溶媒に溶解させたポリマーの質量

B : カラム処理後のポリマーの質量

C : 変性ポリマーの質量%

この方法の場合、変性ポリジエン化合物を含むポリマーのシリカまたはイオン交換樹脂での処理の際、ポリマー溶液中にシリカ又はイオン交換樹脂を加え、一定時間攪拌後、濾過により分離してもかまわない。また、必要に応じて、シリカ又はイオン交換樹脂を溶媒等で再洗浄することも可能である。

方法2) 一定質量の変性ポリジエン化合物を含むポリマーが溶解したポリマー溶液に所定量のシリカ又はイオン交換樹脂を加え、所定時間攪拌後、シリカ又はイオン交換樹脂を濾別し、溶媒でシリカ、イオン交換樹脂を洗浄する。その後、洗浄液とポリマー溶液を混合し、減圧乾固させた後、ポリマーの質量を測定する。このときシリカ又はイオン交換樹脂に吸着されたポリマーを変性ポリジエン化合物として、上記と同様の方法で変性ポリジエン化合物の質量分率を算出することができる。

[0083] 方法3) シリカ又はイオン交換樹脂をガラスカラム等に充填しておき、一定質量の変性ポリジエン化合物を含むポリマーとリファレンスとなるポリマー（例えばポリスチレン）を溶媒に溶解させたポリマー溶液を、該カラムで処理後、ポリマー溶液を減圧下乾固させた後、処理前後でNMRを測定する。このときシリカ又はイオン交換樹脂に吸着されたポリマーを変性ポリジエン化合物として、上記と同様の方法で変性ポリジエン化合物の質量分率を算出することができる。

実施例

[0084] 以下に、実施例を挙げて本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0085] 実施例において使用した溶媒、モノマー、窒素、器具類はすべて事前に以下に示す精製等の処理を行った後、使用した。

窒素：市販の脱水カラム（ゼオライト）、脱酸素カラム（還元金属）に通したものを使用した。

溶媒：触媒調製用はベンゾフェノンケチル下で還流後、蒸留した。重合用は

、下記に記載しているもの以外は、あらかじめ活性化させたアルミナカラムに通し、水分量 1 p p m 未満になったことを確認した後、使用した。

モノマー：重合用溶媒と同様の方法で精製した後、使用した。

器具類：使用前に、100℃の乾燥機で24h乾燥後、使用した。

[0086] 実施例においては、各物性等は以下の方法により測定した。

(1) 重合転化率：所定量の *n*-プロピルベンゼンとトルエンを混合した耐圧ボトル中にリアクターからポリマー溶液を採取し、採取したポリマー溶液の重量を測定後、ガスクロマトグラフィーにて *n*-プロピルベンゼンを標準物質として使用し、ブタジエンとのピーク比から求めた。

[0087] (2) 分子量：リアクターからポリマー溶液を採取し、ポリマー溶液を分液ロートにて 1 N 塩酸水溶液で 3 回洗浄後、メタノール中再沈殿させた。安定剤を加え 50℃で 3 時間乾燥後、 α -メチルスチレンダイマーを内標として加えたテトラヒドロフラン溶液を用い、GPC にてポリスチレン換算分子量として求めた。

[0088] (3) ミクロ構造：分子量サンプルと同様の方法でポリマー溶液を精製し、乾燥後得られたポリマーを重クロロホルムに溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ を測定した。 $^1\text{H-NMR}$ の、4.94~5.03 p p m (1, 2 結合)、5.30~5.50 p p m (1, 4 結合)の面積比で求めた。1, 4 結合中のシス結合とトランス結合の比は $^{13}\text{C-NMR}$ 中の、25.5 p p m (シス結合)、32.8 p p m (トランス結合)の面積比で求めた。

[0089] [ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体の合成]

ランタノイドーアルミニウム架橋型錯体の合成は、Organometallics 1995, 14, 1107-1109記載の方法に準じて行った。原料等は以下のものを用いた。以下、本実施例におけるランタノイドーアルミニウム架橋型錯体の化学式は上記文献記載の方法に従い、 $\text{Ln}[(\mu - \text{R}_2)\text{Al}(\text{R}_2)_3]$ と記載する。

窒素：市販（日化精工社製）の脱水カラム（ゼオライト）、脱酸素カラム（還元金属）に通したものを使用した。

溶媒：テトラヒドロフラン、*n*-ヘキサン

使用する溶媒は、あらかじめベンゾフェノンケチル存在下で、24時間以上還流し、カールフィッシャー水分計にて水分量が1 ppm未満になったことを確認し、使用した。

ランタノイド金属塩：

三塩化ネオジウム：市販の無水塩化物（アルドリッチ社製）を使用した。

三塩化ガドリニウム：市販の無水塩化物（アルドリッチ社製）を使用した。

三塩化イットリウム：市販の無水塩化物（アルドリッチ社製）を使用した。

ジメチルアミドリチウム：市販のジメチルアミドリチウム（アルドリッチ社製、5%ヘキサン分散液）を、窒素下にろ過、乾燥後、所定量を秤量し、使用した。

トリメチルアルミニウム：市販のトリメチルアルミニウム（関東化学社製、1 Mヘキサン溶液）を使用した。

[0090]（合成例1）

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

合成は窒素ボックス内で行なった。アルドリッチ社製：無水三塩化ネオジウム4 gを200 mLシュレンク管に入れ、テトラヒドロフラン25 mLを加え、室温にて一晩攪拌し、目的物 $\text{Nd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ 7.45 gのテトラヒドロフラン分散液を得た。

[0091] $\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{LiCl}_3$ の合成

合成は窒素ボックス内で行なった。ジメチルアミドリチウム2.6 gをテトラヒドロフラン50 mLに溶解させた。このジメチルアミドリチウムのテトラヒドロフラン溶液を、上記の $\text{Nd}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ テトラヒドロフラン分散液中に窒素ボックス内で反応液が室温以上に上がらないように注意しながら2時間かけて、ゆっくりと滴下した。反応後、室温で一晩攪拌し、その後、溶媒のテトラヒドロフランを減圧下留去し、目的物6 gを得た。

[0092] $\text{Nd}[(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ の合成

合成は窒素ボックス内で行なった。 $\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{LiCl}_3$ に*n*-ヘキ

サン 23 mL を加え分散液とした。トリメチルアルミニウムの 1 M ヘキサン溶液 125 mL を反応液が室温以上に上がらないように注意しながら 2 時間かけて、ゆっくりと滴下した。反応後、室温で一晩攪拌し、その後、溶媒の *n*-ヘキサンと未反応のトリメチルアルミニウム、その他副生物を減圧下、乾固するまで留去した。

反応物に *n*-ヘキサン 15~30 mL を加え、分散させた。この分散液をガラスフィルターでろ過し、不溶分を濾別した。ろ過後の液を減圧下、*n*-ヘキサンを除いて乾固させて、粗成生物 7.5 g を得た。この粗生成物に *n*-ヘキサンを 2~5 mL 加え、-50~60℃で洗浄後、*n*-ヘキサンを除去した。この操作を 4 回繰り返し、5 回目に、-50~60℃で再結晶を行い、*n*-ヘキサンを除去後、減圧下で乾燥して、針状晶 3.8 g を得た。

¹H-NMR から文献記載と同じ 10.56 ppm のメチル基の位置を確認し、目的物が 97% の純度で合成できていることを確認した。

[0093] (合成例 2)

Gd(t h f)₃Cl₃ の合成

合成は窒素ボックス内で行なった。アルドリッチ社製：無水三塩化ガドリニウム 4 g を 200 mL シュレンク管に入れ、テトラヒドロフラン 25 mL を加え、室温にて一晩攪拌し、目的物 Gd(t h f)₃Cl₃ 7.45 g のテトラヒドロフラン分散液を得た。

[0094] Gd(NMe₂)₃・LiCl₃ の合成

合成は窒素ボックス内で行なった。ジメチルアミドリチウム 2.6 g をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解させた。このジメチルアミドリチウムのテトラヒドロフラン溶液を、上記の Gd(t h f)₃Cl₃ テトラヒドロフラン分散液中に窒素ボックス内で反応液が室温以上に上がらないように注意しながら 2 時間かけて、ゆっくりと滴下した。反応後、室温で一晩攪拌し、その後、溶媒のテトラヒドロフランを減圧下留去し、目的物 6 g を得た。

[0095] Gd[(μ-Me₂)AlMe₂]₃ の合成

合成は窒素ボックス内で行なった。Gd(NMe₂)₃・LiCl₃ に *n*-ヘキ

サン 23 mL を加え分散液とした。トリメチルアルミニウムの 1 M ヘキサン溶液 125 mL を反応液が室温以上に上がらないように注意しながら 2 時間かけて、ゆっくりと滴下した。反応後、室温で一晩攪拌し、その後、溶媒の *n*-ヘキサンと未反応のトリメチルアルミニウム、その他副生物を減圧下、乾固するまで留去した。

反応物に *n*-ヘキサン 15~30 mL を加え、分散させた。この分散液をガラスフィルターでろ過し、不溶分を濾別した。ろ過後の液を減圧下、*n*-ヘキサンを除いて乾固させて、粗成生物 7.5 g を得た。この粗生成物に *n*-ヘキサンを 2~5 mL 加え、-50~60℃で洗浄後、*n*-ヘキサンを除去した。この操作を 4 回繰り返し、5 回目に、-50~60℃で再結晶を行い、*n*-ヘキサンを除去後、減圧下で乾燥して、目的物 3.8 g を得た。

[0096] (合成例 3)

Y(thf)₃Cl₃ の合成

合成は窒素ボックス内で行なった。アルドリッチ社製：無水三塩化イットリウム 4 g を 200 mL シュレンク管に入れ、テトラヒドロフラン 25 mL を加え、室温にて一晩攪拌し、目的物 Nd(thf)₃Cl₃ 7.45 g のテトラヒドロフラン分散液を得た。

[0097] Y(NMe₂)₃·LiCl₃ の合成

合成は窒素ボックス内で行なった。ジメチルアミドリチウム 2.6 g をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解させた。このジメチルアミドリチウムのテトラヒドロフラン溶液を、上記の Nd(thf)₃Cl₃ テトラヒドロフラン分散液中に窒素ボックス内で反応液が室温以上に上がらないように注意しながら 2 時間かけて、ゆっくりと滴下した。反応後、室温で一晩攪拌し、その後、溶媒のテトラヒドロフランを減圧下留去し、目的物 6 g を得た。

[0098] Y[(μ-Me₂)AlMe₂]₃ の合成

合成は窒素ボックス内で行なった。Y(NMe₂)₃·LiCl₃ に *n*-ヘキサン 23 mL を加え分散液とした。トリメチルアルミニウムの 1 M ヘキサン溶液 125 mL を反応液が室温以上に上がらないように注意しながら 2 時間か

けて、ゆっくりと滴下した。反応後、室温で一晩攪拌し、その後、溶媒の *n*-ヘキサンと未反応のトリメチルアルミニウム、その他副生物を減圧下乾固するまで留去した。

反応物に *n*-ヘキサン 15～30 mL を加え、分散させた。この分散液をガラスフィルターでろ過し、不溶分を濾別した。ろ過後の液を減圧下、*n*-ヘキサンを除いて乾固させて、粗成生物 7.5 g を得た。この粗生成物に *n*-ヘキサンを 2～5 mL 加え、 $-50\sim 60^{\circ}\text{C}$ で洗浄後、*n*-ヘキサンを除去した。この操作を 4 回繰り返し、5 回目に、 $-50\sim 60^{\circ}\text{C}$ で再結晶を行い、*n*-ヘキサンを除去後、減圧下で乾燥して、目的物 3.8 g を得た。

[0099] (比較合成例 1)

$\text{Nd}(\text{Vers})_3$ の合成

$\text{Nd}(\text{Vers})_3$ の合成は水系で行うため、原料のシクロヘキサンは特に精製等は行わずに用いた。バーサチック酸 ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$ 、 $\text{Mw}=172.3$) 2.9 g を 1000 mL ビーカー内でシクロヘキサン (和光純薬特級) 300 mL に溶解させた。水酸化ナトリウム 0.6 g を水 200 mL に溶解させ、上記バーサチック酸のシクロヘキサン溶液に加え、2 時間攪拌した。白色固体が析出し、水層に溶解し、水層が白色に変化した。続いて $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 g を水 50 mL に溶解させ、上記ビーカーに加え、2 時間攪拌した。

水層が透明になり、有機層が紫色に変化したところで、内溶液を 1000 mL 分液ロートに移した。水層を分離後、さらに水 100 mL で 2 回洗浄し、内溶液にシクロヘキサン 300 mL を加え、1000 mL ナスフラスコに移した。ナスフラスコにディーンスタークトラップとジムロートを取り付け、オイルバス中で攪拌しながら、還流を開始した。ディーンスタークトラップに析出した水を除きながら、バス内が透明になり、水分量が 100 ppm を切るまで還流を行なった。フラスコ内の溶液を 100 mL まで濃縮し、耐圧ボトル若しくはシュレンク管に移した後、系内を脱気し窒素置換した。Cu-PAN 法で Nd の滴定を行い、濃度を 0.17 mol/L に決定した。

[0100] (比較合成例2)

窒素雰囲気下、ペンタメチルシクロペンタジエン（アルドリッチ社製）（0.8 g、6.2 mmol）の脱水n-ヘキサン溶液20 mLに15% n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液（2.8 mL、6.2 mmol）をゆっくりと滴下した。得られた沈殿物をろ過し、白色沈殿物0.88 gを得た。この白色沈殿物を脱水テトラヒドロフランに溶解し、無水塩化ガドリニウム（アルドリッチ社製）（0.79 g、3 mmol）の脱水テトラヒドロフラン溶液中にゆっくりと滴下した。反応液からテトラヒドロフランを留去し、脱水トルエン40 mLを加え、 $[(C_5Me_5)_2GdCl_2Li(thf)_2]$ （1.95 g、3 mmol）のトルエン溶液を得た。得られた $[(C_5Me_5)_2GdCl_2Li(thf)_2]$ のトルエン溶液40 mLに、 $K[N(SiMe_3)_2]$ （0.60 g、3 mmol）（アルドリッチ社製）のトルエン溶液15 mLをゆっくりと滴下し、得られた溶液を室温で16時間攪拌した。

攪拌後、溶液からトルエンを減圧留去して、得られた残渣にヘキサン60 mLを加え、3時間攪拌した。フィルターでろ過して、沈殿物を除去した。得られたろ液からヘキサンを減圧留去し、 $[(C_5Me_5)_2GdN(SiMe_3)_2]$ （1.10 g、収率62%）を黄色固体として得た。

[0101] (比較合成例3)

$[(C_5Me_5)_2GdCl_2Li(thf)_2]$ の代わりに $[(C_5Me_4H)_2GdCl_2Li(thf)_2]$ を用いたこと以外は、比較合成例2と同様にして、 $[(C_5Me_4H)_2GdN(SiMe_3)_2]$ を黄緑色固体として得た（収率65%）。

[0102] (比較合成例4)

窒素雰囲気下、 $GdCl_3$ （0.84 g、3.17 mmol）のテトラヒドロフラン溶液10 mLに、 $Na(C_5H_5)$ （3.17 mmol）のテトラヒドロフラン溶液1.59 mLをゆっくりと滴下し、得られた溶液を室温で1時間攪拌した。攪拌後の溶液に、 $KN(SiMe_3)_2$ （1.26 g、6.34 mmol）のテトラヒドロフラン溶液15 mLを加え、室温で14時間攪拌し

た。

溶液からテトラヒドロフランを減圧留去して得られた残渣に、ヘキサン 60 mL を加えた。得られた溶液をフィルターでろ過して、沈殿物を除去した。ろ液からヘキサンを減圧留去して、 $[(C_5H_5)Gd[N(SiMe_3)_2]_2](thf)$ (1.14 g, 収率 52%) を白色固体として得た。

[0103] (比較合成例 5)

原料として $GdCl_3$ の代わりに $NdCl_3$ を用いたこと以外は、比較合成例 5 と同様に、 $[(C_5H_5)Nd[N(SiMe_3)_2]_2](thf)$ を青色固体として (収率 45%) 得た。

[0104] (比較合成例 6)

($(i-PrC_5H_4)_2GdN(SiMe_3)_2$ の合成)

窒素：市販の脱水カラム (ゼオライト)、脱酸素カラム (還元金属) に通したものを使用した。

溶媒：テトラヒドロフラン、*n*-ヘキサン、トルエン

使用する溶媒は、あらかじめベンゾフェノンケチル存在下で、24 時間以上還流し、カールフィッシャー水分計にて水分量が 1 ppm 未満になったことを確認し、使用した。

合成例 2 の $Gd(thf)_3Cl_3$ の合成と同様の方法で $Gd(thf)_3Cl_3$ 1.91 g のテトラヒドロフラン分散液を得た。この分散液を窒素ボックス中で攪拌しながら、 $i-PrC_5H_4Na$ (アルドリッチ社製) 1.1 g のテトラヒドロフラン溶液 40 mL を、室温以上の温度にならないようにゆっくりと滴下した。滴下終了後、反応液を室温で 16 時間以上攪拌した。次いで、テトラヒドロフランを減圧下留去し、脱水トルエン 30 mL を加えた。ここへ $K[N(SiMe_3)_2]$ (アルドリッチ社製) 0.72 g のトルエン溶液 20 mL を室温以上の温度にならないようにゆっくりと滴下した。滴下後室温で 16 時間攪拌した。その後、トルエンを減圧留去し、代わりにヘキサン 100 mL を加え、沈殿物をフィルターでろ過し、ヘキサンを減圧留去したところ、黄色液体である $(i-PrC_5H_4)_2GdN(SiMe_3)_2$ 1.6 g を得

た。

[0105] [重合触媒組成物の調製]

触媒組成物の調製操作は全て窒素ボックス内で行なった。溶媒及び器具類は以下のものを用いた。

溶媒：シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、トルエンは、市販の脱水溶媒（関東化学社製：脱水シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、和光純薬社製：超脱水トルエン）を、あらかじめ活性化したアルミナカラムに通し、水分量を 1 p p m 未満にしたものを使用した。

器具類：使用した器具類（サンプル瓶、注射器、注射針、ステンレス製打ち込み管）はあらかじめ乾燥機にて 100℃で 24 時間乾燥させたものを使用した。

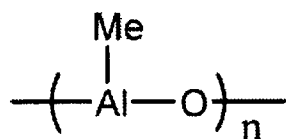
[0106] アルミニウムオキシ化合物、アルキルアルミニウム化合物、及びボラン系化合物、ボレート系化合物は以下のものを使用した。

[アルミニウムオキシ化合物]

東ソーファインケム社製：TMAO-210

化学式

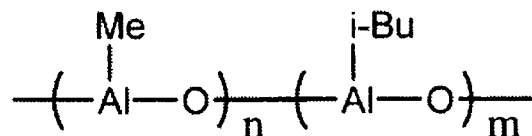
[0107] [化22]



[0108] 東ソーファインケム社製：MMAO-3A

化学式

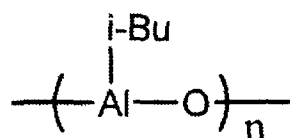
[0109] [化23]



[0110] 東ソーファインケム社製：PBAO

化学式

[0111] [化24]



[0112] [アルキルアルミニウム化合物]

関東化学社製、ジイソブチルアルミニウムハイドライド

[0113] [ボラン系化合物]

アルドリッチ社製、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン

化学式



[0114] [ボレート系化合物]

東ソーファインケム社製、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）

ボレート

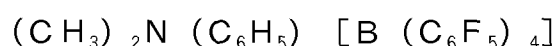
化学式



東ソーファインケム社製、N，N－ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタ

フルオロフェニル）ボレート

化学式



[0115] ハロゲン化金属化合物は以下のものを使用した。

東ソーファインケム社製、ジエチルアルミニウムクロライド

化学式 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$

東ソーファインケム社製、ジメチルアルミニウムクロライド

化学式 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$

東ソーファインケム社製、エチルアルミニウムセスキクロライド

化学式 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$

[0116] (実施例 1 ～ 15)

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量（表 1 参照）をサン

プル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。メチルアルミノキサン（東ソーファインケム社製、TMAO-210、2.4 M、トルエン溶液）所定量（表 1 参照）を加え、15 分攪拌した。その後、ジイソブチルアルミニウムハイドライド（関東化学、1.0 M、ヘキサン溶液）9 mL を加え、5 分間攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド（東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液）所定量（表 1 参照）を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 1 を得た。

[0117]（実施例 16）

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量（表 2 参照）をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。メチルアルミノキサン（東ソーファインケム社製、MMAO-3A、2.4 M、トルエン溶液）所定量（表 2 参照）を加え、15 分攪拌した。その後、アルキルアルミニウムとしてトリイソブチルアルミニウム（関東化学、1.0 M、ヘキサン溶液）所定量（表 2、アルキルアルミニウムの項参照）を加え、15 分間攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド（東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液）所定量（表 2 参照）を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 2 を得た。

[0118]（実施例 17）

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量（表 2 参照）をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。メチルアルミノキサン（東ソーファインケム社製、MMAO-3A、2.4 M、トルエン溶液）所定量（表 2 参照）を加え、15 分攪拌した。その後、アルキルアルミニウムとしてトリエチルアルミニウム（関東化学、1.0 M、ヘキサン溶液）所定量（表 2、アルキルアルミニウムの項参照）を加え、20 分間攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド（東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液）所定量（表 2 参照）を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 3 を得た。

[0119]（実施例 18）

合成例1で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量(表2参照)をサンプル瓶中でシクロヘキサン20mLに溶解させた。メチルアルミノキサン(東ソーファインケム社製、 $\text{MMAO}-3\text{A}$ 、2.4M、トルエン溶液)所定量(表2参照)を加え、15分攪拌した。その後、アルキルアルミニウムとしてトリヘキシルアルミニウム(東ソーファインケム社製、 TNHAL 、1.0M、シクロヘキサン溶液)所定量(表2、アルキルアルミニウムの項参照)を加え、15分間攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド(東ソーファインケム社製、1M、ヘキサン溶液)所定量(表2参照)を加え、15分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物4を得た。

[0120] (実施例19～21)

合成例1で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量(表3参照)をサンプル瓶中でシクロヘキサン20mLに溶解させた。メチルアルミノキサン(東ソーファインケム社製、 $\text{MMAO}-3\text{A}$ 、2.4M、トルエン溶液)所定量(表3参照)を加え、15分攪拌した。その後、ジイソブチルアルミニウムアルミニウムハイドライド(東ソーファインケム社製、 TNHAL 、1.0M、シクロヘキサン溶液)所定量(表3参照)を加え、15分間攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド(東ソーファインケム社製、1M、ヘキサン溶液)所定量(表3参照)を加え、15分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物5を得た。

[0121] (実施例22～23)

合成例1で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量(表4参照)をサンプル瓶中でシクロヘキサン20mLに溶解させた。メチルアルミノキサン(東ソーファインケム社製、 PBAO 、2.4M、シクロヘキサン溶液)所定量(表4参照)を加え、15分攪拌した。その後、ジイソブチルアルミニウムハイドライド(関東化学、1.0M、ヘキサン溶液)所定量(表4参照)を加え、5分間攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド(東ソーファインケム社製、1M、ヘキサン溶液)所定量(表4参照)を加え、1

5分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物6を得た。

[0122] (実施例24)

合成例1で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量(表5参照) 40mgをサンプル瓶中でシクロヘキサン20mLに溶解させた。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(化学式) $\text{B}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (アルドリッチ社製)を所定量(表5参照)加え、15分攪拌した。その後、ジイソブチルアルミニウムハイドライド(関東化学、1.0M、ヘキサン溶液)所定量(表5参照)を加え、5分間攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド(東ソーファインケム社製、1M、ヘキサン溶液)所定量(表5参照)を加え、15分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物7を得た。

[0123] (実施例25)

合成例1で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量(表5参照)をサンプル瓶中でシクロヘキサン20mLに溶解させた。トリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(化学式) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (東ソーファインケム社製)を所定量(表5参照)加え、15分攪拌した。その後、ジイソブチルアルミニウムハイドライド(関東化学、1.0M、ヘキサン溶液)所定量(表5参照)を加え、5分間攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド(東ソーファインケム社製)所定量(表5参照)を加え、15分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物8を得た。

[0124] (実施例26)

合成例1で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量(表5参照)をサンプル瓶中でトルエン20mLに溶解させた。トリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(化学式) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (東ソーファインケム社製)を所定量(表5参照)加え、15分攪拌した。その後、ジイソブチルアルミニウムハイドライド(関東化学、1.0M、ヘキサン溶

液) 所定量 (表 5 参照) を加え、5 分間攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド (東ソーファインケム社製) 所定量 (表 5 参照) を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 9 を得た。

[0125] (実施例 27)

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量 (表 5 参照) をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。N, N-ジメチルアニリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (化学式) $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (東ソーファインケム社製) を所定量 (表 5 参照) 加え、15 分攪拌した。その後、ジイソブチルアルミニウムハイドライド (関東化学、1.0 M、ヘキサン溶液) 所定量 (表 5 参照) を加え、5 分間攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド (東ソーファインケム社製、M、ヘキサン溶液) 所定量 (表 5 参照) を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 10 を得た。

[0126] (実施例 28)

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量 (表 6 参照) をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。メチルアルミノキサン (東ソーファインケム社製、TMAO-210、2.4 M、シクロヘキサン溶液) 所定量 (表 6 参照) を加え、15 分攪拌した。その後、ジイソブチルアルミニウムハイドライド (関東化学、1.0 M、ヘキサン溶液) 所定量 (表 6 参照) を加え、5 分間攪拌した。その後、ジメチルアルミニウムクロライド (東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液) 所定量 (表 6 参照) を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 11 を得た。

[0127] (実施例 29)

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量 (表 6 参照) をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。メチルアルミノキサン (東ソーファインケム社製、TMAO-210、2.4 M、シクロヘキサン溶

液) 所定量 (表 6 参照) を加え、15 分攪拌した。その後、ジイソブチルアルミニウムハイドライド (関東化学、1.0 M、ヘキサン溶液) 所定量 (表 6 参照) を加え、5 分間攪拌した。その後、エチルアルミニウムセスキクロライド (東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液) 所定量 (表 6 参照) を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 12 を得た。

[0128] (実施例 30)

$\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ の代わりに合成例 2 で得られた $\text{Gd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量 (表 7 参照) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法により触媒組成物 13 を得た。

[0129] (実施例 31)

$\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ の代わりに合成例 3 で得られた $\text{Y}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量 (表 7 参照) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法により触媒組成物 14 を得た。

[0130] (実施例 32 ~ 40)

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量 (表 8 参照) をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。メチルアルミノキサン (東ソーファインケム社製、 $\text{TMAO}-210$ 、2.4 M、トルエン溶液) 所定量 (表 8 参照) を加え、15 分攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド (東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液) 所定量 (表 8 参照) を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 15 を得た。

[0131] (実施例 41 ~ 43)

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量 (表 9 参照) をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。メチルアルミノキサン (東ソーファインケム社製、 $\text{MMAO}-3A$ 、2.4 M、シクロヘキサン溶液) 所定量 (表 9 参照) を加え、15 分攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド (東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液) 所定量 (

表 9 参照) を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 16 を得た。

[0132] (実施例 44 ~ 45)

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量 (表 10 参照) をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。メチルアルミノキサン (東ソーファインケム社製、PBAO、2.4 M、シクロヘキサン溶液) 所定量 (表 10 参照) を加え、15 分攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド (東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液) 所定量 (表 10 参照) を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 17 を得た。

[0133] (実施例 46)

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量 (表 11 参照) 40 mg をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン (化学式) $\text{B}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (アルドリッチ社製) を所定量 (表 11 参照) 加え、15 分攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド (東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液) 所定量 (表 11 参照) を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 18 を得た。

[0134] (実施例 47)

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量 (表 11 参照) 40 mg をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。トリチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (化学式) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (東ソーファインケム社製) を所定量 (表 11 参照) 加え、15 分攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド (東ソーファインケム社製) 所定量 (表 11 参照) を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 19 を得た。

[0135] (実施例 48)

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量 (表 11 参照) をサ

ンプル瓶中でトルエン 20 mL に溶解させた。トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（化学式） $(C_6H_5)_3C [B(C_6F_5)_4]$ （東ソーファインケム社製）を所定量（表 1 1 参照）に加え、15 分攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド（東ソーファインケム社製）所定量（表 1 1 参照）を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 20 を得た。

[0136]（実施例 49）

合成例 1 で得られた $Nd[(\mu - Me_2)AlMe_2]_3$ 所定量（表 1 1 参照）をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。N, N-ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（化学式） $(C_6H_5)_2N(C_6H_5)[B(C_6F_5)_4]$ （東ソーファインケム社製）を所定量（表 1 1 参照）に加え、15 分攪拌した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド（東ソーファインケム社製、M、ヘキサン溶液）所定量（表 1 1 参照）を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 21 を得た。

[0137]（実施例 50）

合成例 1 で得られた $Nd[(\mu - Me_2)AlMe_2]_3$ 所定量（表 1 2 参照）をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。メチルアルミノキサン（東ソーファインケム社製、TMAO-210、2.4 M、シクロヘキサン溶液）所定量（表 1 2 参照）を加え、15 分攪拌した。その後、ジメチルアルミニウムクロライド（東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液）所定量（表 1 2 参照）を加え、15 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 22 を得た。

[0138]（実施例 51）

合成例 1 で得られた $Nd[(\mu - Me_2)AlMe_2]_3$ 所定量（表 1 2 参照）をサンプル瓶中でシクロヘキサン 20 mL に溶解させた。メチルアルミノキサン（東ソーファインケム社製、TMAO-210、2.4 M、シクロヘキサン溶液）所定量（表 1 2 参照）を加え、15 分攪拌した。その後、エチルアル

ミニウムセスキクロライド（東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液）所定量（表 1 2 参照）を加え、1 5 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、触媒組成物 2 3 を得た。

[0139]（実施例 5 2）

$\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ の代わりに合成例 2 で得られた $\text{Gd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量（表 1 3 参照）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法により触媒組成物 2 3 を得た。

[0140]（実施例 5 3）

$\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ の代わりに合成例 3 で得られた $\text{Y}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量（表 1 3 参照）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法により触媒組成物 2 4 を得た。

[0141]（比較例 1）

あらかじめ窒素置換した耐圧ボトル中に、シクロヘキサン 1 0 m L、ブタジエン 1 m L を入れ、比較合成例 1 で得られた $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ のシクロヘキサン溶液を所定量（表 1 4 参照）加え、混合した。ここに、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを所定量（表 1 4 参照）加え、5 分間攪拌して反応させた。さらに、ジエチルアルミニウムクロライドを所定量（表 1 4 参照）加え、2 0 分間反応させて比較触媒組成物 1 を得た。

[0142]（比較例 2）

合成例 1 で得られた $\text{Nd}[(\mu - \text{Me}_2)\text{AlMe}_2]_3$ 所定量（表 1 4 参照）をサンプル瓶中でシクロヘキサン 2 0 m L に溶解させた。その後、ジエチルアルミニウムクロライド（東ソーファインケム社製、1 M、ヘキサン溶液）所定量（表 1 4 参照）を加え、1 5 分攪拌後、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、比較触媒組成物 2 を得た。

[0143]（比較例 3 ～ 5）

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、耐圧サンプル管に、比較合成例 6 で得られた $[(i - \text{PrC}_5\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2]$ 所定量（表 1 5 参照）、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（化学式）（

$C_6H_5)_3C [B(C_6F_5)_4]$ (東ソーファインケム社製) 所定量 (表 1 5 参照) ジイソブチルアルミニウムハイドライド所定量 (表 1 5 参照) を仕込み、トルエン 1 0 m L で溶解させステンレス製打ち込み管に移すことにより、比較触媒組成物 3 を得た。

[0144] (比較例 6)

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、耐圧サンプル管に、比較合成例 6 で得られた $[(i-PrC_5H_4)_2GdN(SiMe_3)_2]$ 所定量 (表 1 6 参照)、MMAO-3A (東ソー・ファインケム社製、トルエン溶媒) 所定量 (表 1 6 参照) を仕込み、トルエン 5 m L で溶解させステンレス製打ち込み管に移すことにより、比較触媒組成物 4 を得た。

[0145] (比較例 7)

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、サンプル瓶中で、比較合成例 2 で得られた $[(C_5Me_5)_2GdN(SiMe_3)_2]$ を所定量 (表 1 7 参照) 仕込み、トルエン 6 m L で溶解させた。次いで、MMAO-3A (東ソー・ファインケム社製、トルエン溶媒) を、所定量 (表 1 7 参照) 添加し、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、比較触媒組成物 5 を得た。

[0146] (比較例 8)

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、サンプル瓶中で、比較合成例 2 で得られた $[(C_5Me_5)_2GdN(SiMe_3)_2]$ を所定量 (表 1 7 参照) 仕込み、トルエン 6 m L で溶解させた。

次いで、トリイソブチルアルミニウム所定量 (表 1 7 参照)、N, N-ジメチルアニリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (化学式) $(CH_3)_2N(C_6H_5)[B(C_6F_5)_4]$ (東ソーファインケム社製) を所定量 (表 1 7 参照) 添加し、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、比較触媒組成物 6 を得た。

[0147] (比較例 9 ~ 1 0)

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、サンプル瓶中で、比較合成例 3 で得られた $[(C_5Me_4H)_2GdN(SiMe_3)_2]$ を所定量 (表 1 8 参照) 仕

込み、トルエン 6 mL で溶解させた。次いで、MMAO-3A（東ソー・ファインケム社製、トルエン溶媒）を、所定量（表 18 参照）添加し、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、比較触媒組成物 7 を得た。

[0148]（比較例 11）

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、サンプル瓶中で、比較合成例 3 で得られた $[(C_5Me_4H)_2GdN(SiMe_3)_2]$ を所定量（表 19 参照）仕込み、トルエン 6 mL で溶解させた。次いで、N,N-ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（化学式） $(CH_3)_2N(C_6H_5)[B(C_6F_5)_4]$ （東ソーファインケム社製）を所定量（表 19 参照）添加し、さらにトリイソブチルアルミニウム（東ソーファインケム社製）を所定量（表 19 参照）添加し、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、比較触媒組成物 8 を得た。

[0149]（比較例 12～13）

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、サンプル瓶中で、比較合成例 4 で得られた $[(C_5H_5)Gd[N(SiMe_3)_2]_2]$ を所定量（表 20 参照）仕込み、トルエン 6 mL で溶解させた。次いで、N,N-ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（化学式） $(CH_3)_2N(C_6H_5)[B(C_6F_5)_4]$ （東ソーファインケム社製）を所定量（表 20 参照）添加し、さらにトリイソブチルアルミニウム（東ソーファインケム社製）を所定量（表 20 参照）添加し、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、比較触媒組成物 9 を得た。

[0150]（比較例 14）

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、サンプル瓶中で、比較合成例 5 で得られた $[(C_5H_5)Nd[N(SiMe_3)_2]_2]$ を所定量（表 21 参照）仕込み、トルエン 6 mL で溶解させた。次いで、 $(CH_3)_2N(C_6H_5)[B(C_6F_5)_4]$ （東ソー・ファインケム社製、トルエン溶媒）を、所定量（表 21 参照）添加し、ステンレス製打ち込み管に移すことにより、比較触媒組成物 10 を得た。

[0151] (実施例 1 ～ 5 3)

ステンレス製 1.5 L オートクレーブに、全量が 750 g になるように、重合溶媒 (表 1 ～ 1 3 参照) と 33% ブタジエンシクロヘキサン溶液を入れ、所定のブタジエン濃度に調製した。

モノマー溶液をオイルバス中で攪拌しながら、リアクタ内温を所定の温度に調整した。そこにステンレス打ち込み管を用いて、上記で得られた触媒組成物を窒素にてリアクタ内に圧送した。所定時間重合後、エタノールを加え重合を停止した。ポリマー溶液を抜き出した後、1 N 塩酸水溶液で 3 回洗浄し、メタノールにて再沈し、ジブチルヒドロキシルエン (BHT) を 0.1% 加え真空下 50℃ で乾燥させた。実験条件及び実験結果を表 1 ～ 1 3 に示す。

[0152] (比較例 1 ～ 1 4)

ステンレス製 1.5 L オートクレーブに、全量が 750 g になるように、重合溶媒 (表 1 4 ～ 2 1 参照) と 33% ブタジエンシクロヘキサン溶液を入れ、所定のブタジエン濃度に調製した。

モノマー溶液をオイルバス中で攪拌しながら、リアクタ内温を所定の温度に調整した。そこにステンレス打ち込み管を用いて、上記で得られた比較触媒組成物を窒素にてリアクタ内に圧送した。所定時間重合後、エタノールを加え重合を停止した。ポリマー溶液を抜き出した後、1 N 塩酸水溶液で 3 回洗浄し、メタノールにて再沈し、BHT を 0.1% 加え真空下 50℃ で乾燥させた。実験条件及び実験結果を表 1 4 ～ 2 1 に示す。

[0153]

[表1]

No.	触媒調合条件			重合条件			結果			ミクロ構造 (%)					
	触媒組成物	触媒量		重合溶媒	ブタジエン濃度	重合温度		重合時間	転化率	分子量		1,4シス結合	1,4トランス結合	1,2ビニル結合	
		$\text{Nd}[(\text{u-Me})_2\text{AlMe}_2]_3/\text{HfDfLatid}$	TMAO-210			wt%	開始温度			最大温度	数平均分子量				重量平均分子量
		mmol			°C	°C	min	%	X10000	X10000	Mn/Mw	cis	trans	vinyl	
実施例1	触媒組成物1	0.21	42	0.88	0.42	シクロヘキサン	10	5.4	22	60	98	3.1	99	0.7	0.3
実施例2	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	シクロヘキサン	10	10	32	60	99	36	99.2	0.4	0.4
実施例3	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	n-ヘキサン	10	10	28	60	98	29	99.1	0.6	0.3
実施例4	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	シクロヘキサン	10	10	26	60	100	30	99.1	0.5	0.4
実施例5	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	シクロヘキサン	10	10	31	60	97	89	99.1	0.4	0.4
実施例6	触媒組成物1	0.21	42	0.88	0.42	トルエン	10	5	19	60	98	17	99.1	0.5	0.4
実施例7	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	シクロヘキサン	10	10	33	60	98	42	99.3	0.3	0.4
実施例8	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	シクロヘキサン	2.5	7	7	60	73	25	99.4	0.3	0.4
実施例9	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.22	シクロヘキサン	2.5	40	40	7	90	10	98.2	1.3	0.5
実施例10	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.33	シクロヘキサン	2.5	20	20	120	92	13	99.1	0.5	0.4
実施例11	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.28	シクロヘキサン	2.5	20	20	60	85	15	99.1	0.4	0.4
実施例12	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.24	シクロヘキサン	2.5	20	20	180	96	14	99.0	0.6	0.4
実施例13	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.24	シクロヘキサン	2.5	20	20	120	96	14	98.9	0.6	0.5
実施例14	触媒組成物1	0.11	21	0.44	0.39	シクロヘキサン	2.5	20	20	240	90	10	99.1	0.5	0.4
実施例15	触媒組成物1	0.11	10	0.44	0.22	シクロヘキサン	2.5	20	20	20	79	11	99.0	0.6	0.4

[表2]

No.	触媒調合条件	触媒量				重合条件				結果							
		触媒組成物	MMAO -3A	アルキルアルミニウム ニウムクロライド	ジエチルアルミニウム ニウムクロライド	重合溶媒	ブタジエン濃度	重合温度		重合時間	転化率	分子量					
								開始温度	最大温度			数平均分子量	重量平均分子量	分子分布	1,4-スチレン結合	1,2-スチレン結合	
			mmol			wt%	°C	°C	min	%	X10000	X10000	Mn/Mw	cis	trans	vinyl	
実施例16	触媒組成物2	0.11	21	0.44	0.22	シクロヘキサン	2.5	20	20	60	99	73	162	2.2	99.0	0.6	0.4
実施例17	触媒組成物3	0.11	21	1.76	0.22	シクロヘキサン	2.5	20	20	60	98	75	167	2.2	98.9	0.7	0.4
実施例18	触媒組成物4	0.11	21	1.76	0.22	シクロヘキサン	2.5	20	20	60	98	68	170	2.5	98.9	0.8	0.3

[表3]

No.	触媒調合条件					重合条件		結果			分子重量(万)					ミクロ構造(%)	
	触媒組成物	触媒量 Nd[(μ-Me) ₃ AlMe ₂] ₃	MMAO — 3A	ジイソブチル アルミニウム ハイドライド mmol	ジエチルアルミ ニウムクロライド	重合溶媒	ブタジエ ン濃度 wt%	重合温度		重合時間 min	転化率 %	数平均分子重量 X10000	重量平均分子重量 X10000	分子重量分布 M _w /M _w	1,4-ス 結合 cis	1,4-ス 結合 trans	1,2-ビ ニ ル結合 vinyl
								開始温度 ℃	最大温度 ℃								
実施例19	触媒組成物5	0.11	21	0.44	0.22	シクロヘキサン	10	10	24	30	99	28	63	2.3	98.9	0.8	0.3
実施例20	触媒組成物5	0.06	10	0.22	0.12	シクロヘキサン	10	10	18	60	98	31	72	2.3	99.2	0.6	0.2
実施例21	触媒組成物5	0.11	10	0.44	0.22	シクロヘキサン	10	10	22	30	99	29	61	2.1	99.1	0.7	0.2

[表4]

No.	触媒調合条件				重合条件				結果									
	触媒組成物	触媒量		PBAO	ジイソブチルアルミニウム ニウム ハイドライド mmol	ジエチルアルミニウム ニウム ハイドライド	重合溶媒	ブタジエン濃度 wt%	重合温度		重合時間	転化率	分子量(万)		ミクロ構造(%)			
		$\text{Nd}[(\mu\text{-Me})_2\text{Al}(\text{Me}_2\text{Si})_2]_2$	$\text{Nd}[(\mu\text{-Me})_2\text{Al}(\text{Me}_2\text{Si})_2]_2$						開始温度 ℃	最大温度 ℃			数平均分子量	重量平均分子量	分子分布	1,4シス結合	1,4トランス結合	1,2-ビニル結合
実施例22	触媒組成物6	0.11	21	0.44	0.22		シクロヘキサン	2.5	20	20	60	99	22	65	3	98.8	98.8	0.3
実施例23	触媒組成物6	0.11	21	0.44	0.2		シクロヘキサン	2.5	20	20	60	99	25	67	2.7	98.8	98.8	0.4

[表5]

No.	触媒調合条件			重合条件			結果										
	触媒組成物	触媒量		重合溶媒	ブタジエン濃度	重合温度		重合時間	転化率	分子量(万)			ミクロ構造(%)				
		ボランor ポレート	ジイソブチル アルミニウム ハライド			開始温度	最大温度			数平均分子量	重量平均分子量	分布	1,4シス 結合	1,4トランス 結合	1,2ビニル 結合		
			mmol		wt%	°C	°C	min	%	X10000	Mn/Mw	cis	trans	vinyl			
実施例24	触媒組成物7	0.11	0.11	0.44	0.22	シクロヘキサン	2.5	20	20	60	98	21	55	2.6	98.9	1.0	0.1
実施例25	触媒組成物8	0.11	0.11	0.44	0.22	シクロヘキサン	2.5	20	20	60	99	23	67	2.9	99.0	0.8	0.2
実施例26	触媒組成物9	0.11	0.11	0.44	0.22	シクロヘキサン	2.5	20	20	60	96	31	82	2.6	98.7	1.1	0.2
実施例27	触媒組成物10	0.11	0.11	0.44	0.22	シクロヘキサン	2.5	20	20	60	92	24	69	2.9	98.8	0.9	0.3

[表6]

No.	触媒調合条件		触媒量		重合溶媒		重合条件		結果		分子量		シクロ構造 (%)			
	触媒組成物	TMAlO — 210 mmol	ジソノボ アルミナ — 210 mmol	ハロゲン化金属	重合溶媒	ブタジエ ン濃度	重合温度		重合時間	転化率 %	数平均分子 量 X10000	重量平均分子 量 X10000	分子分量 布	1,4シス 結合	1,4ラン ス結合	2,1 vinyl
							開始温度 ℃	最大温度 ℃								
実施例28	触媒組成物11	0.11	0.11	0.44	0.22	シクロヘキサン	2.5	20	20	60	99	28	2.2	99.0	0.7	0.3
実施例29	触媒組成物12	0.11	0.11	0.44	0.15	シクロヘキサン	2.5	20	20	60	99	31	66	99.1	0.6	0.3

[表7]

No.	触媒調合条件				重合条件				結果								
	触媒組成物	触媒量			重合溶媒	ブタジエン濃度	重合温度		重合時間	転化率	分子量(万)			ミクロ構造(%)			
		Gall(μ-Me) 2)AlMe ₂ 3 またはY(μ-Me) 2)AlMe ₂ 3	TMAO-2 10	2)AlMe ₂ 3			開始温度	最大温度			数平均分子量	重量平均分子量	分子重量分布				
実施例30	触媒組成物13	0.11	0.11	0.44	シクロヘキサン	wt%	2.5	20	3	95	56	127	2.3	98.9	cis	trans	vinyl
実施例31	触媒組成物14	0.11	0.11	0.44	シクロヘキサン	wt%	2.5	20	5	72	72	194	2.7	98.2	cis	trans	vinyl

[表8]

No.	触媒調合条件				触媒条件		結果		分子量 (万)				ミクロ構造 (%)		
	触媒組成物	触媒量		重合溶媒	ブタジエン濃度 wt%	重合温度		重合時間 h	転化率 %	数平均分子量 X10000	重量平均分子量 X10000	分子量分布 Mw/Mn	1,4シス結合 cis	1,4トランス結合 trans	1,2ビニル結合 vinyl
		$\text{Nd}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]_3$	ジェチルアルミニウムクロライド			開始温度 °C	最大温度 °C								
実施例32	触媒組成物15	0.42	84	トルエン	10	40	51.7	2	95.8	80	189	2.4	98.8	0.5	0.7
実施例33	触媒組成物15	0.42	84	シクロヘキサン	10	40	57.7	1.5	93.0	66	180	2.7	98.9	0.3	0.8
実施例34	触媒組成物15	0.42	84	オクタン	10	40	57.2	1	94.5	67	153	2.3	98.8	0.5	0.8
実施例35	触媒組成物15	0.21	42	シクロヘキサン	2.5	40	40	2	99.2	89	241	2.71	99.0	0.4	0.6
実施例36	触媒組成物15	0.21	42	シクロヘキサン	2.5	60	60	1	90.3	41	98	2.41	98.1	1.1	0.8
実施例37	触媒組成物15	0.21	42	シクロヘキサン	2.5	40	40	1	90.3	72	151	2.1	98.6	0.9	0.6
実施例38	触媒組成物15	0.21	42	シクロヘキサン	2.5	40	40	24	61.1	49	187	3.84	98.6	0.4	1.0
実施例39	触媒組成物15	0.21	5.3	シクロヘキサン	2.5	40	40	8	94.8	60	156	2.6	98.8	0.6	0.6
実施例40	触媒組成物15	0.21	5.3	シクロヘキサン	2.5	40	40	2.5	99.3	54	179	3.32	98.4	1.1	0.5

[表9]

No.	触媒調合条件				重合条件		結果				ミクロ構造 (%)					
	触媒組成物	触媒量		ジエチルアルミニウムクロライド	重合溶媒	ブタジエン濃度	重合温度		重合時間	転化率	分子量(万)		1,4シス結合	1,4トランス結合	1,2ビニル結合	
		Nd(μ -Me) ₂ (AlMe ₂) ₃	MMAO-3A				開始温度	最大温度			数平均分子量	重量平均分子量				
																mmol
実施例41	触媒組成物16	0.42	84	0.84	シクロヘキサン	10	40	55	2	98.0	72	155	2.2	98.9	0.3	0.8
実施例42	触媒組成物16	0.42	84	0.84	シクロヘキサン	10	40	57	2	97.6	75	165	2.2	98.9	0.4	0.7
実施例43	触媒組成物16	0.42	84	0.84	シクロヘキサン	10	40	61	1	90.2	68	158	2.3	98.7	0.5	0.8

[表10]

No.	触媒調合条件					重合条件			結果			分子重(万)				ミクロ構造(%)			
	触媒組成物	触媒量		PBAO mmol	ジエチルアルミニウムクロライド	重合溶媒	ブタジエン濃度 wt%	重合温度		重合時間	転化率 %	数平均分子重 X10000	重量平均分子重 X10000	分子重分布 Mn/Mw	1,4シス結合 cis	1,4トランス結合 trans	1,2ビニル結合 vinyl		
		Nd((u-Me) ₂ AlMe ₂) ₃						開始温度 °C	最大温度 °C										
実施例44	触媒組成物17	0.42	84	84	0.84	シクロヘキサン	10	40	56	2	96.5	80	192	2.2	98.8	0.4	0.8		
実施例45	触媒組成物17	0.42	84	84	0.84	シクロヘキサン	10	40	60	2	97.0	75	173	2.3	98.8	0.4	0.8		

[表11]

No.	触媒調合条件			触媒量		重合条件		結果		分子量(万)			ミクロ構造(%)		
	触媒組成物	ボランor ボレート	ジエチルア ルミニウムタ ロライド	重合溶媒	ブタジエン濃 度	重合温度		重合時間	転化率	数平均分子 量	重量平均分子 量	分子量分布	1,4シス 結合	1,4トラン ス結合	1,2ビニ ル結合
		mmol	wt%			開始温度 ℃	最大温度 ℃								
実施例46	触媒組成物18	0.21	0.21	シクロヘキサン	2.5	40	40	3	90.0	38	165	4.3	98.7	0.3	1.0
実施例47	触媒組成物19	0.42	0.42	シクロヘキサン	10	40	55	2	99.0	45	178	3.9	98.5	0.3	1.2
実施例48	触媒組成物20	0.21	0.21	シクロヘキサン	2.5	40	40	2	78.4	31	124	4.0	98.7	0.2	1.1
実施例49	触媒組成物21	0.21	0.21	シクロヘキサン	2.5	40	40	3	99.0	75	173	2.3	98.8	0.3	0.9

[表12]

No.	触媒調合条件				重合条件			結果		分子重量 (万)				ミクロ構造 (%)		
	触媒組成物	触媒量 Nd[(μ-Me) ₂ /AlMe ₂] ₃	TMAO -210 mmol	ハロゲン化 金属	重合溶媒	ブタジエン濃 度 wt %	開始温度 °C	最大温度 °C	重合時間 h	転化率 %	数平均分子 重量 X10000	重量平均分子 重量 X10000	分子量分布 Mn/Mw	1,4シス 結合 cis	1,4トラン ス結合 trans	1,2ビニ ル結合 vinyl
実施例50	触媒組成物22	0.21	42	0.42	シクロヘキサン	2.5	40	40	2	90.0	72	195	2.7	98.9	0.4	0.7
実施例51	触媒組成物23	0.21	42	0.28	シクロヘキサン	2.5	40	40	2	99.0	83	197	2.4	99.0	0.5	0.5

[表13]

No.	触媒調合条件				重合条件		結果									
	触媒組成物	触媒量		重合溶媒	ブタジエン濃度	重合温度		重合時間	転化率	数平均分子重量	重量平均分子重量	分子量分布	マイクロ構造 (%)			
		Ga[(μ-Me) ₃ AlMe ₂] ₃ またはY[(μ-Me) ₃ AlMe ₂] ₃	TMAO-210			開始温度	最大温度						1,4シス結合	1,4トランス結合	1,2ビニル結合	
																ジエチルアルミニウムクロライド
実施例52	触媒組成物24	0.21	42	0.42	シクロヘキサン	2.5	40	40	6	90.0	53	195	3.7	98.9	0.3	0.6
実施例53	触媒組成物25	0.21	42	0.42	シクロヘキサン	2.5	40	40	12	76.2	72	215	2.9	97.4	0.5	2.1

[表14]

No.	触媒調合条件		触媒量		重合条件		結果		マイクロ構造 (%)		
	触媒組成物	Nd	水素化ジエチルソフタルルニウムルニウム	ジェチルアルミニウムルニウム	重合溶媒	触媒濃度	重合開始温度	重合時間	転化率	数平均分子重量	分子平均分子重量
比較例1	比較触媒組成物1	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例2	比較触媒組成物2	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例3	比較触媒組成物3	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例4	比較触媒組成物4	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例5	比較触媒組成物5	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例6	比較触媒組成物6	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例7	比較触媒組成物7	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例8	比較触媒組成物8	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例9	比較触媒組成物9	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例10	比較触媒組成物10	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例11	比較触媒組成物11	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例12	比較触媒組成物12	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例13	比較触媒組成物13	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例14	比較触媒組成物14	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例15	比較触媒組成物15	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例16	比較触媒組成物16	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例17	比較触媒組成物17	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例18	比較触媒組成物18	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例19	比較触媒組成物19	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例20	比較触媒組成物20	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例21	比較触媒組成物21	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例22	比較触媒組成物22	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例23	比較触媒組成物23	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例24	比較触媒組成物24	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例25	比較触媒組成物25	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例26	比較触媒組成物26	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例27	比較触媒組成物27	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例28	比較触媒組成物28	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例29	比較触媒組成物29	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例30	比較触媒組成物30	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例31	比較触媒組成物31	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例32	比較触媒組成物32	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例33	比較触媒組成物33	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例34	比較触媒組成物34	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例35	比較触媒組成物35	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	Mn/Mw
比較例36	比較触媒組成物36	2.7	5.4	5.4	シクロヘキサン	2.5	40	1	96	20	153
比較例37	比較触媒組成物37	0.63	5.25	1.89	シクロヘキサン	10	0	2	83	X10000	M

[表16]

No.	触媒調合条件				重合条件			結果			
	触媒組成物	触媒量 [(t-BuC5H4) 2GdN(SiMe3)2] mmol	MMAO -3A	重合溶媒	ブタジエン濃 度 wt%	重合開始温 度 ℃	重合時間 h	転化率 %	分子量(万)		ミクロ構造(%) 1,4シス結合
									数平均分子 量	重平均分子 量	
比較例6	比較触媒組成物4	0.74	70.4	トルエン	20	25	3	58	27.7	77.6	94

[表17]

No.	触媒調査条件		重合条件				結果				マイクロ構造 (%)			
	触媒組成物	触媒量 [(C5Me4) H ₂ O 2gN (SiH Me ₃ /2) mmol	重合溶媒	ブタジエン濃 度	重合開始 温度	重合時間	分子量 (万)		転化率	数平均分子 量	重量平均 分子量	分子平均 分子量	分子重分布	1, 4-シス結合
			wt %	°C	h	%	X10000	Mn/Mw	cis					
比較例7	比較触媒組成物5	0.74	70.4	トルエン	10	40	1	99	24	75	3.1	94.3		
比較例8	比較触媒組成物6	0.74	0.74	トルエン	10	40	1.5	99	24	68	3	93.2		

[表18]

No.	触媒調合条件	重合条件			結果							
		触媒量 [(C5Me4) H)2Ga(N(Si Me3)2) mmol]	MMAO — 3A	重合溶媒	ブタジエン濃 度 wt%	重合開始温 度 ℃	重合時間 h	転化率 %	分子平均分子 量 X10000	重量平均分子 量 X10000	分子重量分 布 Mw/Mw	マイクロ構造 (%) 1, 4シス結合 cis
比較例9	比較触媒組成物7	0.74	70.4	トルエン	20	25	1.5	99	53.5	112	2.1	98.6
比較例10	比較触媒組成物7	0.74	70.4	トルエン	20	40	1	99	24	65	2.7	93.8

[表21]

No.	触媒調合条件			重合条件			結果					ミクロ構造 (%)	
	触媒組成物	触媒量 [(C5Me4) H24N(Si- Me3)2] mmol	(CH3)2N (C6H5) [B(C6F5) mmol]	トリイソプロ ピルアルミニ ウム	重合溶媒	ブタジエン濃 度 wt %	重合開始 温度 ℃	重合時間 h	転化率 %	数平均分子 量 X10000	重量平均 分子量 X10000		
比較例14	比較触媒組成物10	0.74	0.74	7.04	トルエン	20	25	3	76	36	68	1.9	95

産業上の利用可能性

[0154] 本発明の触媒を用いることにより、シスコンテンツ98%以上の高いシスコンテンツを有する共役ポリジエンを効率的に得ることができる。シスコン

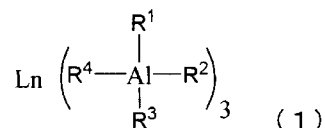
テンツの高いジエン系重合体は、タイヤ等の用途に好適に用いられる。

請求の範囲

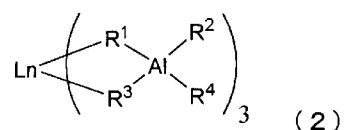
[請求項1] 下記（a）及び（b）成分を含む共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物。

（a）下記式（1）又は（2）

[化1]



[化2]



（式中、L_nはランタノイド元素、Sc、Yからなる群から選択されるいずれか1種を示し、R¹～R⁴は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アルキルシリル基、アルキルオキシ基、ジアルキルアミド基からなる群から選択されるいずれか1種を示す。）

で表される構造を含むランタノイドーアルミニウム架橋型錯体

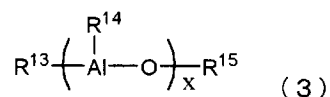
（b）式H_nAlR¹⁰_{3-n}で表されるアルキルアルミニウム化合物

（式中、R¹⁰は、同一でも異なってもよく、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数1～8のアルケニル基を示し、nは0～3の整数を示す。）

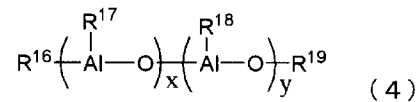
[請求項2] （c）ハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物からなる群から選択される1種以上の化合物を更に含む、請求項1記載の共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物。

[請求項3] （d）下記式（3）又は式（4）

[化3]



[化4]



(式中、 $R^{13} \sim R^{19}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。 x 、 y は1～10000の整数を示す。)

で表されるアルミニウムオキシ化合物、及び／又は、ボラン系化合物、ボレート系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物を更に含む、請求項1又は2記載の共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物。

[請求項4] 前記アルキルアルミニウム化合物が式 $H_n Al R^{20}_{3-n}$ (式中、 R^{20} は炭素数1～8のアルキル基を示し、 n は0～3の整数を示す。)

で表される化合物を含む、請求項1～3のいずれか1項記載の共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物。

[請求項5] 前記アルキルアルミニウム化合物がジイソブチルアルミニウムハイドライド又はトリイソブチルアルミニウムを含む、請求項1～3のいずれか1項記載の重合触媒組成物

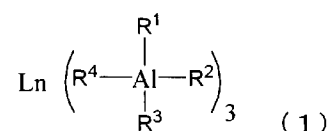
[請求項6] 前記ハロゲン化金属化合物がハロゲン化アルミニウム化合物を含む、請求項2～5のいずれか1項記載の重合触媒組成物

[請求項7] 前記アルミニウムオキシ化合物がメチルアルミノキサンを含む、請求項3～6のいずれか1項記載の重合触媒組成物

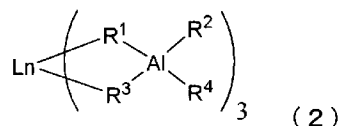
[請求項8] 下記(a)、(c)及び(d)成分を含む共役ジエン系モノマーの重合触媒組成物。

(a) 下記式(1)又は(2)

[化5]



[化6]



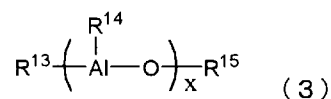
(式中、 Ln はランタノイド元素、Sc、Yからなる群から選択されるいずれか1種を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アルキルシリル基、アルキルオキシ基、ジアルキルアミド基からなる群から選択されるいずれか1種を示す。)

で表される構造を含むランタノイドーアルミニウム架橋型錯体

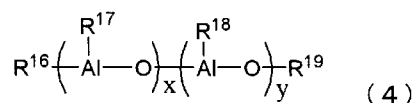
(c) ハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シリル化合物からなる群から選択される1種以上の化合物

(d) 下記式(3)又は式(4)

[化7]



[化8]



(式中、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{19}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。 x 、 y は1～10000の整数を示す。)

で表されるアルミニウムオキシ化合物、及び／又は、ボラン系化合物、ボレート系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物。

[請求項9] 前記ハロゲン化金属化合物がハロゲン化アルミニウム化合物を含む、請求項8記載の重合触媒組成物

[請求項10] 前記アルミニウムオキシ化合物がメチルアルミノキサンを含む、請求項8又は9記載の重合触媒組成物

[請求項11] シス1, 4結合含量が98%以上のポリジエン化合物を製造する方法であって、

請求項1～10のいずれか1項記載の重合触媒組成物を用いて共役ジエン系モノマーを重合する工程を含む製造方法。

[請求項12] ポリジエン化合物の製造方法であって、

請求項1～10のいずれか1項記載の重合触媒組成物を用いて共役ジエン系モノマーを重合後、得られた重合体をカルボニル基、イミド基、エポキシ基を含有するいずれかの化合物と反応させる工程を含む製造方法。

[請求項13] 請求項1～10のいずれか1項記載の触媒組成物を用いて製造されたポリジエン化合物であって、

NMR法で測定したシス1, 4結合含量が98%以上であり、トランス1, 4結合含量と1, 2ビニル結合含量の比が18:1～1:1の範囲にあり、重量平均分子量(Mw)が250000～2500000の範囲にあり、かつ、数平均分子量(Mn)/重量平均分子量(Mw) = 1.4～3.5である、ポリジエン化合物。

[請求項14] 請求項1～10のいずれか1項記載の触媒組成物を用いて製造された変性ポリジエン化合物であって、

NMR法で測定したシス1, 4結合含量が98%以上であり、トランス1, 4結合含量と1, 2ビニル結合含量の比が18:1～1:1の範囲にあり、重量平均分子量(Mw)が250000～2500000の範囲にあり、かつ、数平均分子量(Mn)/重量平均分子量(Mw) = 1.4～3.5であり、さらに、ポリマー末端への官能基化率が40～100%である、変性ポリジエン化合物。