



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 13 243 T2** 2004.09.16

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 957 115 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 13 243.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 303 740.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **13.05.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.11.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **03.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.09.2004**

(51) Int Cl.7: **C08F 36/04**  
**C08F 4/54**

(30) Unionspriorität:  
**14671598      13.05.1998      JP**

(73) Patentinhaber:  
**JSR Corp., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:  
**Sone, Takuo, Chuo-ku, Tokyo, JP; Nonaka, Katsutoshi, Chuo-ku, Tokyo, JP; Takashima, Akio, Chuo-ku, Tokyo, JP; Hattori, Iwakazu, Chuo-ku, Tokyo, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Polymeren von konjugierten Dienen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

## 1. GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines konjugierten Dien-Polymers unter Verwendung eines neuartigen Katalysators einer Verbindung eines Seltenerdmetallelements und betrifft spezieller ein Verfahren zum Herstellen eines konjugierten Dien-Polymers mit hervorragendem Verschleißwiderstand und mechanischen Eigenschaften und verringertem Kaltfließen, indem eine konjugierte Dien-Verbindung mit einem neuartigen Katalysator einer Verbindung eines Seltenerdmetallelements polymerisiert und das resultierende Polymer unmittelbar nach der Polymerisation mit mindestens einer Verbindung umgesetzt wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer halogenierten metallorganischen Verbindung, einer halogenierten Metallverbindung, einer metallorganischen Verbindung, einer Hetero-kumulenverbindung, einer dreigliedrigen Heteroverbindung, einer halogenierten Isocyano-Verbindung, einer Carbonsäuren, einem Säurehalogenid, einer Ester-Verbindung, einer Carbonsäureester-Verbindung und einem Säureanhydrid als ein regelndes Reagens.

## 2. BESCHREIBUNG DES VERWANDTEN GEBIETS

[0002] Da die konjugierten Dien-Polymere eine technisch sehr bedeutende Rolle spielen, gab es bisher zahlreiche Vorschläge für einen Polymerisationskatalysator einer konjugierten Dien-Verbindung in der Herstellung des konjugierten Dien-Polymers. Insbesondere sind viele Polymerisationskatalysatoren untersucht worden, die einen hohen Gehalt an cis-1,4-Bindung liefern, die für die Schaffung konjugierter Dien-Polymere mit hohem Leistungsvermögen hinsichtlich der thermischen und mechanischen Eigenschaften entwickelt wurden. Beispielsweise gibt es gut bekannte Katalysatorsysteme, die als eine wichtige Komponente eine Verbindung eines Übergangsmetalls enthalten, wie beispielsweise Nickel, Cobalt, Titan und dergleichen. Unter ihnen haben einige Katalysatoren eine technische und umfangreiche Anwendung als Polymerisationskatalysator für Butadien, Isopren und dergleichen gefunden (siehe End. Ing. Chem., 48, 784(1956) und JP-B-37-8198).

[0003] Andererseits ist ein Katalysatorsystem untersucht und entwickelt worden, das eine Seltenerdmetallverbindung aufweist und eine metallorganische Verbindung eines Elementes der Gruppe I bis III, um einen noch höheren Gehalt an cis-1,4-Bindung und eine hervorragende Polymerisationsaktivität zu erzielen, wobei auch Untersuchungen über eine hoch stereospezifische Polymerisation unter Verwendung derselben ausgeführt wurden.

[0004] In der JP-B-47-14729 wurde ein Katalysatorsystem offenbart, das eine Seltenerdmetallverbindung aufweist, wie beispielsweise Ceroctanoat oder dergleichen, ein Alkylaluminiumhydrid, wie beispielsweise Isobutylaluminiumhydrid oder dergleichen, Trialkylaluminium und ein Aluminiumhalogenid, wie beispielsweise Ethylaluminiumdichlorid oder dergleichen. Insbesondere gibt es eine Beschreibung, dass die Katalysatoraktivität durch Alterung des Katalysatorsystems in Gegenwart von Butadien erhöht wird.

[0005] In den JP-B-62-1404, JP-B-63-64444 und JP-B-1-16244 wird eine Methode vorgeschlagen mit der die Katalysatoraktivität erhöht wird, indem die Löslichkeit einer Verbindung eines Seltenerdmetallelements in einem Polymerisationslösemittel erhöht wird. Außerdem wird in der JP-B-4-2601 offenbart, dass ein Katalysatorsystem, das eine Verbindung eines Seltenerdmetalls aufweist, Trialkylaluminium oder Aluminiumhydrid und ein organisches Halogen-Derivat, eine höhere Wirksamkeit in der Polymerisation von 1,3-Butadien im Vergleich zu dem konventionellen Katalysator zeigt.

[0006] Allerdings kommt es bei den unter Verwendung der konventionellen Katalysatorsysteme erhaltenen Polymeren, in die die Seltenerdmetallverbindung einbezogen ist zu einer breiteren Molmassenverteilung wobei der Verschleißwiderstand und die Rückprallelastizität nicht in zufriedenstellendem Maße verbessert sind.

[0007] In den JP-A-6-211916, JP-A-6-306113 und JP-A-8-73515 wird berichtet, dass bei Verwendung eines aus einer Neodym-Verbindung und Methylaluminiumoxan bestehenden zweikomponentigen Katalysatorsystem eine hohe Polymerisationsaktivität gezeigt wird und ein konjugiertes Dien-Polymer mit schmaler Molmassenverteilung erhalten wird. Allerdings ist bei dieser Polymerisationsmethode die Verwendung einer größeren Menge von Methylaluminiumoxan im Vergleich zu dem konventionellen Katalysatorsystem unter Verwendung der Organoaluminium-Verbindung erforderlich, um die ausreichende Polymerisationsaktivität zu erzielen und ein Polymer zu erhalten, das über eine schmale Molmassenverteilung verfügt und somit eine größere Menge an Metall entfernt werden muss, das im Polymer zurückgehalten wird. Darüber hinaus ist ein derartiges zweikomponentiges Katalysatorsystem im Vergleich zu der üblichen Organoaluminium-Verbindung kostspielig, und auch das Kaltfließen wird groß, so dass es zu einem Problem hinsichtlich der Lagerbeständigkeit kommt und damit zu einem Problem bei der praktischen Verwendung.

[0008] Um diese Probleme zu lösen, berichten die JP-A-10-35633 und JP-A-10-306113, dass das Kaltfließen

durch Modifizieren des konjugierten Dien-Polymers, das in Gegenwart des Katalysatorsystems unter Verwendung von Methylaluminoxan mit einer dreigliedrigen Heteroverbindung polymerisiert wird – einer halogenierten Metallverbindung, einem Metallcarbonat oder dergleichen – geregelt werden kann. Im letzteren Fall ist die Katalysatormenge jedoch zu hoch, um ein Polymer mit einer schmalen Molmassenverteilung zu erhalten, und die verwendete Menge an Aluminoxan kann nicht bis zu einem praktisch durchführbaren Wert herabgesetzt werden. Außerdem wird auch eine größere Menge an Aluminium organischer Verbindung verwendet, so dass es zu einem Problem bei der Entfernung des restlichen Metalls aus dem Polymer kommt.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Von Seiten der Erfinder wurden zahlreiche Untersuchungen ausgeführt und herausgefunden, dass bei Verwendung eines Katalysatorsystems, das eine Verbindung eines Seltenerdmetalls aufweist, Aluminoxan und eine aluminiumorganische Verbindung sowie ein Reaktionsprodukt eines Metallhalogenids und einer Lewis-Base, die Katalysatoraktivität ausreichend hoch selbst bei einer geringen Menge von verwendetem Aluminoxan ist und ein konjugiertes Dien-Polymer mit einer schmalen Molmassenverteilung erhalten wird und auch das in dem Polymer zurückbleibende Metall herabgesetzt werden kann sowie ferner das Kaltfließen durch Umsetzen mit einer speziellen Verbindung (nachfolgend bezeichnet als regelndes Reagens) nach der Polymerisation kontrolliert werden kann und das resultierende Polymer über verbesserte mechanische Eigenschaften, Verarbeitbarkeit und Verschleißwiderstand verfügt, wodurch es im Ergebnis zu der vorliegenden Erfindung gekommen ist. Nach einem ersten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen eines konjugierten Dien-Polymers gewährt, wobei das Verfahren das Polymerisieren konjugierter Dien-Verbindung(en) mit einem Katalysator umfasst, weitgehend bestehend aus den folgenden Komponenten (a) bis (d):

Komponente (a): eine Verbindung, enthaltend ein Seltenerdmetallelement mit der Ordnungszahl 57 bis 71 im Periodensystem der Elemente oder eine Verbindung, die durch Umsetzen der Verbindung mit Lewis-Base erhalten wird;

Komponente (b): ein Aluminoxan;

Komponente (c): eine aluminiumorganische Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1):



(worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 10 oder einem Wasserstoffatom sind und  $\text{R}^3$  eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 10 unter der Voraussetzung ist, dass  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden von  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  ist); sowie Komponente (d): ein Reaktionsprodukt eines Metallhalogenids und einer Lewis-Base in einem Verhältnis von 0,01 bis 30 Mol Lewis-Base zu 1 Mol des Metallhalogenids,

worin das Molverhältnis von Komponente (a) zu Komponente (b) im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 500 liegt, und das Molverhältnis von Komponente (a) zu Komponente (c) im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 700 liegt und das Molverhältnis von Komponente (a) zu Komponente (d) im Bereich von 1 : 0,1 bis 1 bis 1 : 30 liegt.

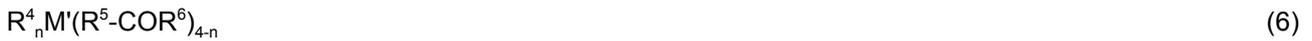
[0010] In der Erfindung werden bevorzugt Metallhalogenide der Gruppe 1, Gruppe 2 und/oder Gruppe 7 als das Metallhalogenid verwendet, das die Komponente (d) stellt, und es werden Phosphorsäureester, eine Diketon-Verbindung, Carbonsäure und/oder Alkohol als Lewis-Base verwendet.

[0011] In dem Polymer, das durch Polymerisieren der konjugierten Dien-Verbindung mit dem im Wesentlichen aus den Komponenten (a) bis (d) bestehenden Katalysator erhalten wird, beträgt der Gehalt an cis-1,4-Bindung bevorzugt nicht weniger als 90% und das Verhältnis ( $M_w/M_n$ ) der massegemittelten relativen Molekülmasse ( $M_w$ ) zur zahlengemittelten relativen Molekülmasse ( $M_n$ ), das mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie gemessen wird, nicht mehr als 3,5.

[0012] Nach einem zweiten Aspekt gewährt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines konjugierten Dien-Polymers, welches Verfahren das Umsetzen (nachfolgend bezeichnet als Modifizieren) mit mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den folgenden Komponenten (e) bis (j) nach Beendigung der Polymerisation, wie sie in dem ersten Aspekt der Erfindung beschrieben wird.

[0013] Komponente (e): eine halogenierte metallorganische Verbindung, eine halogenierte Metallverbindung oder eine metallorganische Verbindung, dargestellt durch die allgemeinen Formeln: (2), (3), (4), (5) oder (6):





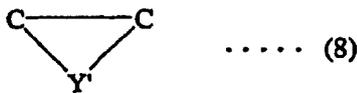
(worin  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 darstellen,  $R^6$  ist eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 und kann eine Carbonyl-Gruppe oder eine Ester-Gruppe in ihrer Seitenkette enthalten,  $M'$  ist ein Zinnatom, ein Siliciumatom, ein Germaniumatom oder ein Phosphoratom,  $X$  ist ein Halogenatom und  $n$  eine ganze Zahl von Null bis 3);

Komponenten (f): eine Hetero-Kumulenverbindung, die in ihrem Molekül eine Bindung der allgemeinen Formel (7) enthält:



(worin  $Y$  ein Kohlenstoffatom, eine Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom ist und  $Z$  ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom ist);

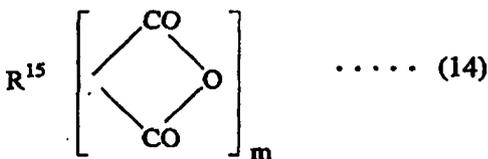
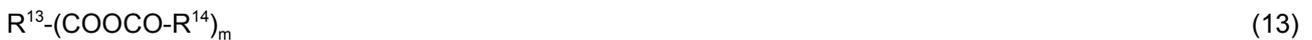
Komponente (g): eine dreigliedrige Heteroverbindung, die in ihrem Molekül eine Bindung der allgemeinen Formel (8) enthält:



(worin  $Y'$  ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom ist);

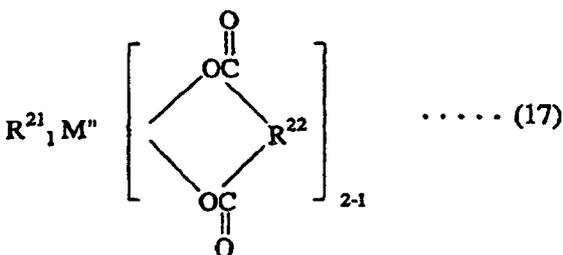
Komponente (h): eine halogenierte Isocyanoverbindung:

Komponente (i): eine Carbonsäure, ein Säurehalogenid, eine Esterverbindung, eine Carbonsäureesterverbindung oder ein Säureanhydrid, dargestellt durch die allgemeinen Formeln (9), (10), (11), (12), (13) oder (14):



(worin  $R^7$  bis  $R^{15}$  gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 50 sind,  $X$  ist ein Halogenatom und  $m$  ist eine ganze Zahl von 1 bis 5);

Komponente (j): ein Metallsalz einer Carbonsäure, dargestellt durch die allgemeinen Formeln (15), (16) oder (17)



worin  $R^{16}$  bis  $R^{22}$  gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl

von 1 bis 20 sind, M" ist ein Zinnatom, ein Silicium-Atom oder ein Germaniumatom und 1 ist eine ganze Zahl von Null bis 3).

[0014] In dem Polymer, das durch Umsetzen mit mindestens einer Verbindung erhalten wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus den Komponenten (e) bis (j), beträgt der Gehalt an cis-1,4-Bindung bevorzugt nicht weniger als 90% und das Verhältnis (Mw/Mn) der massagemittelten relativen Molekülmasse (Mw) zur zahlengemittelten relativen Molekülmasse (Mn), das mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie gemessen wird, nicht mehr als 4.

#### BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0015] Die Komponente (a), die in dem erfindungsgemäßen Katalysator verwendet wird, ist eine Verbindung, die ein Seltenerdmetallelement der Ordnungszahl 57–71 im Periodensystem der Elemente (Seltenerdmetallverbindung) oder ein Reaktionsprodukt enthält, das durch Umsetzen der Verbindung mit einer Lewis-Base erhalten wird. Als das Seltenerdmetallelement werden bevorzugt: Neodym, Praseodym, Cer, Lanthan, Gadolinium und dergleichen oder eine Mischung davon, und mehr bevorzugt ist Neodym.

[0016] Die Verbindung des Seltenerdmetallelements gemäß der Erfindung ist ein Carboxylat, ein Alkoxid, ein  $\beta$ -Diketon-Komplex, ein Phosphat oder ein Phosphit. Unter diesen sind das Carboxylat und Phosphat bevorzugt und das Carboxylat mehr bevorzugt.

[0017] Das Carboxylat des Seltenerdmetallelements wird dargestellt durch die allgemeine Formel (18):



(worin M ein Seltenerdmetallelement der Ordnungszahl 57–71 im Periodensystem der Elemente ist und  $R^{23}$  eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 und bevorzugt eine gesättigte oder ungesättigte Alkyl-Gruppe ist und geradkettig oder verzweigt ist oder ein Ring und eine Carboxyl-Gruppe an einem primären, sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom davon gebunden ist).

[0018] Als die Carbonsäure lassen sich nennen: Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Oleinsäure, Stearinsäure, Benzoesäure, Naphthensäure, Versatinsäure (Warenbezeichnung der Shell Chemical Corporation, eine Carbonsäure, in der die Carboxyl-Gruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom gebunden ist) und dergleichen. Unter ihnen sind 2-Ethylhexansäure, Naphthensäure und Versatinsäure bevorzugt.

[0019] Das Alkoxid des Seltenerdmetallelements hat die allgemeine Formel (19):



(worin M ein Seltenerdmetallelement der Ordnungszahl 57–71 im Periodensystem der Elemente ist). Als ein Beispiel für eine durch  $R^{24}O$  dargestellte Alkoxy-Gruppe lassen sich nennen: 2-Ethylhexylalkoxy-Gruppe, Oleylalkoxy-Gruppe, Stearylalkoxy-Gruppe, Phenoxy-Gruppe, Benzylalkoxy-Gruppe und dergleichen. Unter ihnen sind bevorzugt: 2-Ethylhexylalkoxy-Gruppe und Benzylalkoxy-Gruppe.

[0020] Als der  $\beta$ -Diketon-Komplex eines Seltenerdmetallelements lassen sich nennen: Acetylaceton-Komplex, Benzoylaceton-Komplex, Propionitrilaceton-Komplex, Valerylaceton-Komplex, Ethylacetylaceton-Komplex und dergleichen. Unter ihnen bevorzugt sind der Acetylaceton-Komplex und der Ethylacetylaceton-Komplex.

[0021] Als das Phosphat oder Phosphit des Seltenerdmetallelements lassen sich nennen: Bis(2-ethylhexyl)phosphat, Bis(1-methylheptyl)phosphat, Bis(p-nonylphenyl)phosphat, Bis(polyethylenglykol-p-nonylphenyl)phosphat, (1-Methylheptyl)(2-ethylhexyl)phosphat, (2-Ethylhexyl)(p-nonylphenyl)phosphat, 2-Ethylhexyl-mono-2-ethylhexylphosphonat, 2-Ethylhexyl-mono-p-nonylphenylphosphonat, Bis(2-ethylhexyl)phosphit, Bis(1-methylheptyl)phosphit, Bis(p-nonylphenyl)phosphit, (1-Methylheptyl)(2-ethylhexyl)phosphit, 2(Ethylhexyl)(p-nonylphenyl)phosphit und dergleichen des Seltenerdmetallelements. Unter ihnen besonders bevorzugt sind Bis(2-ethylhexyl)phosphat, Bis(1-methylheptyl)phosphat, 2-Ethylhexyl-mono-2-ethylhexylphosphit und Bis(2-ethylhexyl)phosphit.

[0022] Unter den vorgenannten Verbindungen sind als die Verbindung des Seltenerdmetallelements bevorzugt: Phosphate von Neodym und Carboxylate von Neodym und am meisten bevorzugt Carboxylate von Neodym, wie beispielsweise Neodym-2-ethylhexanoat, Neodymversat und dergleichen.

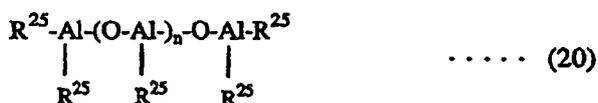
[0023] Eine Lewis-Base wird zum leichteren Solubilisieren der Verbindung des Seltenerdmetallelements oder zur stabilen Aufbewahrung über längere Zeitdauer verwendet. In diesem Fall wird die Lewis-Base mit der Verbindung des Seltenerdmetallelements in einem Molverhältnis von Null bis 30 und vorzugsweise 1 bis 10 Mol pro 1 Mol Seltenerdmetallelement gemischt oder die Lewis-Base und die Verbindung des Seltenerdmetallelements werden als ein Produkt verwendet, das durch vorheriges Umsetzen beider Verbindungen erhalten wird.

[0024] Als Lewis-Base lassen sich nennen: Acetylaceton, Tetrahydrofuran, Pyridin, N,N-Dimethylformamid, Thiophen, Diphenylether, Triethylamin, eine phosphororganische Verbindung und ein einwertiger oder zwei-

wertiger Alkohol.

[0025] Als die Komponente (a) können die vorgenannten Verbindungen der Seltenerdmetallelemente oder Reaktionsprodukte, die durch Umsetzen dieser Verbindungen mit einer Lewis-Base erhalten werden, allein oder in Zumischung mit zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden.

[0026] Die in dem Katalysator der vorliegenden Verbindung verwendete Komponente (b) ist ein Aluminoxan mit der in den folgenden Formeln (20) oder (21) gezeigten chemischen Struktur:



(worin  $\text{R}^{25}$  eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 ist und  $n'$  ist eine ganze Zahl von nicht weniger als 2). Die Komponente (b) kann aber auch ein Verbund von Aluminoxanen sein, wie er dargestellt wurde in: Fine Chemical, 23, (9), 5 (1994), J. Am. Chem. Soc., 115, 4971 (1993) und J. Am. Chem. Soc., 117, 6465 (1995).

[0027] In dem durch die Formeln (I) oder (II) dargestellten Aluminoxan sind in die durch  $\text{R}^{25}$  dargestellte Kohlenwasserstoff-Gruppe einbezogen: eine Methyl-Gruppe, Ethyl-Gruppe, Propyl-Gruppe, n-Butyl-Gruppe, Isobutyl-Gruppe, tert-Butyl-Gruppe, Hexyl-Gruppe, Isohexyl-Gruppe, Octyl-Gruppe, Isooctyl-Gruppe und dergleichen. Unter ihnen sind bevorzugt die Methyl-Gruppe, Ethyl-Gruppe, Isobutyl-Gruppe und tert-Butyl-Gruppe, wobei die Methyl-Gruppe am meisten bevorzugt ist. Ebenfalls ist  $n'$  eine ganze Zahl von nicht weniger als 2 und bevorzugt 4 bis 100.

[0028] Als das Aluminoxan lassen sich nennen: Methylaluminoxan, Ethylaluminoxan, n-Propylaluminoxan, n-Butylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, tert-Butylaluminoxan, Hexylaluminoxan, Isohexylaluminoxan und dergleichen.

[0029] Die Herstellung des Aluminoxans kann mit jeder beliebigen, gut bekannten Methode erfolgen. Beispielsweise kann ein Aluminoxan erzeugt werden, indem ein Trialkylaluminium- oder Dialkylaluminium-monochlorid zu einem organischen Lösemittel zugesetzt werden, wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol oder dergleichen, und anschließend Wasser, Dampf, Dampf enthaltendes Stickstoffgas oder ein Salz zugesetzt und umgesetzt werden, wobei das Salz über Kristallisationswasser verfügt, wie beispielsweise Kupfersulfat-pentahydrat, Aluminiumsulfat-hexadecahydrat oder dergleichen.

[0030] Als die Komponente (b) können die vorgenannten Aluminoxan allein oder in Zumischung verwendet werden.

[0031] Die in dem erfindungsgemäßen Katalysator verwendete Komponente (c) ist eine aluminiumorganische Verbindung, die dargestellt wird durch die allgemeine Formel (1):



(worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 10 oder ein Wasserstoffatom sind und  $\text{R}^3$  ist eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 10 unter der Voraussetzung, dass  $\text{R}^3$  mit  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  gleich oder von diesen verschieden ist), worin beispielsweise einbezogen sind: Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-tert-butylaluminium, Tripentylaluminium, Trihexylaluminium, Tricyclohexylaluminium, Trioctylaluminium, Diethylaluminiumhydrid, Di-n-propylaluminiumhydrid, Di-n-butylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Dihexylaluminiumhydrid, Diisohexylaluminiumhydrid, Diisooctylaluminiumhydrid, Ethylaluminium-dihydrid, n-Propylaluminium-dihydrid, Isobutylaluminium-dihydrid und dergleichen. Unter ihnen bevorzugt sind: Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Diethylaluminiumhydrid und Diisobutylaluminiumhydrid.

[0032] Als die erfindungsgemäße Komponente (c) können die vorgenannten aluminiumorganischen Verbindungen allein oder in Zumischung mit 2 oder mehreren Verbindungen verwendet werden.

[0033] Die in dem erfindungsgemäßen Katalysator verwendete Komponente (d) ist ein Reaktionsprodukt eines Metallhalogenids und einer Lewis-Base.

[0034] Als das Metallhalogenid lassen sich nennen: Berylliumchlorid, Berylliumbromid, Berylliumiodid, Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid, Magnesiumiodid, Calciumchlorid, Calciumbromid, Calciumiodid, Bariumchlorid, Bariumbromid, Bariumiodid, Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkiodid, Cadmiumchlorid, Cadmiumbromid, Cadmiumiodid, Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Quecksilberiodid, Manganchlorid, Manganbromid, Manganiodid, Rheniumchlorid, Rheniumbromid, Rheniumiodid, Kupferchlorid, Kupferbromid, Kupferiodid, Silberchlorid, Silberbromid, Silberiodid, Goldchlorid, Goldbromid, Goldiodid und dergleichen. Unter ihnen sind be-

- vorzugt: Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Bariumchlorid, Manganchlorid, Zinkchlorid und Kupferchlorid, wobei besonders bevorzugt Magnesiumchlorid, Manganchlorid, Zinkchlorid und Kupferchlorid sind.
- [0035] Als die Lewis-Base, die zur Erzeugung des Reaktionsproduktes mit dem Metallhalogenid verwendet wird, sind bevorzugt: eine Phosphor-Verbindung, eine Carbonyl-Verbindung, eine Stickstoff-Verbindung, eine Ether-Verbindung, ein Alkohol und dergleichen.
- [0036] Konkret sind darin einbezogen: Tributylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Triethylphosphin, Tributylphosphin, Triphenylphosphin, Diethylphosphinoethan, Acetylaceton, Benzoylaceton, Propionitrilaceton, Valerylaceton, Ethylacetylaceton, Methylacetoacetat, Ethylacetoacetat, Phenylacetoacetat, Dimethylmalonat, Diethylmalonat, Diphenylmalonat, Essigsäure, Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Oleinsäure, Stearinsäure, Benzoessäure, Naphthensäure, Versatinsäure (Warenzeichen der Shell Chemical Corp., bei dem es sich um eine Carbonsäure mit einer an einem tertiären Kohlenstoff gebundenen Carboxyl-Gruppe handelt), Triethylamin, N,N-Dimethylacetamid, Tetrahydrofuran, Diphenylether, 2-Ethylhexylalkohol, Oleylalkohol, Stearylalkohol, Phenol, Benzylalkohol, 1-Decanol, Laurylalkohol und dergleichen. Unter diesen sind bevorzugt: Tri-2-ethylhexylphosphat, Trikresylphosphat, Acetylaceton, 2-Ethylhexansäure, Versatinsäure, 2-Ethylhexylalkohol, 1-Decanol und Laurylalkohol.
- [0037] Die vorgenannte Lewis-Base wird mit einem Verhältnis von 0,01 bis 30 Mol und bevorzugt 0,5 bis 10 Mol pro 1 Mol Metallhalogenid umgesetzt. Unter Verwendung des Reaktionsproduktes kann die in dem Polymer zurückgehaltene Metallmenge herabgesetzt werden.
- [0038] Die Menge jeder Komponente oder das Verhältnis der Zusammensetzung in dem erfindungsgemäßen Katalysator werden in entsprechend dem Erfordernis wird dem Zweck der Verwendung auf einen vorgegebenen Wert eingestellt.
- [0039] In diesem Zusammenhang wird die Komponente (a) vorzugsweise in einer Menge von 0,00001 bis 1,0 mMol pro 100 g konjugierter Dien-Verbindung verwendet. Sofern die Menge kleiner ist als 0,00001 mMol, wird die Polymerisationsaktivität unerwünscht herabgesetzt, während beim Überschreiten von 1,0 mMol die Katalysatorkonzentration unerwünscht hoch wird und ein Schritt zur Entfernung von Asche erforderlich wird. Bevorzugt wird die Komponente (a) in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 mMol verwendet.
- [0040] Allgemein lässt sich die Menge der verwendeten Komponente (b) darstellen durch ein Molverhältnis von Al zur Komponente (a). Das Molverhältnis der Komponente (a) zur Komponente (b) beträgt 1 : 1 bis 1 : 500, vorzugsweise 1 : 3 bis 1 : 250 und mehr bevorzugt speziell 1 : 5 bis 1 : 200.
- [0041] Darüber hinaus beträgt das Molverhältnis von Komponente (a) zu Komponente (c) 1 : 1 bis 1 : 700, bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 500, und das Molverhältnis von Komponente (a) zu Komponente (d) 1 : 0,1 bis 1 : 30 und bevorzugt 1 : 0,2 bis 1 : 15.
- [0042] Sofern die Menge der Komponente oder das Molverhältnis der Komponenten außerhalb des vorstehend festgelegten Bereiches liegen, wirkt der resultierende Katalysator nicht als ein Katalysator mit hoher Wirksamkeit oder es wird der unerwünschte Schritt zur Entfernung des Katalysatorrückstandes erforderlich. Darüber hinaus kann die Polymerisationsreaktion zur Einstellung der Molmasse des Polymers durch gleichzeitig vorhandenes Wasserstoffgas zusammen mit den vorgenannten Komponenten (a) bis (d) ausgeführt werden.
- [0043] Zusätzlich zu den vorgenannten Komponenten (a) bis (d) kann eine konjugierte Dien-Verbindung und/oder eine nichtkonjugierte Dien-Verbindung in einer Menge von Null bis 1.000 Mol pro 1 Mol der Komponente (a) als eine Katalysatorkomponente nach Erfordernis zugesetzt werden. Für die in der Erzeugung des Katalysators verwendete konjugierte Dien-Verbindung kann von dem gleichen Monomer Gebrauch gemacht werden, wie es bei der Polymerisation verwendet wird, wie beispielsweise 1,3-Butadien, Isopren und dergleichen. Als die nichtkonjugierte Dien-Verbindung lassen sich nennen: Divinylbenzol, Diisopropenylbenzol, Triisopropenylbenzol, 1,4-Vinylhexadien, Ethylidennorbornen und dergleichen. Die konjugierte Dien-Verbindung ist als eine Katalysatorkomponente nicht von Bedeutung, sondern liefert den Vorteil einer weiteren Verbesserung der Katalysatoraktivität, wenn sie gemeinsam mit den Komponenten (a) bis (d) zur Anwendung gelangt.
- [0044] Der Katalysator gemäß der vorliegenden Erfindung wird beispielsweise erzeugt, indem die Komponenten (a) bis (d) aufgelöst in einem Lösemittel oder weiter mit der konjugierten Dien-Verbindung und/oder der nichtkonjugierten Dien-Verbindung nach Erfordernis umgesetzt werden. In diesem Fall ist die Reihenfolge des Zusatzes dieser Komponenten wahlfrei. Vom Standpunkt der Verbesserung der Polymerisationsaktivität und der Verkürzung der Einleitungsdauer der Polymerisation ist es günstig, wenn diese Komponenten zuvor gemischt und umgesetzt und anschließend gealtert werden. Die Alterungstemperatur beträgt 0° bis 100°C und bevorzugt 20° bis 80°C. Sofern die Temperatur niedriger ist als 0°C, wird eine zufriedenstellende Alterung nicht ausgeführt, während bei Überschreiten von 100°C die Katalysatoraktivität gesenkt wird und eine unerwünschte Verbreiterung der Molmassenverteilung bewirkt wird. Die Alterungszeit ist nicht speziell eingeschränkt, beträgt in der Regel jedoch nicht weniger als 0,5 min. Die Alterung kann durch Kontaktieren der Komponenten untereinander der Reihe nach vor der Zugabe zu dem Reaktionskessel für die Polymerisation ausgeführt werden und ist über mehrere Tage stabil.
- [0045] In der Erfindung wird werden die konjugierte Dien-Verbindungen) polymerisiert mit den im Wesentlichen aus den vorgenannten Komponenten (a) bis (d) bestehenden Katalysator.

[0046] Als die konjugierte Dien-Verbindung, die mit dem erfindungsgemäßen Katalysator polymerisierbar ist, lassen sich nennen: 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-Butadien (oder Isopren), 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, Myrcen, Cyclo-1,3-pentadien und dergleichen. Diese konjugierten Dien-Verbindungen können allein oder in Zumischung mit zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden. Darüber hinaus wird ein Copolymer erhalten, wenn eine Mischung dieser Verbindungen zur Anwendung gelangt.

[0047] Die Polymerisation der konjugierten Dien-Verbindung kann gemäß der Erfindung in Abwesenheit eines Lösemittels oder unter Verwendung eines Polymerisationslösemittels ausgeführt werden.

[0048] Das Lösemittel für die Polymerisation ist ein inertes organisches Lösemittel, worin beispielsweise ein gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit einer Kohlenstoffzahl von 4 bis 10, wie beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan oder dergleichen; ein gesättigter alicyclischer Kohlenwasserstoff mit einer Kohlenstoffzahl von 6 bis 20, wie beispielsweise Cyclopentan, Cyclohexan oder dergleichen; ein Monoolefin, wie beispielsweise 1-Buten, 2-Buten oder dergleichen; ein aromatischer Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol oder dergleichen; und ein halogenierter Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff Trichlorethylen, Perchlorethylen, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, Brombenzol, Chlortoluol oder dergleichen.

[0049] Diese Polymerisationslösemittel lassen sich allein oder in Zumischung mit zwei oder mehreren Lösemitteln verwenden.

[0050] Die Polymerisationstemperatur beträgt in der Regel  $-30^{\circ}$  bis  $+200^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt  $0^{\circ}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ . Die Polymerisationsreaktion kann chargenweise oder kontinuierlich ausgeführt werden.

[0051] Um den erfindungsgemäßen Katalysator und das in der Herstellung des Polymers resultierende Polymer zu deaktivieren, ist es notwendig, den Einbau einer Verbindung, die über eine deaktivierende Wirkung verfügt, wie beispielsweise Sauerstoff, Wasser, Kohlendioxid-Gas oder dergleichen, in das Polymerisationssystem soweit wie möglich zu verhindern.

[0052] Nach der vorliegenden Erfindung kann ein konjugiertes Dien-Polymer mit einem hohen Gehalt an cis-1,4-Bindung und einer scharf ausgeprägten Molmassenverteilung aufgrund des speziellen Katalysators erhalten werden, der zur Anwendung gelangt.

[0053] Das konjugierte Dien-Polymer, das unter Verwendung des Katalysators erhalten wird, der weitgehend besteht aus den Komponenten (a) bis (d) vor der Modifikation, hat einen Gehalt an cis-1,4-Bindung von nicht weniger als 90% und bevorzugt nicht weniger als 93% und ein  $M_w$  (massegemittelte relative Molekülmasse)/ $M_n$  (zahlengemittelte relative Molekülmasse)-Verhältnis von nicht mehr als 3,5, vorzugsweise nicht mehr als 3,0 und am meisten bevorzugt nicht mehr als 2,5, das mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie gemessen wird. Sofern der Gehalt an cis-1,4-Bindung in dem konjugierten Dien-Polymer kleiner ist als 90%, sind die mechanischen Eigenschaften und der Verschleißwiderstand ungenügend. Die Einstellung des Gehaltes an cis-1,4-Bindung lässt sich mühelos durch geeignetes Kontrollieren der Polymerisationstemperatur erreichen.

[0054] Wenn das  $M_w/M_n$ -Verhältnis des konjugierten Dien-Polymers 3,5 überschreitet, werden die mechanischen Eigenschaften und der Verschleißwiderstand ungenügend. Die Einstellung des  $M_w/M_n$ -Verhältnisses kann mühelos durch geeignetes Regeln des Molverhältnisses der Komponenten (a) bis (d) vorgenommen werden.

[0055] Darüber hinaus hat das konjugierte Dien-Polymer vorteilhaft einen Gehalt an 1,2-Vinyl-Bindung von nicht mehr als 2,5%. Wenn der Anteil der 1,2-Vinyl-Bindung 2,5% überschreitet, so werden die mechanischen Eigenschaften und der Verschleißwiderstand ungenügend.

[0056] Außerdem ist es für das konjugierte Dien-Polymer vorteilhaft, über eine Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ ) von 10 bis 100 zu verfügen. Wenn die Mooney-Viskosität kleiner ist als 10, so werden die mechanischen Eigenschaften und der Verschleißwiderstand nach der Vulkanisation ungenügend, während bei Überschreiten von 100 die Verarbeitbarkeit beim Kneten ungenügend wird und die mechanischen Eigenschaften abgebaut werden.

[0057] In der Erfindung wird ein konjugiertes Dien-Polymer, das über eine erhöhte Molmasse oder eine verzweigte Polymerkette verfügt, ferner durch Polymerisieren der konjugierten Dien-Verbindungen) mit dem vorgenannten Katalysator erzeugt, der die Verbindung des selben Elements enthält, um ein nicht modifiziertes Polymer zu erzeugen, wonach mindestens eine Verbindung als regelndes Reagens zugesetzt wird, die über eine vorgegebene funktionelle Gruppe verfügt (ausgewählt aus den vorgenannten Komponenten (e) bis (j)), um eine Endgruppe des nicht modifizierten Polymers mit der vorgegebenen funktionellen Gruppe umzusetzen (oder zu modifizieren). Mit Hilfe einer solchen Modifikation werden der Verschleißwiderstand, die mechanischen Eigenschaften und das Kaltfließen des Polymers verbessert.

[0058] Bei der Komponente (e), die mit der aktiven Endgruppe des nicht modifizierten Polymers umgesetzt werden soll, handelt es sich um eine halogenierte metallorganische Verbindung oder um eine halogenierte Metallverbindung, die dargestellt wird durch die Formeln (2), (3) oder (4):



$M'X_4$  (3)

$M'X_3$  (4)

(worin  $R^4$  eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 ist,  $M'$  ist ein Zinnatom, ein Siliciumatom, ein Germaniumatom oder ein Phosphoratom,  $X$  ist ein Halogenatom und  $n$  ist eine ganze Zahl von Null bis 3).

[0059] Wenn  $M'$  in den Formeln (2) bis (4) ein Zinnatom ist, so schließt/schließen die Komponente(n) (e) beispielsweise ein: Triphenylzinnchlorid, Tributylzinnchlorid, Triisopropylzinnchlorid, Trihexylzinnchlorid, Trioctylzinnchlorid, Diphenylzinnchlorid, Dibutylzinnchlorid, Dihexylzinnchlorid, Dioctylzinnchlorid, Phenylzinntrichlorid, Butylzinntrichlorid, Octylzinntrichlorid, Zinntetrachlorid und dergleichen.

[0060] Wenn  $M'$  in den Formeln (2) bis (4) ein Siliciumatom ist, so schließt/schließen die Komponente(n) (e) beispielsweise ein: Triphenylchlorsilan, Trihexylchlorsilan, Trioctylchlorsilan, Tributylchlorsilan, Trimethylchlorsilan, Diphenyldichlorsilan, Dihexyldichlorsilan, Dioctyldichlorsilan, Dibutyldichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Methylchlorsilan, Phenylchlorsilan, Hexyltrichlorsilan, Octyltrichlorsilan, Butyltrichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Siliciumtetrachlorid und dergleichen.

[0061] Wenn  $M'$  in den Formeln (2) bis (4) ein Germaniumatom ist, so schließt/schließen die Komponente(n) (e) beispielsweise ein: Triphenylgermaniumchlorid, Dibutylgermaniumdichlorid, Diphenylgermaniumdichlorid, Butylgermaniumtrichlorid, Germaniumtetrachlorid und dergleichen.

[0062] Wenn  $M'$  in den Formeln (2) bis (4) ein Phosphoratom ist, so schließt/schließen die Komponente(n) (e) beispielsweise ein: Phosphornichlorid und dergleichen.

[0063] Für die Komponente (e) kann eine von einer metallorganischen Verbindung Gebrauch gemacht werden, die eine Ester-Gruppe oder Carbonyl-Gruppe in ihrem Molekül enthält, wie in den folgenden Formeln (5) oder (6) gezeigt ist:

$R^4_n M'(R^5-COOR^6)_{4-n}$  (5)

$R^4_n M'(R^5-COR^6)_{4-n}$  (6)

(worin  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 sind,  $R^6$  ist eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 die eine Ester-Gruppe in ihrer Seitenkette enthalten kann,  $M'$  ist ein Zinnatom, ein Siliciumatom, ein Germaniumatom oder ein Phosphoratom, und  $n$  ist eine ganze Zahl von Null bis 3).

[0064] Für die Komponente (e) lassen sich die vorgenannten Verbindungen durch Vereinigen dieser in einem beliebigen Verhältnis verwenden.

[0065] Die Komponente (f), die mit der aktiven Endgruppe des nicht modifizierten Polymers umgesetzt werden soll, ist eine Hetero-Kumulenverbindung mit einer chemischen Struktur, wie sie in der folgenden Formel (7) gezeigt wird:

$Y=C=Z$  (7)

(worin  $Y$  ein Kohlenstoffatom, ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom ist und  $Z$  ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom ist).

[0066] Das bedeutet, die Komponente (f) ist eine Keten-Verbindung, wenn  $Y$  ein Kohlenstoffatom ist und  $Z$  ein Sauerstoffatom ist, sie ist eine Thioketen-Verbindung, wenn  $Y$  ein Kohlenstoffatom und  $Z$  ein Schwefelatom ist, und sie ist eine Isocyanat-Verbindung, wenn  $Y$  ein Stickstoffatom und  $Z$  ein Sauerstoffatom ist, sie ist eine Thioisocyanat-Verbindung, wenn  $Y$  ein Stickstoffatom und  $Z$  ein Schwefelatom ist, sie ist eine Carbodiimid-Verbindung, wenn sowohl  $Y$  als auch  $Z$  Stickstoffatome sind, und sie ist Kohlendioxid, wenn sowohl  $Y$  als auch  $Z$  Sauerstoffatome sind, sie ist ein Carbonylsulfid, wenn  $Y$  ein Sauerstoffatom und  $Z$  ein Schwefelatom sind, oder sie ist Schwefelkohlenstoff, wenn sowohl  $Y$  als auch  $Z$  Schwefelatome sind.  $Y$  und  $Z$  sind in der Formel (V) jedoch auf diese Kombinationen nicht beschränkt.

[0067] Als die Keten-Verbindung können genannt werden: Ethylketen, Butylketen, Phenylketen, Toluylketen und dergleichen.

[0068] Als die Thioketen-Verbindung können genannt werden: Ethylthioketen, Butylthioketen, Phenylthioketen, Toluylthioketen und dergleichen.

[0069] Als die Isocyanat-Verbindung können genannt werden: Phenylisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, ein polymerer Typ von Diphenylmethandiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und dergleichen.

[0070] Als die Thioisocyanat-Verbindung können genannt werden: Phenylthioisocyanat, 2,4-Tolylendithioisocyanat, Hexamethylendithioisocyanat und dergleichen.

[0071] Als die Carbodiimid-Verbindung können genannt werden: N,N'-Diphenylcarbodiimid, N,N'-Ethylcarbodiimid und dergleichen.

[0072] Die Komponente (g), die mit der aktiven Endgruppe des nicht modifizierten Polymers umgesetzt werden soll, ist bisher eine dreigliedrige Verbindung mit einer chemischen Struktur, wie sie in der folgenden Formel (8) gezeigt wird:



(worin Y' ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom ist).

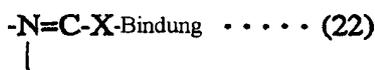
[0073] Das bedeutet, dass die Komponente (g) eine Epoxy-Verbindung ist, wenn Y' ein Sauerstoffatom ist, und eine Ethylenimin-Verbindung ist, wenn Y' ein Stickstoffatom ist, oder eine Thiiran-Verbindung ist, wenn Y' ein Schwefelatom ist.

[0074] Als die Epoxy-Verbindung können genannt werden: Ethylenoxid, Propylenoxid, Cyclohexenoxid, Styroloxid, epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidierter Naturkautschuk, Butylglycidylether, Phenylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, Allylglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Glycidylmethacrylat, Glycidylacrylat, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriphenoxysilan, (3-Glycidyloxypropyl)methyldimethoxysilan, (3-Glycidyloxypropyl)methyldiethoxysilan, (3-Glycidyloxypropyl)methyldiphenoxysilan, Kondensat von (3-Glycidyloxypropyl)methyldimethoxysilan, Kondensat von (3-Glycidyloxypropyl)methyldiethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, N,N-Diglycidylanilin, N,N-Diglycidyltoluidin, N,N-Glycidylglycidylloxylanilin, Tetraglycidylaminodiphenylmethan und dergleichen.

[0075] Als die Ethylenimin-Verbindung lassen sich nennen: Ethylenimin, Propylenimin, N-Phenylethylenimin, N-( $\beta$ -Cyanoethyl)ethylenimin und dergleichen.

[0076] Als die Thiiran-Verbindung lassen sich nennen: Thiiran, Methylthiiran, Phenylthiiran und dergleichen.

[0077] Die Komponente (h), die mit der aktiven Endgruppe des nicht modifizierten Polymers umgesetzt werden soll, ist eine halogenierte Isocyan-Verbindung mit einer chemischen Struktur, wie sie in der folgenden Formel (22) gezeigt wird:

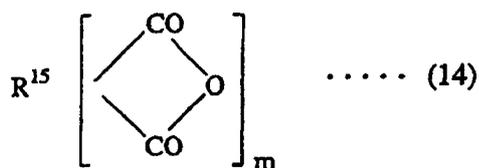


(worin X ein Halogenatom ist).

[0078] Als die halogenierte Isocyan-Verbindung lassen sich nennen: 2-Amino-6-chlorpyridin, 2,5-Dibrompyridin, 4-Chlor-2-phenylchinazolin, 2,4,5-Tribromimidazol, 3,6-Dichlor-4-methylpyridazin, 3,4,5-Trichlorpyridazin, 4-Amino-6-chlor-2-mercaptopyrimidin, 2-Amino-4-chlor-6-methylpyrimidin, 2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin, 6-Chlor-2,4-dimethoxypyrimidin, 2-Chlorpyrimidin, 2,4-Dichlor-6-methylpyrimidin, 4,6-Dichlor-2-(methylthio)pyrimidin, 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin, 2,4,6-Trichlorpyrimidin, 2-Amino-6-chlorpyrazin, 2,6-Dichlorpyrazin, 2,4-Bis(methylthio)-6-chlor-1,3,5-triazin, 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, 2-Brom-5-nitrothiazol, 2-Chlorbenzothiazol, 2-Chlorbenzooxazol und dergleichen.

[0079] Die Komponente (i), die mit der aktiven Endgruppe des nicht modifizierten Polymers umgesetzt werden soll, ist eine Carbonsäure, ein Säurehalogenid, eine Ester-Verbindung, eine Carbonsäureester-Verbindung oder ein Säureanhydrid mit einer chemischen Struktur, wie sie in den folgenden Formeln (9) bis (14) gezeigt wird:





(worin  $R^7$  bis  $R^{15}$  gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 50 sind, X ist ein Halogenatom und m ist eine ganze Zahl von 1 bis 5).

[0080] Als die in der Formel (9) gezeigte Carbonsäure lassen sich nennen: Essigsäure, Stearinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Benzoesäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Mellithsäure, ein vollständiges oder teilweises Hydrat von Polymethacrylsäureester oder Polyacrylsäureester und dergleichen.

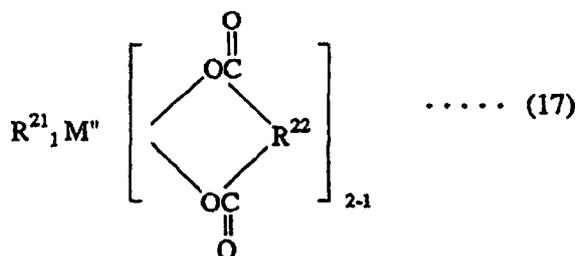
[0081] Als das in der Formel (10) gezeigte Säurehalogenid lassen sich nennen: Essigsäurechlorid, Propansäurechlorid, Butansäurechlorid, Isobutansäurechlorid, Octansäurechlorid, Acrylsäurechlorid, Benzoesäurechlorid, Stearinsäurechlorid, Phthalsäurechlorid, Maleinsäurechlorid, Oxalsäurechlorid, Acetyliodid, Benzoyliodid, Acetylfluorid, Benzoylfluorid und dergleichen.

[0082] Als die in der Formel (11) gezeigte Ester-Verbindung lassen sich nennen: Ethylacetat, Ethylstearat, Diethyladipat, Diethylmaleat, Methylbenzoat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Diethylphthalat, Dimethylterephthalat, Tributyltrimellithat, Tetraoctylpyromellithat, Hexamethylmellithat, Phenylacetat, Polymethylmethacrylat, Polyethylacrylat, Polyisobutylacrylat und dergleichen. Als die Carbonsäureester-Verbindung, die in der Formel (12) gezeigt ist, lassen sich Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dihexylcarbonat, Diphenylcarbonat und dergleichen nennen.

[0083] Als das in der Formel (13) gezeigte Säureanhydrid lassen sich nennen: Acetanhydrid, Propansäureanhydrid, Isobutansäureanhydrid, Isovaleriansäureanhydrid, Heptansäureanhydrid, Cinnamonsäureanhydrid und dergleichen. Als das in der Formel (14) gezeigte Säureanhydrid lassen sich nennen: Succinsäureanhydrid, Methylsuccinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymer und dergleichen.

[0084] Darüber hinaus kann die Verbindung als die Komponente (i) in ihrem Molekül eine nichtprotonische polare Gruppe enthalten, wie beispielsweise eine Ether-Gruppe, tertiäre Amin-Gruppe oder dergleichen, und zwar innerhalb eines für die Aufgabe der vorliegenden Erfindung nicht schädlichen Bereichs. Außerdem können die Verbindungen als die Komponente (i) allein oder in Mischung mit zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden. Darüber hinaus kann die Komponente (i) eine Verbindung enthalten, die über eine freie Alkohol-Gruppe oder Phenyl-Gruppe als Verunreinigung verfügt.

[0085] Die Komponente (j), die mit der aktiven Endgruppe des nicht modifizierten Polymers umgesetzt werden soll, ist ein Metallsalz einer Carbonsäure mit der Struktur, wie sie in den Formeln (15) bis (17) gezeigt wird:



(worin  $R^{16}$  bis  $R^{22}$  gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 sind,  $M''$  ist ein Zinnatom, ein Siliciumatom oder ein Germaniumatom und 1 ist eine ganze Zahl von Null bis 3).

[0086] Als die Verbindung, die mit Formel (15) dargestellt wird, lassen sich nennen: Triphenylzinnlaurat, Triphenylzinn-2-ethylhexat, Triphenylzinnaphthenat, Triphenylzinnacetat, Triphenylzinnacrylat, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinn-2-ethylhexat, Tri-n-butylzinnaphthenat, Tri-n-butylzinnacetat, Tri-n-butylzinnacrylat, Tri-tert-butylzinnlaurat, Tri-tert-butylzinn-2-ethylhexat, Tri-tert-butylzinnaphthenat, Tri-tert-butylzinnacetat, Tri-tert-butylzinnacrylat, Triisobutylzinnlaurat, Triisobutylzinn-2-ethylhexat, Triisobutylzinnaphthenat, Triisobutylzinnacetat, Triisobutylzinnacrylat, Triisopropylzinnlaurat, Triisopropylzinn-2-ethylhexat, Triisopropylzinnaphthenat, Triisopropylzinnacetat, Triisopropylzinnacrylat, Trihexylzinnlaurat, Trihexylzinn-2-ethylhexat, Trihexylzinnacetat, Trihexylzinnacrylat, Trioctylzinnlaurat, Trioctylzinn-2-ethylhexat,

Trioctylzinnaphthenat, Trioctylzinnacetat, Trioctylzinnacrylat, Tri-2-ethylhexylzinnlaurat, Tri-2-ethylhexylzinn-2-ethylhexatat, Tri-2-ethylhexylzinnaphthenat, Tri-2-ethylhexylzinnacetat, Tri-2-ethylhexylzinnacrylat, Tristearylzinnlaurat, Tristearylzinn-2-ethylhexatat, Tristearylzinnaphthenat, Tristearylzinnacetat, Tristearylzinnacrylat, Tribenzylzinnlaurat, Tribenzylzinn-2-ethylhexatat, Tribenzylzinnaphthenat, Tribenzylzinnacetat, Tribenzylzinnacrylat, Diphenylzinnlaurat, Diphenylzinn-di-2-ethylhexatat, Diphenylzinn-distearat, Diphenylzinn-dinaphthenat, Diphenylzinn-diacetat, Diphenylzinn-diacrylat, Di-n-butylzinnlaurat, Di-n-butylzinn-di-2-ethylhexatat, Di-n-butylzinn-distearat, Di-n-butylzinn-dinaphthenat, Di-n-butylzinn-diacetat, Di-n-butylzinn-diacrylat, Di-tert-butylzinnlaurat, Di-tert-butylzinn-di-2-ethylhexatat, Di-tert-butylzinn-distearat, Di-tert-butylzinn-dinaphthenat, Di-tert-butylzinn-diacetat, Di-tert-butylzinn-diacrylat, Diisobutylzinnlaurat, Diisobutylzinn-di-2-ethylhexatat, Diisobutylzinn-distearat, Diisobutylzinn-dinaphthenat, Diisobutylzinn-diacetat, Diisobutylzinn-diacrylat, Diisopropylzinnlaurat, Diisopropylzinn-di-2-ethylhexatat, Diisopropylzinn-distearat, Diisopropylzinn-dinaphthenat, Diisopropylzinn-diacetat, Diisopropylzinn-diacrylat, Dihexylzinnlaurat, Dihexylzinn-di-2-ethylhexatat, Dihexylzinn-distearat, Dihexylzinn-dinaphthenat, Dihexylzinn-diacetat, Dihexylzinn-diacrylat, Di-2-ethylhexylzinnlaurat, Di-2-ethylhexylzinn-di-2-ethylhexatat, Di-2-ethylhexylzinn-distearat, Di-2-ethylhexylzinn-dinaphthenat, Di-2-ethylhexylzinn-diacetat, Di-2-ethylhexylzinn-diacrylat, Dioctylzinnlaurat, Dioctylzinn-di-2-ethylhexatat, Dioctylzinn-distearat, Dioctylzinn-dinaphthenat, Dioctylzinn-diacetat, Dioctylzinn-diacrylat, Distearylzinnlaurat, Distearylzinn-di-2-ethylhexatat, Distearylzinn-distearat, Distearylzinn-dinaphthenat, Distearylzinn-diacetat, Distearylzinn-diacrylat, Dibenzylzinnlaurat, Dibenzylzinn-di-2-ethylhexatat, Dibenzylzinn-distearat, Dibenzylzinn-dinaphthenat, Dibenzylzinn-diacetat, Dibenzylzinn-diacrylat, Phenylzinnlaurat, Phenylzinn-tri-2-ethylhexatat, Phenylzinn-trinaphthenat, Phenylzinn-triacetat, Phenylzinn-triacrylat, n-Butylzinnlaurat, n-Butylzinn-tri-2-ethylhexatat, n-Butylzinn-trinaphthenat, n-Butylzinn-triacetat, n-Butylzinn-triacrylat, tert-Butylzinnlaurat, tert-Butylzinn-tri-2-ethylhexatat, tert-Butylzinn-trinaphthenat, tert-Butylzinn-triacetat, tert-Butylzinn-triacrylat, Isobutylzinnlaurat, Isobutylzinn-2-ethylhexatat, Isobutylzinn-trinaphthenat, Isobutylzinn-triacetat, Isobutylzinn-triacrylat, Isopropylzinnlaurat, Isopropylzinn-2-ethylhexatat, Isopropylzinn-trinaphthenat, Isopropylzinn-triacetat, Isopropylzinn-triacrylat, Hexylzinnlaurat, Hexylzinn-tri-2-ethylhexatat, Hexylzinn-trinaphthenat, Hexylzinn-triacetat, Hexylzinn-triacrylat, Octylzinnlaurat, Octylzinn-2-ethylhexatat, Octylzinn-trinaphthenat, Octylzinn-triacetat, Octylzinn-triacrylat, 2-Ethylhexylzinnlaurat, 2-Ethylhexylzinn-tri-2-ethylhexatat, 2-Ethylhexylzinn-trinaphthenat, 2-Ethylhexylzinn-triacetat, 2-Ethylhexylzinn-triacrylat, Stearylzinnlaurat, Stearylzinn-tri-2-ethylhexatat, Stearylzinn-trinaphthenat, Stearylzinn-triacetat, Stearylzinn-triacrylat, Benzylzinnlaurat, Benzylzinn-tri-2-ethylhexatat, Benzylzinn-trinaphthenat, Benzylzinn-triacetat, Benzylzinn-triacrylat und dergleichen.

[0087] Als die Verbindung, die in der Formel (16) gezeigt ist, lassen sich nennen: Diphenylzinn-bismethylmaleat, Diphenylzinn-bis-2-ethylhexylmaleat, Diphenylzinn-bis-octylmaleat, Diphenylzinn-bis-benzylmaleat, Di-n-butylzinn-bismethylmaleat, Di-n-butylzinn-bis-2-ethylhexylmaleat, Di-n-butylzinn-bis-octylmaleat, Di-n-butylzinn-bis-benzylmaleat, Di-tert-butylzinn-bismethylmaleat, Di-tert-butylzinn-bis-2-ethylhexylmaleat, Di-tert-butylzinn-bis-octylmaleat, Di-tert-butylzinn-bis-benzylmaleat, Diisobutylzinn-bismethylmaleat, Diisobutylzinn-bis-2-ethylhexylmaleat, Diisobutylzinn-bis-octylmaleat, Diisobutylzinn-bis-benzylmaleat, Diisopropylzinn-bismethylmaleat, Diisopropylzinn-bis-2-ethylhexylmaleat, Diisopropylzinn-bis-octylmaleat, Diisopropylzinn-bis-benzylmaleat, Dihexylzinn-bismethylmaleat, Dihexylzinn-bis-2-ethylhexylmaleat, Dihexylzinn-bis-octylmaleat, Dihexylzinn-bis-benzylmaleat, Di-2-ethylhexylzinn-bismethylmaleat, Di-2-ethylhexylzinn-bis-2-ethylhexylmaleat, Di-2-ethylhexylzinn-bis-octylmaleat, Di-2-ethylhexylzinn-bis-benzylmaleat, Dioctylzinn-bismethylmaleat, Dioctylzinn-bis-2-ethylhexylmaleat, Dioctylzinn-bis-octylmaleat, Dioctylzinn-bis-benzylmaleat, Distearylzinn-bismethylmaleat, Distearylzinn-bis-2-ethylhexylmaleat, Distearylzinn-bis-octylmaleat, Distearylzinn-bis-benzylmaleat, Dibenzylzinn-bismethylmaleat, Dibenzylzinn-bis-2-ethylhexylmaleat, Dibenzylzinn-bis-octylmaleat, Dibenzylzinn-bis-benzylmaleat, Diphenylzinn-bismethyladipat, Diphenylzinn-bis-2-ethylhexyladipat, Diphenylzinn-bis-octyladipat, Diphenylzinn-bis-benzyladipat, Di-n-butylzinn-bismethyladipat, Di-n-butylzinn-bis-2-ethylhexyladipat, Di-n-butylzinn-bis-octyladipat, Di-n-butylzinn-bis-benzyladipat, Di-tert-butylzinn-bismethyladipat, Di-tert-butylzinn-bis-2-ethylhexyladipat, Di-tert-butylzinn-bis-octyladipat, Di-tert-butylzinn-bis-benzyladipat, Diisobutylzinn-bismethyladipat, Diisobutylzinn-bis-2-ethylhexyladipat, Diisobutylzinn-bis-octyladipat, Diisobutylzinn-bis-benzyladipat, Diisopropylzinn-bismethyladipat, Diisopropylzinn-bis-2-ethylhexyladipat, Diisopropylzinn-bis-octyladipat, Diisopropylzinn-bis-benzyladipat, Dihexylzinn-bismethyladipat, Dihexylzinn-bis-2-ethylhexyladipat, Dihexylzinn-bismethyladipat, Dihexylzinn-bis-benzyladipat, Di-2-ethylhexylzinn-bismethyladipat, Di-2-ethylhexylzinn-bis-2-ethylhexyladipat, Di-2-ethylhexylzinn-bis-octyladipat, Di-2-ethylhexylzinn-bis-benzyladipat, Dioctylzinn-bismethyladipat, Dioctylzinn-bis-2-ethylhexyladipat, Dioctylzinn-bis-octyladipat, Distearylzinn-bismethyladipat, Distearylzinn-bis-2-ethylhexyladipat, Distearylzinn-bis-octyladipat, Distearylzinn-bis-benzyladipat, Dibenzylzinn-bismethyladipat, Dibenzylzinn-bis-2-ethylhexyladipat, Dibenzylzinn-bis-octyladipat, Dibenzylzinn-bis-benzyladipat, Derivate von Verbindungen, die jeweils über 2 Carbonsäure-Gruppen verfügen, wie beispielsweise Malonsäure, Äpfelsäure, Succinsäure und dergleichen, anstelle von Äpfelsäure oder Adipinsäure usw.

[0088] Als die Verbindung, die in Formel (17) gezeigt ist, lassen sich nennen: Diphenylzinnmaleat, Di-n-bu-

tylzinmaleat, Di-tert-butylzinmaleat, Diisobutylzinmaleat, Diisopropylzinmaleat, Dihexylzinmaleat, Di-2-ethylhexylzinmaleat, Dioctylzinmaleat, Distearylzinmaleat, Dibenzylzinmaleat, Diphenylzinnadipat, Di-n-butylzinnadipat, Di-tert-butylzinnadipat, Diisobutylzinnadipat, Diisopropylzinnadipat, Dihexylzinnadipat, Di-2-ethylhexylzinnadipat, Dioctylzinnadipat, Distearylzinnadipat, Dibenzylzinnadipat, Derivate von Verbindungen mit jeweils 2 Carbonsäure-Gruppen, wie beispielsweise Malonsäure, Äpfelsäure, Succinsäure und dergleichen, anstelle von Äpfelsäure, Adipinsäure usw.

[0089] Die Komponenten (e) bis (j) als ein regelndes Reagens können allein oder in Zumischung mit zwei oder mehreren Komponenten verwendet werden.

[0090] Unter Verwendung einer Mischung von zwei oder mehreren Komponenten wird der Einfluss auf das Kaltfließen stärker verbessert. Insbesondere wird bei Verwendung einer Kombination der Komponente (i) oder (j) und der Komponente (e) oder (g) die Wasserfestigkeit und Rückprallelastizität weiter verbessert. Im Fall der Verwendung von zwei oder mehreren der vorgenannten Komponenten ist die Reihenfolge der Zugabe nicht speziell beschränkt, wobei jedoch vorzugsweise zuerst die Komponente (i) oder (j) und anschließend die Komponente (e) oder (g) zugesetzt werden.

[0091] Die Menge des für die Komponente (a) verwendeten regelnden Reagens beträgt als Molverhältnis 0,01 bis 200 und bevorzugt 0,1 bis 150. Wenn die Menge kleiner ist als 0,01, läuft die Reaktion nicht zufriedenstellend ab und der Einfluss der Verbesserung des Verschleißwiderstandes und des Kaltfließens wird nicht entwickelt, während bei Überschreitung von 200 der Einfluss der Verbesserung der Eigenschaften aus wirtschaftlicher Sicht gesättigt ist und gelegentlich eine unlösliche Substanz im Toluol (Gel) unerwünscht erzeugt wird.

[0092] Es wird angestrebt, dass die Reaktion der Modifizierung bei einer Temperatur nicht über 160°C und vorzugsweise -30°C bis +130°C für 0,1 bis 10 Stunden und bevorzugt 0,2 bis 5 Stunden ausgeführt wird.

[0093] Nach der Modifikationsreaktion lässt sich ein erfindungsgemäßes Polymer durch Zusetzen eines Kettenabbrechers und eines Stabilisierungsmittels für die Polymerisation nach Erfordernis zu dem Reaktionssystem und der Ausführung gut bekannter Operationen der Entfernung des Lösemittels und des Trocknens bei der Herstellung von konjugiertem Dien-Polymer gewinnen.

[0094] Das nach der Modifikation erhaltene konjugierte Dien-Polymer hat einen Gehalt von cis-1,4-Bindung von nicht weniger als 90% und bevorzugt nicht weniger als 93% und ein Mw/Mn-Verhältnis von nicht mehr als 4 und bevorzugt nicht mehr als 3,5. Wenn der Gehalt an cis-1,4-Bindung kleiner ist als 90%, wird der Verschleißwiderstand ungenügend. Wenn das Mw/Mn-Verhältnis den Wert 4 überschreitet, wird der Verschleißwiderstand ungenügend.

[0095] Außerdem hat das modifizierte konjugierte Dien-Polymer einen Gehalt an Vinyl-1,2-Bindung von nicht mehr als 2,5% und bevorzugt nicht mehr als 2,0%. Wenn 2,5% überschritten werden, wird die Haltbarkeit ungenügend.

[0096] Darüber hinaus hat das modifizierte konjugierte Dien-Polymer vorteilhaft eine Mooney-Viskosität bei 100°C ( $ML_{1+4}$ , 100°C) von 10 bis 150. Sofern die Mooney-Viskosität kleiner ist als 10, wird der Verschleißwiderstand nach der Vulkanisation ungenügend, während bei Überschreiten von 100 die Verarbeitbarkeit beim Kneten ungenügend wird.

[0097] Die massegemittelte relative Molekülmasse (Mw) beträgt im Bezug auf Polystyrol darüber hinaus in der Regel 100.000 bis 1.500.000 und bevorzugt 150.000 bis 1.000.000. Sofern Mw außerhalb des vorgenannten Bereichs liegt, so kommt es zu unerwünschten ungenügenden Vulkanisationseigenschaften und Verarbeitbarkeit.

[0098] Das auf diese Weise erhaltene Polymer kann durch Entfernen von Lösemittel und mit Hilfe von Trocknungsoperationen gewonnen werden, nachdem ein Weichmacheröl, wie beispielsweise ein aromatisches Öl, naphthenisches Öl oder dergleichen in einer Menge von 5 bis 100 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile des Polymers vor der Entfernung des Lösemittels nach Erfordernis zugesetzt wird.

[0099] Das/Die konjugierte(n) Dien-Polymer(e) nach der vorliegenden Erfindung wird/werden bei Anwendungen verwendet, die mechanische Eigenschaften und einen Verschleißwiderstand erfordern, wie beispielsweise Profil und Seitenwand in Reifen für Personenkraftwagen, Lastkraftwagen und Busse, in Winterreifen, wie beispielsweise spikelose Reifen oder dergleichen, verschiedene Gummiteile, Schläuche, Riemen, Schwingungsdämpfer-Gummi, verschiedene technische Artikel und dergleichen, indem das Polymer allein oder in Abmischung mit anderem Synthetikgummi oder Naturgummi verwendet wird, mit einem Weichmacheröl nach Erfordernis gestreckt wird und mit einem Füllstoff versetzt wird, wie beispielsweise Carbonblack oder dergleichen, einem Vulkanisierungsmittel, einem Vulkanisationsbeschleuniger und die anderen üblichen Additive, wonach dieses vulkanisiert wird. Als Synthetikgummi kann ein Emulsions-polymerisiertes SBR, Lösungs-polymerisiertes SBR, Polyisopren, EP(D)M, Butylkautschuk, hydrierte BR, hydrierte SBR und dergleichen verwendet werden.

[0100] Die folgenden Beispiele werden zur Veranschaulichung der Erfindung gegeben und sind nicht zu ihren Beschränkungen vorgesehen.

[0101] In diesen Beispielen sind, sofern nicht anders angegeben, Teile und Prozent auf Gewicht bezogen. Au-

ßerdem wurden die verschiedenen Messungen in diesen Beispielen nach den folgenden Methoden ausgeführt.

MOONEY-VISKOSITÄT (ML<sub>1+4</sub>, 100°C)

[0102] Diese wird bei einer Temperatur von 100°C für eine Messdauer von 4 min nach einem vorläufigen Erhitzen für 1 min gemessen.

ZAHLENGEMITTELTE RELATIVE MOLEKÜLMASSE (MN), MASSEGEMITTELTE RELATIV MOLEKÜLMASSE (MW)

[0103] Diese wird unter Verwendung eines HLC-8120GPC von der Toso Co., Ltd. und einem Differentialrefraktometer als Detektor unter den folgenden Bedingungen gemessen:  
Säule: GMHXL-Säule von der Toso Co., Ltd.  
mobile Phase: Tetrahydrofuran

MIKROSTRUKTUR (GEHALT AN CIS-1,4-BINDUNG, GEHALT AN VINYL-1,2-BINDUNG)

[0104] Dieses wird mit Hilfe der Infrarotmethode gemessen (Methode nach Morero).

KALTFLIEßEN

[0105] Dieses wurde durch Extrudieren eines Polymers durch eine ¼"-Düse bei einer Temperatur von 50°C unter einem Druck von 3,5 lb/in<sup>2</sup> gemessen. Nachdem das Polymer für 10 min stehengelassen wurde, um einen stationären Zustand zu erhalten, wurde die Extrusionsgeschwindigkeit gemessen und der Messwert in Milligramm für die jeweilige Minute (mg/min) angegeben.

METALLANALYSE

[0106] Die Analyse wurde mit Hilfe einer ICP-Emissionsspektroskopie ausgeführt, nachdem eine Probe in einem Elektroofen (600°C) einer Trockenveraschung unterzogen wurde und die erhaltene Asche in Salzsäure aufgelöst und mit einem Millipore-Wasser verdünnt wurde.

[VULKANISIEREIGENSCHAFTEN]

ZUGFESTIGKEIT

[0107] Diese wurde nach dem Standard JIS K6301 gemessen. In diesem Fall wurde die Reißfestigkeit (TB) und die Reißdehnung (EB) gemessen.

RÜCKPRALLELASTIZITÄT

[0108] Diese wurde bei 50°C unter Verwendung eines Rückprallelastizitäts-Prüfgeräts ausgeführt, das von der Dunlop Corp. hergestellt wird.

VERSCHLEIßWIDERSTAND

[0109] Dieser wird bei einem Schlupfanteil von 60% und Raumtemperatur unter Verwendung des Lambourn-Abriebtesters (hergestellt von Shimada Giken Co., Ltd.) gemessen.

[0110] Was die Messung der Vulkanisierereigenschaften betrifft, wird eine Testprobe unter Verwendung eines Polymers hergestellt, das in dem folgenden Beispiel oder Vergleichsbeispiel hergestellt wird und mit anderen Bestandteilen entsprechend der folgenden Rezeptur des Compoundierens geknetet und anschließend einer Pressvulkanisation bei 145°C für eine optimale Zeitdauer unterzogen wird.

COMPOUNDANSATZ	TEILE
Polymer	50
Naturkautschuk	50
Carbonblack ISAF	50
Zinkweiß	3
Stearinsäure	2
Antioxidans *1	1
Vulkanisationsbeschleuniger *2	0,8
Schwefel	1,5

\*1) N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin

\*2) N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid

#### BEISPIEL 1

[0111] In einen Dreihalskolben mit einem Fassungsvermögen von 100 ml wurde wasserfreies Magnesiumchlorid (0,1 mMol) und Tri-2-ethylhexylphosphat (0,2 mMol) tropfenweise zugegeben, die unter Erhitzen bis 100°C für 2 Stunden umgesetzt wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurden 50 ml Toluol zugesetzt, um eine Toluol-Lösung eines Komplexes von 2-Ethylhexylphosphat mit Magnesiumchlorid herzustellen.

[0112] In einen mit Stickstoff gespülten Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 5 Liter wurden 2,4 kg Cyclohexan und 300 g 1,3-Butadien in einer Stickstoffatmosphäre gegeben.

[0113] In das resultierende Gemisch wurde ein Katalysator gegeben, der durch vorheriges Mischen einer Cyclohexan-Lösung erhalten wurde, die Neodymversat (0,04 mMol), eine Toluol-Lösung von Methylaluminoxan (3,6 mMol), hydriertes Diisobutylaluminium (3,6 mMol) und eine Toluol-Lösung eines Komplexes (0,04 mMol) von Tri-2-ethylhexylphosphat mit Magnesiumchlorid enthielt, diese wurden mit einer Menge von 1,3-Butadien entsprechend der 5-fachen Menge von Neodym bei 50°C für 30 min gealtert, um die Polymerisation bei 50°C für 60 min auszuführen. Die Reaktionsumsetzung von 1,3-Butadien betrug näherungsweise 100%.

[0114] Danach wurde eine Methanol-Lösung mit einem Gehalt von 1,5 g 2,4-Di-tert-butyl-p-kresol zum Abbrechen der Polymerisation zugesetzt, die durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und auf einer Walze bei 100°C getrocknet wurde, um das Polymer zu erhalten.

[0115] Dieses Polymer hatte eine Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ , 100°C) von 25, einen Gehalt an cis-1,4-Bindung von 96,8%, einen Gehalt an Vinyl-1,2-Bindung von 0,9% und ein  $M_w/M_n$  von 2,1.

#### BEISPIEL 2

[0116] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Magnesiumchlorid Zinkchlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

#### BEISPIEL 3

[0117] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Tri-2-ethylhexylphosphat in Beispiel 2 2-Ethylhexanol verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

#### BEISPIEL 4

[0118] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 mit der Ausnahme erhalten, dass Versäure anstelle von Tri-2-ethylhexylphosphat in Beispiel 2 verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

#### BEISPIEL 5

[0119] In einen Dreihalskolben mit einem Fassungsvermögen von 100 ml wurde wasserfreies Magnesiumchlorid (0,1 mMol) und Tri-2-ethylhexylphosphat (0,2 mMol) tropfenweise eingewogen, die unter Erhitzen bis 100°C für 2 Stunden umgesetzt wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurden 50 ml Toluol zugesetzt, um

eine Toluol-Lösung eines Komplexes von Tri-2-ethylhexylphosphat mit Magnesiumchlorid herzustellen.

[0120] In einen mit Stickstoff gespülten Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 5 Liter wurden 2,4 kg Cyclohexan und 300 g 1,3-Butadien in einer Stickstoffatmosphäre gegeben.

[0121] In das resultierende Gemisch wurde ein Katalysator gegeben, der durch vorheriges Mischen einer Cyclohexan-Lösung erhalten wurde, die Neodymversäat (0,04 mMol), eine Toluol-Lösung von Methylaluminoxan (3,6 mMol), hydriertes Diisobutylaluminium (3,6 mMol) und eine Toluol-Lösung eines Komplexes (0,04 mMol) von Tri-2-ethylhexylphosphat mit Magnesiumchlorid enthielt, diese wurden mit einer Menge von 1,3-Butadien entsprechend der 5-fachen Menge von Neodym bei 50°C für 30 min gealtert, um die Polymerisation bei 50°C für 60 min auszuführen. Die Reaktionsumsetzung von 1,3-Butadien betrug näherungsweise 100%.

[0122] Danach wurde Dioctylzinn-bisocetylmaleat (1,08 mMol) unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung der Temperatur der Polymerisationslösung bei 50°C zugesetzt und danach für 30 min stehen gelassen und anschließend eine Methanol-Lösung zugesetzt, die 1,5 g 2,4-Di-tert-butyl-p-kresol enthielt, um die Polymerisation abubrechen, das durch Dampfdestillation angetrieben und auf einer Walze bei 110°C getrocknet wurde, um ein modifiziertes Polymer zu erhalten. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

#### BEISPIEL 6

[0123] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass die zugesetzte Menge an Methylaluminoxan 2,4 mMol betrug. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

#### BEISPIEL 7

[0124] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass die zugesetzte Menge an Methylaluminoxan 1,2 mMol betrug. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

#### BEISPIEL 8

[0125] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass Manganchlorid anstelle von Magnesiumchlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

#### BEISPIEL 9

[0126] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass Zinkchlorid anstelle von Magnesiumchlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

#### BEISPIEL 10

[0127] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass Kupfer(I)-chlorid anstelle von Magnesiumchlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

#### BEISPIEL 11

[0128] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass Kupfer(II)-chlorid anstelle von Magnesiumchlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

BEISPIEL 12

[0129] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Tri-2-ethylhexylphosphat Trikresylphosphat verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

BEISPIEL 13

[0130] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Tri-2-ethylhexylphosphat Acetylacetonat verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

BEISPIEL 14

[0131] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Tri-2-ethylhexylphosphat Versatinsäure verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

BEISPIEL 15

[0132] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Tri-2-ethylhexylphosphat 2-Ethylhexanol verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

BEISPIEL 16

[0133] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 15 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Magnesiumchlorid in Beispiel 15 Zinkchlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

BEISPIEL 17

[0134] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Tri-2-ethylhexylphosphat 1-Decanol verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

BEISPIEL 18

[0135] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Tri-2-ethylhexylphosphat Laurylalkohol verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

BEISPIEL 19

[0136] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Dioctylzinn-bisocetylmalat Butylzintrichlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

BEISPIEL 20

[0137] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Dioctylzinn-bisocetylmalat ein polymerer Typ von Diphenylmethandiisocyanat verwendet wurde. Die Ei-

genschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## BEISPIEL 21

[0138] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Dioctylzinn-bisocetylmalat Diethyladipat verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## BEISPIEL 22

[0139] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Dioctylzinn-bisocetylmalat Styroloxid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## BEISPIEL 23

[0140] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Dioctylzinn-bisocetylmalat 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## BEISPIEL 24

[0141] In einen Dreihalskolben mit einem Fassungsvermögen von 100 ml wurde wasserfreies Magnesiumchlorid (0,1 mMol) und Tri-2-ethylhexylphosphat (0,2 mMol) tropfenweise eingewogen, die unter Erhitzen bis 100°C für 2 Stunden umgesetzt wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurden 50 ml Toluol zugesetzt, um eine Toluol-Lösung eines Komplexes von Tri-2-ethylhexylphosphat mit Magnesiumchlorid herzustellen.

[0142] In einen mit Stickstoff gespülten Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 5 Liter wurden 2,4 kg Cyclohexan und 300 g 1,3-Butadien in einer Stickstoffatmosphäre gegeben.

[0143] In das resultierende Gemisch wurde ein Katalysator gegeben, der durch vorheriges Mischen einer Cyclohexan-Lösung erhalten wurde, die Neodymversat (0,04 mMol), eine Toluol-Lösung von Methylaluminoxan (3,6 mMol), hydriertes Diisobutylaluminium (3,6 mMol) und eine Toluol-Lösung eines Komplexes (0,04 mMol) von Tri-2-ethylhexylphosphat mit Magnesiumchlorid enthielt, und diese wurden mit einer Menge von 1,3-Butadien entsprechend der 5-fachen Menge von Neodym bei 50°C für 30 min gealtert, um die Polymerisation bei 50°C für 60 min auszuführen. Die Reaktionsumsetzung von 1,3-Butadien betrug näherungsweise 100%.

[0144] Danach wurde Dioctylzinn-bisocetylmalat (1,08 mMol) unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung der Temperatur der Polymerisationslösung bei 50°C zugesetzt und danach für 15 min umgesetzt und Butylzintrichlorid (1,08 mMol) weiter zugegeben und danach für 30 min stehen gelassen. Anschließend wurde eine Methanol-Lösung, die 1,5 g 2,4-Di-tert-butyl-p-kresol enthielt, zugegeben, um die Polymerisation abubrechen, woraus durch Dampfdestillation das Lösemittel abgetrieben wurde und auf einer Walze bei 110°C getrocknet wurde, um ein modifiziertes Polymer zu erhalten. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## BEISPIEL 25

[0145] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 24 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Butylzintrichlorid Styroloxid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## BEISPIEL 26

[0146] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 24 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle von Dioctylzinn-bisocetylmalat Diethyladipat verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## VERGLEICHSBEISPIEL 1

[0147] In einen mit Stickstoff gespülten Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 5 Liter wurden 2,4 kg Cyclohexan und 300 g 1,3-Butadien in einer Stickstoffatmosphäre gegeben.

[0148] In das resultierende Gemisch wurde ein Katalysator gegeben, der durch vorheriges Mischen einer Cyclohexan-Lösung erhalten wurde, die Neodymversäure (0,04 mMol), eine Toluol-Lösung von Methylaluminum (3,6 mMol), hydriertes Diisobutylaluminium (3,6 mMol) und eine pulverförmiges Magnesiumchlorid (0,04 mMol) enthielt, und diese wurden mit einer Menge von 1,3-Butadien entsprechend der 5-fachen Menge von Neodym bei 50°C für 30 min gealtert, um die Polymerisation bei 50°C für 60 min auszuführen. Die Reaktionsumsetzung von 1,3-Butadien betrug näherungsweise 17%. Danach wurde eine Methanol-Lösung zugesetzt, die 1,5 g 2,4-Di-tert-butyl-p-kresol enthielt, um die Polymerisation abzubrechen, wobei das Lösemittel durch Dampfdestillation angetrieben und auf einer Walze bei 110°C getrocknet wurde, um ein Polymer zu erhalten.

[0149] Das Polymer hatte eine Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ , 100°C) von 88, einen Gehalt an cis-1,4-Bindung von 79,3%, einen Gehalt an Vinyl-1,2-Bindung von 5,5% und ein Mw/Mn-Verhältnis von 5,8. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## VERGLEICHSBEISPIEL 2

[0150] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle des Reaktionsproduktes von Magnesiumchlorid und Tri-2-ethylhexylphosphat Siliciumtetrachlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## VERGLEICHSBEISPIEL 3

[0151] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle des Reaktionsproduktes von Magnesiumchlorid und Tri-2-ethylhexylphosphat Diethylaluminiumchlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## VERGLEICHSBEISPIEL 4

[0152] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle des Reaktionsproduktes von Magnesiumchlorid und Tri-2-ethylhexylphosphat Siliciumtetrachlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## VERGLEICHSBEISPIEL 5

[0153] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle des Reaktionsproduktes von Magnesiumchlorid und Tri-2-ethylhexylphosphat Diethylaluminiumchlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## VERGLEICHSBEISPIEL 6

[0154] Es wurde ein Polymer in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme erhalten, dass anstelle des Reaktionsproduktes von Magnesiumchlorid und Tri-2-ethylhexylphosphat tert-Butylchlorid verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Polymers und die Eigenschaften eines Vulkanisats unter Verwendung desselben wurden gemessen, um die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

## VERGLEICHSBEISPIEL 7

[0155] Die Vulkanisierereigenschaften eines kommerziell verfügbaren Polybutadienkautschuks (Polybutadien BR01, hergestellt von der Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) sind in Tabelle 3 gezeigt.

TABELLE 1(a)

	Katalysatorsystem (mmol)						Lewis-Base	regelndes Reagens
	Verbindung des Seltenerdmetallelements	Aluminoxan	aluminiumorganische Verbindung	Metallhalogenid				
Beispiel 1	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	-	-	
Beispiel 2	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	ZnCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	-	-	
Beispiel 3	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	ZnCl <sub>2</sub> (0,04)	2-Ethylhexanol (0,08)	-	-	
Beispiel 4	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	ZnCl <sub>2</sub> (0,04)	Versäure (0,08)	-	-	
Beispiel 5	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 6	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (2,4)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 7	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (1,2)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 8	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MnCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 9	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	ZnCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 10	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	CuCl (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 11	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	CuCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 12	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	

TABELLE 1(b)

	Polymerisationsbedingungen		Polymerisationsergebnisse								Eigenschaften des Vulkanisates			
	Temp. (°C)	Zeit (Stunden)	Polymerausbeute (g)	Mooney-Viskosität	Molmassenverteilung*1 (Mw/Mn)	cis-1,4-Bindung (%)	Vinyl-1,2-Bindung (%)	Kaltfließen (mg/min)	Al-Restgehalt (ppm)	TB (MPa)	EB (%)	Rückprall-elasticität (%)	Verschleißwiderstand*2 (Kennzahl)	
Beispiel 1	80	1	290	25	2,1	96,8	0,9	29,5	51	23,3	550	58	108	
Beispiel 2	80	1	290	24	2,1	97,0	1,0	28,0	53	24,2	550	60	110	
Beispiel 3	80	1	290	22	2,0	96,8	0,9	31,0	51	25,5	540	63	120	
Beispiel 4	80	1	290	24	2,0	97,0	0,9	30,5	52	26,0	550	62	121	
Beispiel 5	80	1	290	47	2,4	97,0	1,2	0,5	51	27,3	470	66	124	
Beispiel 6	80	1	290	46	2,5	97,1	1,1	0,6	53	27,3	475	64	123	
Beispiel 7	80	1	285	47	2,6	97,2	1,1	0,6	53	27,2	480	64	121	
Beispiel 8	80	1	285	45	2,4	96,9	1,1	0,5	53	27,6	465	68	126	
Beispiel 9	80	1	290	42	2,2	96,9	0,9	0,4	49	27,8	470	70	129	
Beispiel 10	80	1	290	44	2,0	97,1	1,2	0,5	53	27,2	470	66	122	
Beispiel 11	80	1	295	48	2,3	97,0	1,1	0,5	50	27,3	475	65	123	
Beispiel 12	80	1	285	42	2,3	97,2	1,3	0,4	49	27,1	465	66	124	

TABELLE 2(a)

	Katalysatorsystem (mMol)					Lewis-Base	regelndes Reagens
	Verbindung des Seltenerdmetallelements	Aluminoxan	aluminiumorganische Verbindung	Metallhalogenid			
Beispiel 13	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Acetylaceton (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 14	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Versatinsäure (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 15	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	2-Ethylhexanol (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 16	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	ZnCl <sub>2</sub> (0,04)	2-Ethylhexanol (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 17	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	1-Decanol (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 18	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (2,4)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Laurylalkohol (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)	
Beispiel 19	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (1,2)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	BuSnCl <sub>3</sub> (1,08)	
Beispiel 20	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	c-MDI* <sup>4</sup> (1,08)	
Beispiel 21	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (1,08)	
Beispiel 22	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	STO* <sup>5</sup> (1,08)	
Beispiel 23	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	TCT* <sup>6</sup> (1,08)	

TABELLE 2(b)

	Polymerisationsbedingungen		Polymerisationsergebnisse								Eigenschaften des Vulkanisates			
	Temp. (°C)	Zeit (Stunden)	Polymerausbeute (g)	Mooney-Viskosität	Molmassenverteilung*1 (Mw/Mn)	cis-1,4-Bindung (%)	Vinyl-1,2-Bindung (%)	Kaltfließen (mg/min)	Al-Restgehalt (ppm)	TB (MPa)	EB (%)	Rückprall-elasticität (%)	Verschleißwiderstand*2 (Kennzahl)	
Beispiel 13	80	1	290	45	2,4	96,7	1,2	0,5	66	27,1	470	65	123	
Beispiel 14	80	1	285	43	2,3	97,0	1,1	0,4	73	27,2	465	66	123	
Beispiel 15	80	1	290	44	2,4	96,9	1,0	0,4	68	27,3	470	66	124	
Beispiel 16	80	1	290	45	2,0	97,0	1,0	0,4	68	27,5	470	71	130	
Beispiel 17	80	1	285	44	2,3	96,9	1,2	0,5	68	27,3	475	65	123	
Beispiel 18	80	1	290	44	2,4	97,1	1,1	0,5	68	27,4	470	65	124	
Beispiel 19	80	1	290	45	2,4	96,9	1,2	0,4	50	27,3	480	66	123	
Beispiel 20	80	1	285	45	2,4	96,8	1,1	0,5	52	27,2	475	65	124	
Beispiel 21	80	1	285	43	2,4	96,7	1,2	0,5	49	27,2	480	66	122	
Beispiel 22	80	1	290	47	2,4	96,8	1,0	0,5	52	27,1	465	66	123	
Beispiel 23	80	1	290	46	2,4	96,8	0,9	0,5	51	27,0	470	66	124	

TABELLE 3(a)

	Katalysatorsystem (mmol)						Lewis-Base	regelndes Reagens
	Verbindung des Seltenerdmetallelements	Aluminoxan	aluminiumorganische Verbindung	Metallhalogenid	aluminiumorganische Verbindung	Metallhalogenid		
Beispiel 24	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08) BuSnCl <sub>3</sub> (1,08)
Beispiel 25	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08) STO* <sup>5</sup> (1,08)
Beispiel 26	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Tri-2-ethylhexylphosphat (0,08)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (1,08) BuSnCl <sub>3</sub> (1,08)
Vergleichsbeispiel 1	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	MgCl <sub>2</sub> (0,04)	-	-
Vergleichsbeispiel 2	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	SiCl <sub>4</sub> (0,02)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	SiCl <sub>4</sub> (0,02)	-	-
Vergleichsbeispiel 3	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	AlEt <sub>2</sub> Cl (0,08)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	AlEt <sub>2</sub> Cl (0,08)	-	-
Vergleichsbeispiel 4	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	SiCl <sub>4</sub> (0,02)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	SiCl <sub>4</sub> (0,02)	-	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)
Vergleichsbeispiel 5	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	AlEt <sub>2</sub> Cl (0,08)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	AlEt <sub>2</sub> Cl (0,08)	-	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)
Vergleichsbeispiel 6	Nd(ver) <sub>3</sub> (0,04)	MAO (3,6)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	t-BuCl (0,08)	Ali-Bu <sub>2</sub> H (3,6)	t-BuCl (0,08)	-	DOTBOM* <sup>7</sup> (1,08)
Vergleichsbeispiel 7 * <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-

TABELLE 3(b)

	Polymerisationsbedingungen		Polymerisationsergebnisse								Eigenschaften des Vulkanisates			
	Temp. (°C)	Zeit (Stunden)	Polymerausbeute (g)	Mooney-Viskosität	Molmassenverteilung <sup>*1</sup> (Mw/Mn)	cis-1,4-Bindung (%)	Vinyl-1,2-Bindung (%)	Kaltfließen (mg/min)	Al-Restgehalt (ppm)	TB (MPa)	EB (%)	Rückprall-elasticität (%)	Verschleißwiderstand <sup>*2</sup> (Kennzahl)	
Beispiel 24	80	1	285	48	2,5	96,7	1,2	0,1	49	28,3	490	71	129	
Beispiel 25	80	1	285	49	2,5	96,7	1,2	0,2	49	27,9	480	68	125	
Beispiel 26	80	1	285	48	2,5	96,7	1,2	0,1	49	27,6	485	67	125	
Vergleichsbeispiel 1	80	1	50	88	5,8	79,3	5,5	0,1	185	21,6	360	45	81	
Vergleichsbeispiel 2	80	1	295	49	2,6	95,5	1,3	26,5	178	22,1	530	56	105	
Vergleichsbeispiel 3	80	1	280	50	2,8	95,1	1,4	25,5	190	20,8	520	55	104	
Vergleichsbeispiel 4	80	1	295	49	2,8	95,6	1,3	0,4	178	26,4	510	62	118	
Vergleichsbeispiel 5	80	1	280	50	3,1	95,1	1,5	0,5	190	26,5	505	60	116	
Vergleichsbeispiel 6	80	1	285	48	3,2	96,5	1,5	0,4	185	26,4	490	60	115	
Vergleichsbeispiel 7 <sup>*3</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,7	530	54	100	

- \*1: Verhältnis von massegemittelter relativer Molekülmasse (Mw) zu zahlengemittelter relativer Molekülmasse (Mn)
- \*2: Kennzahl auf der Grundlage des Vergleichsbeispiels 7 mit 100 je größer der Wert ist, um so besser ist die Eigenschaft.
- \*3: Kommerziell verfügbares BR, hergestellt von JSR Corporation (JSR BROT)
- \*4: Polymertyp Diphenylmethandiisocyanat
- \*5: Styroloxid
- \*6: 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin
- \*7: Dioctylzinn-bisocetylmaleat

[0156] Die Beispiele 1 bis 26 haben ein kleines Verhältnis von Mw/Mn und sind hinsichtlich der Reißfestigkeit, der Rückprallelastizität und des Verschleißwiderstandes nach der Vulkanisation im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1 hervorragend, von dem eindeutig ist, dass der Komplex von Metallhalogenid und Lewis-Base entscheidend ist.

[0157] Wie aus dem Vergleich mit den Vergleichsbeispielen 2 bis 4 ersichtlich ist, kann, wenn die Zugabemenge von Methylaluminoxan die gleiche ist, die Verwendung des Reaktionsproduktes zwischen dem Metallhalogenid und der Lewis-Base die Molmassenverteilung schärfer werden lassen und die Konzentration des in dem Polymer zurückbleibenden Metalls im Vergleich zu der Verwendung von Siliciumtetrachlorid oder Diethylaluminiumchlorid verringern.

[0158] Wenn man Beispiele 1, 5, 7 mit Vergleichsbeispielen 2 bis 4 vergleicht, ist selbst dann, wenn die Zugabemenge an Methylaluminoxan verringert ist, die Verwendung des Katalysatorsystems nach der vorliegenden Erfindung hinsichtlich des Verhältnisses (Mw/Mn) gering und hinsichtlich der Eigenschaften nach der Vulkanisation hervorragend, woraus ersichtlich wird, dass die Zugabemenge von Methylaluminoxan herabgesetzt und die Konzentration von Rest-A1 in dem Polymer verringert werden kann.

[0159] Wie aus den Beispielen 5 bis 23 ersichtlich ist, lässt sich das Kaltfließen durch Umsetzen mit dem regelnden Reagens nach Beendigung der Polymerisation kontrollieren. Wie ferner aus den Beispielen 24 bis 26 ersichtlich ist, kann das Kaltfließen unter gemeinsamer Verwendung zweier Arten von regelnden Reagentien besser kontrolliert werden.

[0160] In dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren zeigt die Verwendung des neuartigen Katalysatorsystems eine hohe Polymerisationsaktivität in Bezug auf die konjugierte Dien-Verbindung, und die resultierenden Polymere haben eine schmale Molmassenverteilung und sind hinsichtlich des Verschleißwiderstandes unter mechanischen Eigenschaften hervorragend, so dass die Erfindung technisch und umfangreich als ein Verfahren zum Herstellen konjugierter Dien-Polymere genutzt werden kann.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Polymers aus konjugiertem Dien, welches Verfahren das Polymerisieren von konjugierter Dien-Verbindungen) mit einem Katalysator umfasst, der im Wesentlichen aus den folgenden Komponenten (a) bis (d) besteht:

Komponente (a): eine Verbindung, enthaltend ein Seltenerdmetallelement mit der Ordnungszahl 57 bis 71 im Periodensystem der Elemente oder eine Verbindung, die durch Umsetzen der Verbindung mit Lewis-Base erhalten wird;

Komponente (b): ein Aluminoxan;

Komponente (c): eine aluminiumorganische Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1):



(worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 10 oder einem Wasserstoffatom sind und R<sup>3</sup> eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 10 unter der Voraussetzung ist, dass R<sup>3</sup> gleich oder verschieden von R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> ist); sowie Komponente (d): ein Reaktionsprodukt eines Metallhalogenids und einer Lewis-Base in einem Verhältnis von 0,01 bis 30 Mol Lewis-Base zu 1 Mol des Metallhalogenids, worin das Molverhältnis von Komponente (a) zu Komponente (b) im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 500 liegt, und das Molverhältnis von Komponente (a) zu Komponente (c) im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 700 liegt und das Molverhältnis von Komponente (a) zu Komponente (d) im Bereich von 1 : 0,1 bis 1 : 30 liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Metallhalogenide von Gruppe 1, Gruppe 2 und/oder Gruppe 7 als das Metallhalogenid verwendet werden, das die Komponente (d) stellt, sowie Phosphorsäureester, Diketon-Verbindung, Carbonsäure und/oder Alkohol als Lewis-Base verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Polymer einen Gehalt von cis-1,4-Bindung von nicht weniger als 90% und ein Verhältnis ( $M_w/M_n$ ) von massengewichteter relativer Molekülmasse ( $M_w$ ) zu zahlenmittelter relativer Molekülmasse ( $M_n$ ) hat, das gemessen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie nicht mehr als 3,5 beträgt.

4. Verfahren zum Herstellen eines Polymers aus konjugiertem Dien, welches Verfahren das Umsetzen mindestens einer Verbindung umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus den folgenden Komponenten (e) bis (j), nach der Beendigung der Polymerisationsreaktion nach Anspruch 1:

Komponente (e): eine halogenierte metallorganische Verbindung, eine halogenierte Metallverbindung oder eine metallorganische Verbindung, die dargestellt wird durch eine allgemeine Formel (2), (3), (4), (5) oder (6):

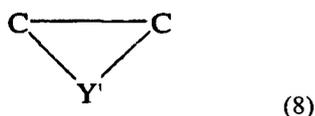


(worin  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 sind,  $R^6$  ist eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 und kann eine Carbonyl-Gruppe oder eine Ester-Gruppe in ihrer Seitenkette enthalten,  $M'$  ist ein Zinnatom, ein Siliciumatom, ein Germaniumatom oder ein Phosphoratom;  $X$  ist ein Halogenatom und  $n$  ist eine ganze Zahl von Null bis 3);  
Komponente (f): eine Hetero-Kumulenverbindung, die in ihrem Molekül eine Bindung der allgemeinen Formel (7) enthält:



(worin  $Y$  ein Kohlenstoffatom, eine Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom ist und  $Z$  ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom ist);

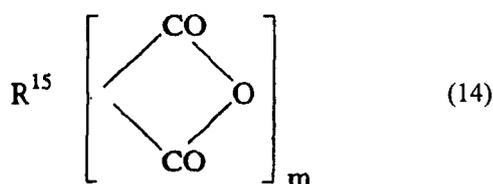
Komponente (g): eine dreigliedrige Heteroverbindung, die in ihrem Molekül eine Bindung der allgemeinen Formel 8 enthält:



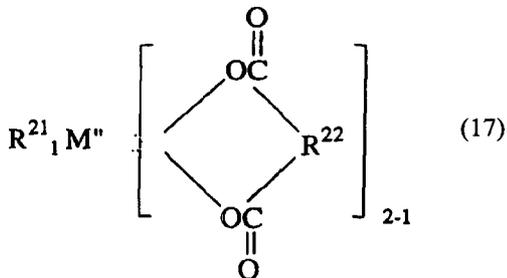
(worin  $Y'$  ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom ist);

Komponente (h): eine halogenierte Isocyanoverbindung:

Komponente (i): eine Carbonsäure, ein Säurehalogenid, eine Esterverbindung, eine Carbonsäureesterverbindung oder ein Säureanhydrid, dargestellt durch die allgemeinen Formeln (9), (10), (11), (12), (13) oder (14):



(worin  $R^7$  bis  $R^{15}$  gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 50 sind, X ist ein Halogenatom und m ist eine ganze Zahl von 1 bis 5);  
Komponente (j): ein Metallsalz einer Carbonsäure, dargestellt durch die allgemeinen Formeln (15), (16) oder (17)



(worin  $R^{16}$  bis  $R^{22}$  gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 sind,  $M''$  ist ein Zinnatom, ein Silicium-Atom oder ein Germaniumatom und 1 ist eine ganze Zahl von Null bis 3).

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei welchem die Reaktion ausgeführt wird unter Verwendung zweier oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Komponenten (e) bis (j).

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem eine Kombination der Komponente (i) oder (j) mit der Komponente (e) oder (g) verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei welchem die Komponente (i) oder (j) zugegeben wird und anschließend die Komponente (e) oder (g) zugegeben wird.

8. Verfahren nach Anspruch 4, bei welchem das Polymer einen Gehalt von cis-1,4-Bindung von nicht weniger als 90% und ein Verhältnis ( $M_w/M_n$ ) von massengewichteter relativer Molekülmasse ( $M_w$ ) zu zahlengewichteter relativer Molekülmasse ( $M_n$ ) gemessen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie von nicht mehr als 4 hat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen