

明 細 書

発明の名称：

共重合体、ゴム組成物、タイヤサイド用ゴム組成物、架橋ゴム組成物、及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体（共役ジエン化合物－非共役オレフィン共重合体）、ゴム組成物、タイヤサイド用ゴム組成物、架橋ゴム組成物、及びタイヤに関し、特に、低発熱性に優れ、耐熱性、耐オゾン性（耐候性）に優れたゴム、さらには耐亀裂成長性に優れたゴムを製造するのに用いられ、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体、該共重合体を含むゴム組成物、該ゴム組成物をタイヤのサイドウォール部材に用いたタイヤサイド用ゴム組成物、該ゴム組成物を架橋して得られた架橋ゴム組成物、及び、前記ゴム組成物又は前記架橋ゴム組成物を用いたタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] ２種類以上の単量体を同一の反応系で重合すると、１本の重合体鎖中にそれらの単量体単位を繰り返し単位として含む共重合体が生成される。しかしながら、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの重合反応によって得られた共重合体中の共役ジエン化合物部分の１，２付加体部分（３，４付加体部分を含む）含量（共役ジエン化合物由来部分における共役ジエン化合物の１，２付加体部分（３，４付加体部分を含む）含量）については、報告されていない。

[0003] 例えば、特開２０００－１５４２１０号公報（特許文献１）には、シクロペンタジエン環構造を有する周期律表第Ⅴ族遷移金属化合物を含む共役ジエン重合用触媒が開示されており、該共役ジエンと共重合可能な単量体として、エチレン等の α -オレフィンが例示されているが、共重合体中の共役ジエン化合物部分の１，２付加体部分（３，４付加体部分を含む）含量について

は、全く言及されておらず、1, 2付加体部分(3, 4付加体部分を含む)含量5%以下にすることで、低発熱性に優れ、耐熱性、耐オゾン性(耐候性)に優れたゴム組成物が得られる点について記載も示唆もされていない。

また、特開2006-249442号公報(特許文献2)には、チタン化合物などの遷移金属化合物と助触媒からなるオレフィン重合用触媒が開示されており、 α -オレフィンと共役ジエン化合物との共重合体が開示されるものの、共重合体中の共役ジエン化合物部分の1, 2付加体部分(3, 4付加体部分を含む)含量については、全く言及されておらず、1, 2付加体部分(3, 4付加体部分を含む)含量を5%以下にすることで、低発熱性に優れ、耐熱性、耐オゾン性(耐候性)に優れたゴム組成物が得られる点について記載も示唆もされていない。

また、特表2006-503141号公報(特許文献3)には、特殊な有機金属錯体を触媒成分として用いて、エチレンとブタジエンとを出発原料として合成したエチレンとブタジエンとの共重合体が開示されるものの、単量体であるブタジエンがトランス-1, 2-シクロヘキサンの形態で共重合体中に挿入されることのみが記載されており、共重合体中の共役ジエン化合物部分の1, 2付加体部分(3, 4付加体部分を含む)含量については、全く言及されておらず、1, 2付加体部分(3, 4付加体部分を含む)含量5%以下にすることで、低発熱性に優れ、耐熱性、耐オゾン性(耐候性)に優れたゴム組成物が得られる点について記載も示唆もされていない。

[0004] また、特開平11-228743号公報(特許文献4)には、オレフィンリッチのオレフィン-ジエン共重合体が開示され、耐熱性等に優れた加硫物を得るために用いられ、不飽和性オレフィン系共重合体とゴムとからなる不飽和性エラストマー組成物が開示され、1, 2付加体(3, 4付加体を含む)に由来する側鎖の2重結合と、1, 4付加体に由来する主鎖の2重結合との量比について言及されているものの、該オレフィン-ジエン共重合体のシス含有量及びビニル含有量については、特許文献4には記載も示唆もされておらず、共役ジエン化合物部分の1, 2付加体部分(3, 4付加体部分を含

む) 含量が5%以下である共重合体を用いることについては、特開平11-228743号公報(特許文献4)には記載も示唆もされていない。さらに、1, 2付加体部分(3, 4付加体部分を含む)含量5%以下にすることで、低発熱性に優れ、耐熱性、耐オゾン性(耐候性)に優れたゴム組成物が得られる点について、特開平11-228743号公報(特許文献4)には記載も示唆もされていない。

[0005] また、特開2000-86857号公報(特許文献5)には、低温反発弾性等に優れたゴム組成物を得るために用いられ、ビニル含有量(ビニル結合量)が6%であり、シス含有量%が92%であり、エチレン含有量が3%又は9%のブタジエン重合体が開示されている。しかしながら、共役ジエン化合物部分の1, 2付加体部分(3, 4付加体部分を含む)含量が5%以下である共重合体を用いることで、低発熱性に優れ、耐熱性、耐オゾン性(耐候性)に優れたゴム組成物を得ることについては、特開2000-86857号公報(特許文献5)には記載も示唆もされていない。

[0006] さらに、特開2000-154279号公報(特許文献6)には、低温反発弾性等に優れたゴム組成物を得るために用いられ、シス含有量%が40%で以上ある共役ジエン系重合体セグメントを含む共役ジエン系ゴム組成物が開示され、また、実施例には、1, 2-ビニル結合量が90%であるポリブタジエンが開示され、さらに、シス含有量92%、エチレンセグメントが全体の4.8質量%のブタジエン-エチレンブロック共重合体と、シス含有量95.2%、ビニル含有量2.5%のポリブタジエンと、カーボンブラックN220とを含むゴム組成物が開示されている。しかしながら、共役ジエン化合物部分の1, 2付加体部分(3, 4付加体部分を含む)含量が5%以下である共重合体を用いることで、低発熱性に優れ、耐熱性、耐オゾン性(耐候性)に優れたゴム組成物を得ることについては、特開2000-154279号公報(特許文献6)には記載も示唆もされていない。

[0007] また、近年、省エネルギー、省資源の社会的要請のもと、自動車の燃料消費を節約するためにタイヤの耐久性の要求から、耐候性、耐亀裂成長性の優

れたゴム材料も多く望まれるようになってきた。また、ブタジエンの値段が高騰しており、将来さらに原材料の値段が劇的に高騰することが予想され、タイヤ材料においても低価格なオレフィン資源の活用が必要とされている。

この問題に対し、オレフィンを主成分としたエチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）を配合することで耐候性が改良されたが、共役ジエンとの相溶性が悪く、耐亀裂成長性が低下するという問題があった（例えば、特許文献7参照）。

[0008] また、共役ジエンと非共役オレフィンの共重合体を配合ゴムへ適用することで、共重合体中の共役ジエン部分（共役ジエン化合物由来部分）の二重結合が共役重合体に比べて少なくなるため、耐オゾン性が向上する。また、ゴム組成物を様々な用途（タイヤやベルトコンベア、防振ゴムなど）に適用したときに求められる耐オゾン性以外の要求特性の一つとして耐亀裂成長性を良好にすることが挙げられる。

ここで、チーグラ-ナッタ触媒に代表される触媒系を用いた配位アニオン重合では、オレフィンやジエンの単独重合が可能であることがよく知られている。しかしながら、このような重合反応系では、オレフィンとジエンとを効率良く共重合させることは困難であるという問題があった。

これらの問題に対し、上記特許文献1～6において、上述したような技術が開示されているが、上記特許文献1～6には、共役ジエン化合物由来部分における共役ジエン化合物の1，2付加体部分（3，4付加体部分を含む）含量が5%以下である共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体と、共役ジエン系重合体とを混合することで、耐オゾン性（耐候性）及び耐亀裂成長性に優れたゴムが得られることについては記載も示唆もされていない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2000-154210号公報

特許文献2：特開2006-249442号公報

特許文献3：特表2006-503141号公報

特許文献4：特開平 1 1－2 2 8 7 4 3 号公報

特許文献5：特開 2 0 0 0－8 6 8 5 7 号公報

特許文献6：特開 2 0 0 0－1 5 4 2 7 9 号公報

特許文献7：特開 2 0 0 0－0 6 3 6 3 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] そこで、本発明の目的は、低発熱性に優れ、耐熱性、耐オゾン性（耐候性）に優れたゴム、さらには耐亀裂成長性に優れたゴムを製造するのに用いられ、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体、該共重合体を含むゴム組成物、該ゴム組成物をタイヤのサイドウォール部材に用いたタイヤサイド用ゴム組成物、該ゴム組成物を架橋して得られた架橋ゴム組成物、及び、前記ゴム組成物又は前記架橋ゴム組成物を用いたタイヤを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の触媒の存在下、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとを重合させることにより、共役ジエン化合物由来部分の 1，2 付加体部分（3，4 付加体部分を含む）含量が 5 % 以下である共重合体が見出され、本発明を完成させるに至った。

[0012] 即ち、本発明の共重合体は、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体であって、共役ジエン化合物由来部分の 1，2 付加体部分（3，4 付加体部分を含む）含量が 5 % 以下であることを特徴とする。

[0013] 本発明の共重合体は、前記共役ジエン化合物由来部分のシス-1，4 結合量が、5 0 m o l % を超えることが好ましい。

[0014] 本発明の共重合体は、非共役オレフィン由来部分の含有量が 0 m o l % を超え且つ 5 0 m o l % 以下であることが好ましい。

[0015] 本発明の共重合体は、ポリスチレン換算重量平均分子量が 1 0，0 0 0 ～ 1 0，0 0 0，0 0 0 であることが好ましい。

- [0016] 本発明の共重合体は、分子量分布 (M_w/M_n) が 10 以下であることが好ましい。
- [0017] 本発明の共重合体は、前記非共役オレフィンが、非環状オレフィンであることが好ましい。
- [0018] 本発明の共重合体は、前記非共役オレフィンが、炭素数が 2～10 であることが好ましい。
- [0019] 本発明の共重合体は、前記非共役オレフィンが、エチレン、プロピレン及び 1-ブテンよりなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましく、エチレンであることがより好ましい。
- [0020] 本発明の共重合体は、前記共役ジエン化合物が、1,3-ブタジエン及びイソプレンよりなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。
- [0021] 本発明のゴム組成物は、本発明の共重合体を含むことを特徴とする。
- [0022] 本発明のゴム組成物は、共役ジエン系重合体をさらに含むことを特徴とする。
- [0023] 本発明のゴム組成物は、カーボンブラックをさらに含み、該カーボンブラックの窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。
- [0024] 本発明のゴム組成物は、前記カーボンブラックの含有量が、ゴム成分 100 質量部に対して 10 質量部～70 質量部であることが好ましい。
- [0025] 本発明のゴム組成物は、前記共役ジエン系重合体が天然ゴムであることが好ましい。
- [0026] 本発明のゴム組成物は、前記天然ゴムのゴム成分 100 質量部中における含有量が、10 質量部以上であることが好ましい。
- [0027] 本発明のゴム組成物は、前記共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体と、前記共役ジエン系重合体との質量比が $10/90 \sim 90/10$ であることが好ましい。
- [0028] 本発明のゴム組成物は、ゴム成分 100 質量部に対し、架橋剤 0.1 質量部～20 質量部をさらに含むことが好ましい。

[0029] 本発明のタイヤサイド用ゴム組成物は、本発明のゴム組成物をタイヤのサイドウォール部材に用いたことを特徴とする。

[0030] 本発明の架橋ゴム組成物は、本発明のゴム組成物を架橋して得られたことを特徴とする。

[0031] 本発明のタイヤは、本発明のゴム組成物、又は、本発明の架橋ゴム組成物を用いたことを特徴とする。

本発明のタイヤは、本発明のゴム組成物、又は、本発明の架橋ゴム組成物をサイドウォール部材に用いたことを特徴とする。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、低発熱性に優れ、耐熱性、耐オゾン性（耐候性）に優れたゴム、さらには耐亀裂成長性に優れたゴムを製造するのに用いられ、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体、該共重合体を含むゴム組成物、該ゴム組成物をタイヤのサイドウォール部材に用いたタイヤサイド用ゴム組成物、前記ゴム組成物を架橋して得られた架橋ゴム組成物、及び、前記ゴム組成物又は前記架橋ゴム組成物を用いたタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]共重合体Aの¹³C-NMRスペクトルチャートである。

[図2]共重合体AのDSC曲線を示す。

[図3]共重合体BのDSC曲線を示す。

[図4]共重合体CのDSC曲線を示す。

[図5]共重合体DのDSC曲線を示す。

発明を実施するための形態

[0034] （共重合体）

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の共重合体は、共重合体におけるモノマー単位成分として非共役オレフィンを含む。

本発明の共重合体は、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体

であり、共役ジエン化合物由来部分の1、2付加体部分(3、4付加体部分を含む)含量が5%以下であることを特徴とする。

前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体の共役ジエン化合物由来部分における共役ジエン化合物の1、2付加体部分(3、4付加体部分を含む)含量としては、5%以下である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3%以下が好ましく、2%以下がより好ましい。

前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体の共役ジエン化合物由来部分における共役ジエン化合物の1、2付加体部分(3、4付加体部分を含む)含量が5%以下であると、前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体や後述する共役ジエン系重合体の伸長結晶性を改良して、耐亀裂成長性を向上させることができ、さらに、ラジカルの発生を抑制して、耐候性を向上させることができ、さらに、低発熱性、耐熱性を向上させることができる。更には、共役ジエン化合物由来部分の1、2付加体部分(3、4付加体部分を含む)含量が3%以下であると、耐熱性をより向上させることができる。前記共役ジエン化合物由来部分の1、2付加体部分(3、4付加体部分を含む)含量は、2%以下であることがさらに好ましい。

前記1、2付加体部分(3、4付加体部分を含む)含量は、前記共役ジエン化合物由来部分中の量であって、共重合体全体に対する割合ではない。なお、前記共役ジエン化合物部分の1、2付加体部分(3、4付加体部分を含む)含量(共役ジエン化合物由来部分の共役ジエン化合物の1、2付加体部分(3、4付加体部分を含む)含量)は、共役ジエン化合物がブタジエンの場合、1、2-ビニル結合量と同じ意味である。

また、前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体の連鎖構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ブロック、ランダム、テーパー、などが挙げられる。

本共重合体は、例えば、HIPS(高衝撃性ポリスチレン)、ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂)、過酸化物架橋による配合物な

どに適している。

[0035] 本発明の共重合体は、共役ジエン化合物由来部分のシス-1,4結合量が50mol%超であることが好ましい。更に好ましくは75%以上、より好ましくは85%以上、より更に好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上、最も好ましくは97%以上である。共役ジエン化合物由来部分のシス-1,4結合量が上記の範囲内であれば、ガラス転移温度(T_g)が低く、耐亀裂成長性が良好である。

前記共役ジエン化合物由来部分のシス1,4-結合量が、50%未満であると、耐久性（耐破壊特性や耐亀裂成長性）が悪化したり、伸張結晶性が発現しないことがある。

一方、前記共役ジエン化合物由来部分のシス1,4-結合量が、特に好ましい範囲内にあると、耐久性（耐破壊特性や耐亀裂成長性）及び伸張結晶性の点で有利である。

なお、前記シス-1,4結合量は、前記共役ジエン化合物由来部分中の量であって、共重合体全体に対する割合ではない。

[0036] 本発明の共重合体は、低分子量化の問題が起こることも無く、その重量平均分子量(M_w)は特に限定されるものでもないが、高分子構造材料への適用の観点から、該共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)は10,000~10,000,000が好ましく、10,000~1,000,000がより好ましく、50,000~600,000が更に好ましい。また、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比で表される分子量分布(M_w/M_n)は、10以下が好ましく、5以下が更に好ましい。分子量分布が10を超えると物性が均一でなくなるからである。ここで、平均分子量及び分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレンを標準物質として求めることができる。

[0037] 本発明の共重合体は、非共役オレフィン由来部分の含有量が0mol%を超え且つ100mol%未満であることが好ましい。非共役オレフィン由来部分の含有量が上記の特定した範囲内であれば、破断強度等の機械的性質を

より確実に向上させることができる。また、共重合体の相分離を起こすことなく、破断強度等の機械的性質を向上させる観点から、上記非共役オレフィン由来部分の含有量が0 m o l %を超え且つ5 0 m o l %以下であることがより好ましく、0 m o l %を超え且つ4 0 m o l %以下であることが特に好ましい。

前記共役ジエン化合物ー非共役オレフィン共重合体における前記非共役オレフィン由来部分の含有量が、5 0 m o l %超であると、後述する共役ジエン系重合体との相溶性が低下して、耐候性及び耐亀裂成長性が低下することがある。

一方、前記共役ジエン化合物ー非共役オレフィン共重合体における前記非共役オレフィン由来部分の含有量が、前記より好ましい範囲内であると、加工性の点で、有利である。

[0038] 一方、本発明の共重合体は、共役ジエン化合物由来部分の含有量が0 m o l %を超え且つ1 0 0 m o l %未満であることが好ましく、5 0 m o l %以上で且つ1 0 0 m o l %未満であることがより好ましく、6 0 m o l %以上で且つ1 0 0 m o l %未満であることが特に好ましい。共役ジエン化合物由来部分の含有量が上記の特定した範囲内にあれば、本発明の共重合体は、エラストマーとして均一にふるまうことが可能となる。

前記共役ジエン化合物ー非共役オレフィン共重合体における前記共役ジエン化合物由来部分の含有量が、5 0 m o l %未満であると、プラスチックに近いエラストマーとしての特性が低く、十分な耐亀裂性が得られないことがあり、また、後述する共役ジエン系重合体との相溶性が低下して、耐亀裂成長性が低下することがある。

一方、前記共役ジエン化合物ー非共役オレフィン共重合体における前記共役ジエン化合物由来部分の含有量が、前記より好ましい範囲内であると、加工性及び屈曲疲労性の点で、有利である。

[0039] なお、単量体として用いる共役ジエン化合物は、炭素数が4～12であることが好ましく、4～8であることが更に好ましい。該共役ジエン化合物と

して、具体的には、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。また、これら共役ジエン化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

上述した共役ジエン化合物の具体例のいずれを用いても、同様のメカニズムで本発明の共重合体を調製することができる。

[0040] 一方、単量体として用いる非共役のオレフィン、共役ジエン化合物以外の非共役オレフィンであり、優れた耐熱性や、共重合体の主鎖中に占める二重結合の割合を減らし、結晶性を低下させることでエラストマーとしての設計自由度を高めることが可能となる。また、上記非共役オレフィンとしては、非環状オレフィンであることも好ましく、また、 α -オレフィンであることも好ましい。更に、該非共役オレフィンの炭素数は2～10であることが好ましい。従って、上記非共役オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等が好適に挙げられ、これらの中でも、エチレン、プロピレン及び1-ブテンがより好ましく、エチレンが特に好ましい。 α -オレフィンはオレフィンの α 位に二重結合を有するため、共役ジエンとの共重合を効率よく行うことができる。これら非共役オレフィンは、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、オレフィンは、脂肪族不飽和炭化水素で、炭素-炭素二重結合を1個以上有する化合物を指す。

[0041] また、非共役オレフィンの単量体単位からなるブロック部分を備える場合には、静的結晶性を示すため、破断強度等の機械的性質に優れることができる。なお、ブロック部分には、マルチブロック部分も含まれる。なお、(X-Y)又は(Y-X)の構造を複数備えるブロック共重合体をマルチブロック部分と称する(ここで、Xは、非共役オレフィンの単量体からなるブロック部分であり、Yは、共役ジエン化合物の単量体単位からなるブロック部分である)。

[0042] 次に、本発明の共重合体の製造方法を詳細に説明する。但し、以下に詳述

する製造方法は、あくまで例示に過ぎない。

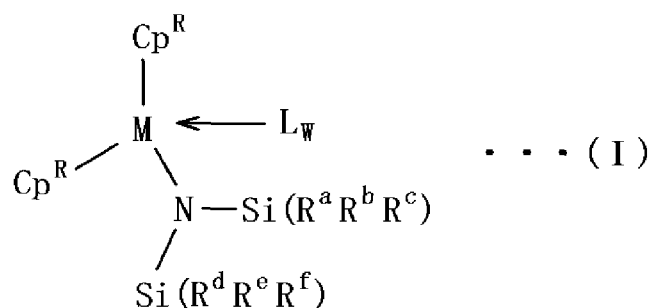
本発明の共重合体の第一の製造方法は、下記に示す重合触媒または重合触媒組成物の存在下、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとを重合させる工程を含む。なお、重合方法としては、溶液重合法、懸濁重合法、液相塊状重合法、乳化重合法、気相重合法、固相重合法等の任意の方法を用いることができる。また、重合反応に溶媒を用いる場合、用いられる溶媒は重合反応において不活性であればよく、例えば、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、またそれらの混合物等が挙げられる。

[0043] 上記製造方法によれば、上記重合触媒または重合触媒組成物を用いること以外は、通常の配位イオン重合触媒による重合体の製造方法と同様にして、単量体である共役ジエン化合物と非共役オレフィンを共重合させることができる。

[0044] <第一の重合触媒組成物>

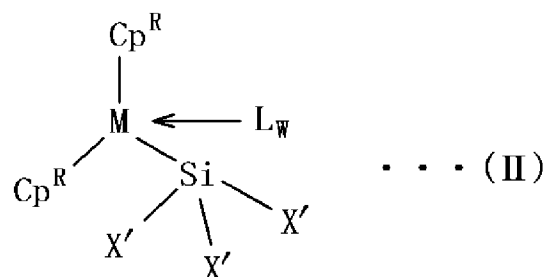
上記重合触媒組成物としては、下記一般式（I）：

[化1]



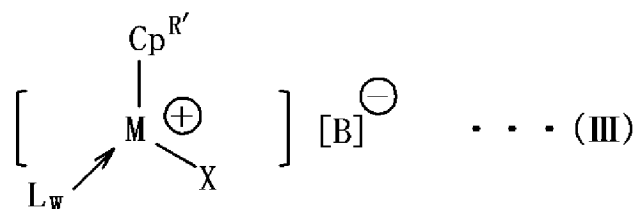
（式中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、 Cp^{R} は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、 $\text{R}^{\text{a}} \sim \text{R}^{\text{f}}$ は、それぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基又は水素原子を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示す）で表されるメタロセン錯体、及び下記一般式（II）：

[化2]



(式中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、 Cp^{R} は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、 X' は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示す)で表されるメタロセン錯体、並びに下記一般式(III)：

[化3]



(式中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、 $\text{Cp}^{\text{R}'}$ は、無置換もしくは置換シクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニルを示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示し、 $[\text{B}]^{-}$ は、非配位性アニオンを示す)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体からなる群より選択される少なくとも1種類の錯体を含む重合触媒組成物(以下、第一重合触媒組成物ともいう)が挙げられ、該重合触媒組成物は、更に、通常メタロセン錯体を含む重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含んでいてもよい。ここで、メタロセン錯体は、一つ又は二つ以上のシクロペンタジエニル又はその誘導体が中心金属に結合した錯体化合物であり、特

に、中心金属に結合したシクロペンタジエニル又はその誘導体が一つであるメタロセン錯体を、ハーフメタロセン錯体と称することがある。なお、重合反応系において、第一重合触媒組成物に含まれる錯体の濃度は0.1～0.0001mol/lの範囲であることが好ましい。

[0045] 上記一般式(1)及び式(11)で表されるメタロセン錯体において、式

中の Cp^R は、無置換イソプレニル又は置換イソプレニルである。イソプレニル環を

基本骨格とする Cp^R は、 C_9H_7-X 又は $C_9H_{11-X}R^X$ で示され得る。こ

で、 X は0～7又は0～11の整数である。また、 R はそれぞれ独立して

ヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル

基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることが更に好

ましく、1～8であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具

体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ペンジル基等が好適に挙げら

れる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタ

ニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基

を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記の

ヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリ

メチルシリル基等が挙げられる。置換イソプレニルとして、具体的には、2-

フェニルイソプレニル、2-メチルイソプレニル等が挙げられる。なお、一般式

(1)及び式(11)における二つの Cp^R は、それぞれ互いに同一でも異な

っていてもよい。

[0046] 上記一般式(11)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体において

、式中の Cp^R は、無置換もしくは置換のシクロペンタジエニル、イソプレ

ニル又はフルオレニルであり、これらの中でも、無置換もしくは置換のイソプ

ニルであることが好ましい。シクロペンタジエニル環を基本骨格とする Cp^R

は、 C_5H_5-X 又は $C_5H_5-XR^X$ で示される。ここで、 X は0～5の整数である。また、 R

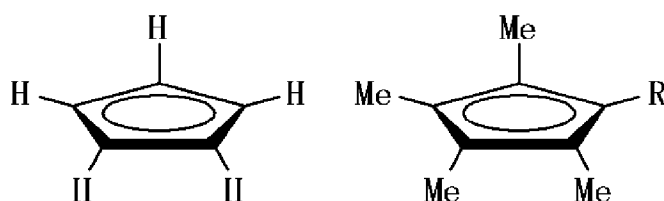
はそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好まし

い。ヒドロカルビル基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10

であることが更に好ましく、1～8であることが一層好ましい。該ヒドロカ

ルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。シクロペンタジエニル環を基本骨格とする $Cp^{R'}$ として、具体的には、以下のものが例示される。

[化4]



(式中、Rは水素原子、メチル基又はエチル基を示す。)

[0047] 一般式(III)において、上記インデニル環を基本骨格とする $Cp^{R'}$ は、一般式(I)の Cp^R と同様に定義され、好ましい例も同様である。

[0048] 一般式(III)において、上記フルオレニル環を基本骨格とする $Cp^{R'}$ は、 $C_{13}H_{9-x}R_x$ 又は $C_{13}H_{17-x}R_x$ で示され得る。ここで、Xは0～9又は0～17の整数である。また、Rはそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることが更に好ましく、1～8であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。

[0049] 一般式(I)、式(II)及び式(III)における中心金属Mは、ラン

タノイド元素、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、原子番号57～71の15元素が含まれ、これらのいずれでもよい。中心金属Mとしては、サマリウムSm、ネオジウムNd、プラセオジウムPr、ガドリニウムGd、セリウムCe、ホルミウムHo、スカンジウムSc及びイットリウムYが好適に挙げられる。

[0050] 一般式(I)で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子 $[-N(SiR_3)_2]$ を含む。シリルアミド配位子に含まれるR基(一般式(I)における $R^a \sim R^f$)は、それぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基又は水素原子である。また、 $R^a \sim R^f$ のうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましい。 $R^a \sim R^f$ のうち少なくとも一つを水素原子にすることで、触媒の合成が容易になり、また、ケイ素まわりのかさ高さが低くなるため、非共役オレフィンが導入され易くなる。同様の観点から、 $R^a \sim R^c$ のうち少なくとも一つが水素原子であり、 $R^d \sim R^f$ のうち少なくとも一つが水素原子であることが更に好ましい。なお、アルキル基としては、メチル基が好ましい。

[0051] 一般式(II)で表されるメタロセン錯体は、シリル配位子 $[-SiX'_3]$ を含む。シリル配位子 $[-SiX'_3]$ に含まれる X' は、下記で説明される一般式(III)のXと同様に定義される基であり、好ましい基も同様である。

[0052] 一般式(III)において、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基及び炭素数1～20の炭化水素基からなる群より選択される基である。ここで、上記アルコキシド基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の脂肪族アルコキシ基；フェノキシ基、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基等のアリールオキシド基(芳香族アルコキシ基)が挙げられ、これらの中でも、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ基が好ましい。

- [0053] 一般式 (I I I) において、Xが表すチオラート基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオn-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオsec-ブトキシ基、チオtert-ブトキシ基等の脂肪族チオラート基；チオフエノキシ基、2, 6-ジ-tert-ブチルチオフエノキシ基、2, 6-ジイソプロピルチオフエノキシ基、2, 6-ジネオペンチルチオフエノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルチオフエノキシ基、2-tert-ブチル-6-チオネオペンチルチオフエノキシ基、2-イソプロピル-6-チオネオペンチルチオフエノキシ基、2, 4, 6-トリイソプロピルチオフエノキシ基等のアリールチオラート基が挙げられ、これらの中でも、2, 4, 6-トリイソプロピルチオフエノキシ基が好ましい。
- [0054] 一般式 (I I I) において、Xが表すアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニルアミド基、2, 6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2, 6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニルアミド基等のアリールアミド基；ビストリメチルシリルアミド基等のビストリアルキルシリルアミド基が挙げられ、これらの中でも、ビストリメチルシリルアミド基が好ましい。
- [0055] 一般式 (I I I) において、Xが表すシリル基としては、トリメチルシリル基、トリス（トリメチルシリル）シリル基、ビス（トリメチルシリル）メチルシリル基、トリメチルシリル（ジメチル）シリル基、トリイソプロピルシリル（ビストリメチルシリル）シリル基等が挙げられ、これらの中でも、トリス（トリメチルシリル）シリル基が好ましい。
- [0056] 一般式 (I I I) において、Xが表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子のいずれでもよいが、塩素原子又は臭素原子が好ましい。また、Xが表す炭素数1～20の炭化水素基として、具

体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等の直鎖又は分枝鎖の脂肪族炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基；ベンジル基等のアラルキル基等の他；トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基等のケイ素原子を含有する炭化水素基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基、イソブチル基、トリメチルシリルメチル基等が好ましい。

[0057] 一般式(III)において、Xとしては、ビストリメチルシリルアミド基又は炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。

[0058] 一般式(III)において、 $[B]^-$ で示される非配位性アニオンとしては、例えば、4価のホウ素アニオンが挙げられる。該4価のホウ素アニオンとして、具体的には、テトラフェニルボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル，ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル)，フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7，8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられ、これらの中でも、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが好ましい。

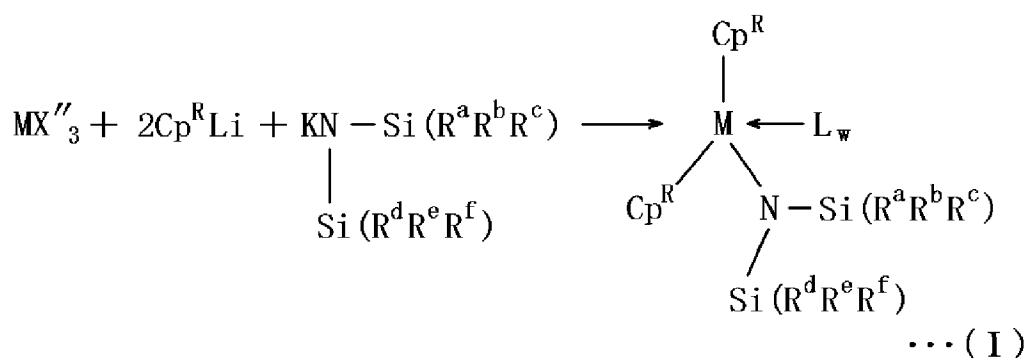
[0059] 上記一般式(I)及び式(II)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体は、更に0～3個、好ましくは0～1個の中性ルイス塩基Lを含む。ここで、中性ルイス塩基Lとしては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記錯体が複数の中性ルイス

塩基Lを含む場合、中性ルイス塩基Lは、同一であっても異なってもよい。

[0060] また、上記一般式(1)及び式(11)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(111)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体は、単量体として存在していてもよく、二量体又はそれ以上の多量体として存在していてもよい。

[0061] 上記一般式(1)で表されるメタロセン錯体は、例えば、溶媒中でランタノイドトリスハライド、スカンジウムトリスハライド又はイットリウムトリスハライドを、インデニルの塩（例えばカリウム塩やリチウム塩）及びビス（トリアルキルシリル）アミドの塩（例えばカリウム塩やリチウム塩）と反応させることで得ることができる。なお、反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また、反応時間は任意であるが、数時間～数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料及び生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンを用いればよい。以下に、一般式(1)で表されるメタロセン錯体を得るための反応例を示す。

[化5]

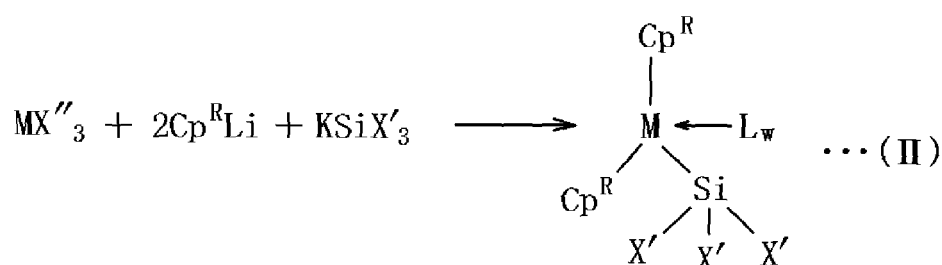


（式中、X''はハライドを示す。）

[0062] 上記一般式(11)で表されるメタロセン錯体は、例えば、溶媒中でランタノイドトリスハライド、スカンジウムトリスハライド又はイットリウムトリスハライドを、インデニルの塩（例えばカリウム塩やリチウム塩）及びシリルの塩（例えばカリウム塩やリチウム塩）と反応させることで得ることが

できる。なお、反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また、反応時間は任意であるが、数時間～数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料及び生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンを用いればよい。以下に、一般式（ⅠⅠ）で表されるメタロセン錯体を得るための反応例を示す。

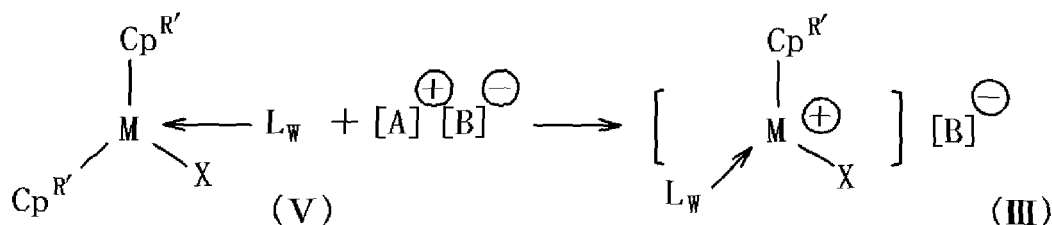
[化6]



（式中、X'はハライドを示す。）

[0063] 上記一般式（ⅠⅠⅠ）で表されるハーフメタロセンカチオン錯体は、例えば、次の反応により得ることができる。

[化7]



[0064] ここで、一般式（ⅠⅤ）で表される化合物において、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Cp^{R'}は、それぞれ独立して無置換もしくは置換シクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニルを示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示す。また、一般式[A]⁺[B]⁻で表されるイオン性化合物において、[A]⁺は、カチオンを示し、[B]⁻は、非配位性アニオンを示す。

[0065] [A]⁺で表されるカチオンとしては、例えば、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アミンカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等が挙げられる。カルボニウムカチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（置換フェニル）カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ（置換フェニル）カルボニルカチオンとして、具体的には、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン等が挙げられる。アミンカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン等のトリアルキルアンモニウムカチオン；N，N-ジメチルアニリニウムカチオン、N，N-ジエチルアニリニウムカチオン、N，N-2，4，6-ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN，N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらカチオンの中でも、N，N-ジアルキルアニリニウムカチオン又はカルボニウムカチオンが好ましく、N，N-ジアルキルアニリニウムカチオンが特に好ましい。

[0066] 上記反応に用いる一般式 [A]⁺ + [B]⁻で表されるイオン性化合物としては、上記の非配位性アニオン及びカチオンからそれぞれ選択し組み合わせた化合物であって、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が好ましい。また、一般式 [A]⁺ + [B]⁻で表されるイオン性化合物は、メタロセン錯体に対して0.1～10倍モル加えることが好ましく、約1倍モル加えることが更に好ましい。なお、一般式 (I-1) で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を重合反応に用いる場合、

一般式 (I I I) で表されるハーフメタロセンカチオン錯体をそのまま重合反応系中に提供してもよいし、上記反応に用いる一般式 (I V) で表される化合物と一般式 $[A] + [B]^-$ で表されるイオン性化合物を別個に重合反応系中に提供し、反応系中で一般式 (I I I) で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を形成させてもよい。また、一般式 (I) 又は式 (I I) で表されるメタロセン錯体と一般式 $[A] + [B]^-$ で表されるイオン性化合物とを組み合わせる使用することにより、反応系中で一般式 (I I I) で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を形成させることもできる。

[0067] 一般式 (I) 及び式 (I I) で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式 (I I I) で表されるハーフメタロセンカチオン錯体の構造は、X線構造解析により決定することが好ましい。

[0068] 上記第一重合触媒組成物に用いることができる助触媒は、通常メタロセン錯体を含む重合触媒組成物の助触媒として用いられる成分から任意に選択され得る。該助触媒としては、例えば、アルミノキサン、有機アルミニウム化合物、上記のイオン性化合物等が好適に挙げられる。これら助触媒は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0069] 上記アルミノキサンとしては、アルキルアルミノキサンが好ましく、例えば、メチルアルミノキサン (MAO)、修飾メチルアルミノキサン等が挙げられる。また、修飾メチルアルミノキサンとしては、MMAO-3A (東ソーファインケム社製) 等が好ましい。なお、上記第一重合触媒組成物におけるアルミノキサンの含有量は、メタロセン錯体の中心金属Mと、アルミノキサンのアルミニウム元素Alとの元素比率Al/Mが、10~1000程度、好ましくは100程度となるようにすることが好ましい。

[0070] 一方、上記有機アルミニウム化合物としては、一般式 $AlR'R''$ (式中、R及びR'はそれぞれ独立してC₁~C₁₀の炭化水素基又は水素原子であり、R''はC₁~C₁₀の炭化水素基である) で表される有機アルミニウム化合物が好ましい。また、上記有機アルミニウム化合物の具体例としては、例えば、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、アルキ

ルアルミニウムジクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましい。更に、トリアルキルアルミニウムとしては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が挙げられる。なお、上記重合触媒組成物における有機アルミニウム化合物の含有量は、メタロセン錯体に対して1～50倍モルであることが好ましく、約10倍モルであることが更に好ましい。

[0071] 更に、上記重合触媒組成物においては、一般式(Ⅰ)及び式(ⅠⅠ)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(ⅠⅠⅠ)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体をそれぞれ、適切な助触媒と組み合わせることで、システム1, 4結合量や得られる共重合体の分子量を増大できる。

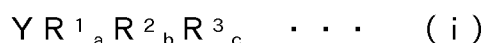
[0072] <第二の重合触媒組成物>

また、上記重合触媒組成物としては、

(A) 成分：希土類元素化合物又は該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物であって、希土類元素と炭素との結合を有さない該希土類元素化合物又は反応物と、

(B) 成分：非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B-1)、アルミノキサン(B-2)、並びにルイス酸、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物及び活性ハロゲンを含む有機化合物のうち少なくとも一種のハロゲン化合物(B-3)よりなる群から選択される少なくとも一種とを含む重合触媒組成物(以下、第二重合触媒組成物ともいう)を好適に挙げることもでき、該重合触媒組成物が、イオン性化合物(B-1)及びハロゲン化合物(B-3)の少なくとも一種を含む場合、該重合触媒組成物は、更に、

(C) 成分：下記一般式(i)：



[式中、Yは、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族から選択される金属であり、R¹及びR²は、同一又は異なり、炭素数1～10の炭化水素基又は水素原子で、R³は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R³

は上記 R^1 又は R^2 と同一又は異なってもよく、また、 Y が周期律表第 1 族から選択される金属である場合には、 a は 1 で且つ b 及び c は 0 であり、 Y が周期律表第 2 族及び第 12 族から選択される金属である場合には、 a 及び b は 1 で且つ c は 0 であり、 Y が周期律表第 13 族から選択される金属である場合には、 a 、 b 及び c は 1 である] で表される有機金属化合物を含むことを特徴とする。

前記共重合体の製造方法に用いる第二重合触媒組成物は、上記 (A) 成分及び (B) 成分を含むことを要し、ここで、該重合触媒組成物が、上記イオン性化合物 (B-1) 及び上記ハロゲン化合物 (B-3) の少なくとも一種を含む場合には、更に、前記 (C) 成分を含むことを要する。

上記イオン性化合物 (B-1) 及び上記ハロゲン化合物 (B-3) は、(A) 成分へ供給するための炭素原子が存在しないため、該 (A) 成分への炭素供給源として、上記 (C) 成分が必要となる。なお、上記重合触媒組成物が上記アルミノキサン (B-2) を含む場合であっても、該重合触媒組成物は、上記 (C) 成分を含むことができる。また、上記第二重合触媒組成物は、通常の希土類元素化合物系の重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含んでいてもよい。なお、重合反応系において、第二重合触媒組成物に含まれる (A) 成分の濃度は $0.1 \sim 0.0001 \text{ mol/l}$ の範囲であることが好ましい。

[0073] 上記第二重合触媒組成物に用いる (A) 成分は、希土類元素化合物又は該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物であり、ここで、希土類元素化合物及び該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物は、希土類元素と炭素との結合を有さない。該希土類元素化合物及び反応物が希土類元素-炭素結合を有さない場合、化合物が安定であり、取り扱いやすい。ここで、希土類元素化合物とは、周期律表中の原子番号 57～71 の元素から構成されるランタノイド元素又はスカンジウムもしくはイットリウムを含有する化合物である。なお、ランタノイド元素の具体例としては、ランタニウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガ

ドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミニウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを挙げることができる。なお、上記（A）成分は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0074] また、上記希土類元素化合物は、希土類金属が2価もしくは3価の塩又は錯体化合物であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子及び有機化合物残基から選択される1種又は2種以上の配位子を含有する希土類元素化合物であることが更に好ましい。更に、上記希土類元素化合物又は該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物は、下記一般式（X I）又は（X I I）：



[式中、 M^{11} は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、 X^{11} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基、アルデヒド残基、ケトン残基、カルボン酸残基、チオカルボン酸残基又はリン化合物残基を示し、 L^{11} は、ルイス塩基を示し、 w は、0～3を示す]で表されることができる。

[0075] 上記希土類元素化合物の希土類元素に結合する基（配位子）として、具体的には、水素原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の脂肪族アルコキシ基；フェノキシ基、2，6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ基、2，6-ジイソプロピルフェノキシ基、2，6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基等の芳香族アルコキシ基；チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオ*n*-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオ*sec*-ブトキシ基、チオ*tert*-ブトキシ基等の脂肪族チオラート基；チオフェノキシ基、2，6-ジ-*tert*-ブチルチオフェノキシ基、2，6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2，6-ジネオペンチルチオ

エノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリイソプロピルチオフェノキシ基等のアリールチオラート基；ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニルアミド基、2, 6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2, 6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2, 4, 6-tert-ブチルフェニルアミド基等のアリールアミド基；ビストリメチルシリルアミド基等のビストリアルキルシリルアミド基；トリメチルシリル基、トリス（トリメチルシリル）シリル基、ビス（トリメチルシリル）メチルシリル基、トリメチルシリル（ジメチル）シリル基、トリイソプロピルシリル（ビストリメチルシリル）シリル基等のシリル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。更には、サリチルアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-3-ナフトアルデヒド等のアルデヒドの残基；2'-ヒドロキシアセトフェノン、2'-ヒドロキシブチロフェノン、2'-ヒドロキシプロピオフェノン等のヒドロキシフェノンの残基；アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニルアセトン、イソブチルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン等のジケトンの残基；イソ吉草酸、カプリル酸、オクタン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、シクロペントンカルボン酸、ナフテン酸、エチルヘキサン酸、ビバール酸、バーサチック酸〔シェル化学（株）製の商品名、C10モノカルボン酸の異性体の混合物から構成される合成酸〕、フェニル酢酸、安息香酸、2-ナフトエ酸、マレイン酸、コハク酸等のカルボン酸の残基；ヘキサントチオ酸、2, 2-ジメチルブタンチオ酸、デカンチオ酸、チオ安息香酸等のチオカルボン酸の残

基、リン酸ジブチル、リン酸ジペンチル、リン酸ジヘキシル、リン酸ジヘプチル、リン酸ジオクチル、リン酸ビス（２－エチルヘキシル）、リン酸ビス（１－メチルヘプチル）、リン酸ジラウリル、リン酸ジオレイル、リン酸ジフェニル、リン酸ビス（*p*－ノニルフェニル）、リン酸ビス（ポリエチレングリコール－*p*－ノニルフェニル）、リン酸（ブチル）（２－エチルヘキシル）、リン酸（１－メチルヘプチル）（２－エチルヘキシル）、リン酸（２－エチルヘキシル）（*p*－ノニルフェニル）等のリン酸エステル残基；２－エチルヘキシルホスホン酸モノブチル、２－エチルヘキシルホスホン酸モノ－２－エチルヘキシル、フェニルホスホン酸モノ－２－エチルヘキシル、２－エチルヘキシルホスホン酸モノ－*p*－ノニルフェニル、ホスホン酸モノ－２－エチルヘキシル、ホスホン酸モノ－１－メチルヘプチル、ホスホン酸モノ－*p*－ノニルフェニル等のホスホン酸エステル残基、ジブチルホスフィン酸、ビス（２－エチルヘキシル）ホスフィン酸、ビス（１－メチルヘプチル）ホスフィン酸、ジラウリルホスフィン酸、ジオレイルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ビス（*p*－ノニルフェニル）ホスフィン酸、ブチル（２－エチルヘキシル）ホスフィン酸、（２－エチルヘキシル）（１－メチルヘプチル）ホスフィン酸、（２－エチルヘキシル）（*p*－ノニルフェニル）ホスフィン酸、ブチルホスフィン酸、２－エチルヘキシルホスフィン酸、１－メチルヘプチルホスフィン酸、オレイルホスフィン酸、ラウリルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、*p*－ノニルフェニルホスフィン酸等のホスフィン酸残基を挙げることできる。なお、これらの配位子は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、助触媒と反応して活性種を形成しやすい点で、アミド基が好ましい。

[0076] 上記第二重合触媒組成物に用いる（Ａ）成分において、上記希土類元素化合物と反応するルイス塩基としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記希土類元素化合物が複数のルイス塩基と反応する場合（式（X 1）及び（X 1

1) においては、wが2又は3である場合)、ルイス塩基 L^{11} は、同一であっても異なってもよい。

[0077] 上記第二重合触媒組成物に用いる(B)成分は、イオン性化合物(B-1)、アルミノキサン(B-2)及びハロゲン化合物(B-3)よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物である。なお、上記第二重合触媒組成物における(B)成分の合計の含有量は、(A)成分に対して0.1~50倍モルであることが好ましい。

[0078] 上記(B-1)で表されるイオン性化合物は、非配位性アニオンとカチオンとからなり、上記(A)成分である希土類元素化合物又はそのルイス塩基との反応物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物等を挙げることができる。ここで、非配位性アニオンとしては、例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル, ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル), フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられる。一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等を挙げることができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(置換フェニル)カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ(置換フェニル)カルボニルカチオンとして、より具体的には、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオン等が挙げられる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン

、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン（例えば、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオン）等のトリアルキルアンモニウムカチオン；N，N-ジメチルアニリニウムカチオン、N，N-ジエチルアニリニウムカチオン、N，N-2，4，6-ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN，N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。従って、イオン性化合物としては、上述の非配位性アニオン及びカチオンからそれぞれ選択し組み合わせた化合物が好ましく、具体的には、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が好ましい。また、これらのイオン性化合物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるイオン性化合物の含有量は、（A）成分に対して0.1～10倍モルであることが好ましく、約1倍モルであることが更に好ましい。

[0079] 上記（B-2）で表されるアルミノキサンは、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られる化合物であり、例えば、一般式： $(-A-(R')O-)$ で示される繰り返し単位を有する鎖状アルミノキサン又は環状アルミノキサン（式中、 R' は炭素数1～10の炭化水素基であり、一部の炭化水素基はハロゲン原子及び／又はアルコキシ基で置換されてもよく、繰り返し単位の重合度は、5以上が好ましく、10以上が更に好ましい）を挙げることができる。ここで、 R' として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基が好ましい。また、アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミ

ニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム及びその混合物等が挙げられ、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。例えば、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムとの混合物を原料として用いたアルミノキサンを好適に用いることができる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるアルミノキサンの含有量は、(A)成分を構成する希土類元素Mと、アルミノキサンのアルミニウム元素Alとの元素比率Al/Mが、10～1000程度となるようにすることが好ましい。

[0080] 上記(B-3)で表されるハロゲン化合物は、ルイス酸、金属ハロゲン化合物とルイス塩基との錯化合物及び活性ハロゲンを含む有機化合物のうち少なくとも一種からなり、例えば、上記(A)成分である希土類元素化合物又はそのルイス塩基との反応物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成することができる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるハロゲン化合物の合計の含有量は、(A)成分に対して1～5倍モルであることが好ましい。

[0081] 上記ルイス酸としては、 $B(C_6F_5)_3$ 等のホウ素含有ハロゲン化合物、 $Al(C_6F_5)_3$ 等のアルミニウム含有ハロゲン化合物を使用できる他、周期律表中の第III, IV, V, VI又はVII族に属する元素を含有するハロゲン化合物を用いることもできる。好ましくはアルミニウムハロゲン化物又は有機金属ハロゲン化物が挙げられる。また、ハロゲン元素としては、塩素又は臭素が好ましい。上記ルイス酸として、具体的には、メチルアルミニウムジブROMAイド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジブROMAイド、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジブROMAイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムブROMAイド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブROMAイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムブROMAイド、ジブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキブROMAイド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキブROMAイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジブチル錫ジクロライド、アルミニウムトリブROMAイド、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三塩化リン

、五塩化リン、四塩化錫、四塩化チタン、六塩化タングステン等が挙げられ、これらの中でも、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、エチルアルミニウムセスキブロマイド、エチルアルミニウムジブロマイドが特に好ましい。

[0082] 上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成する金属ハロゲン化物としては、塩化ベリリウム、臭化ベリリウム、ヨウ化ベリリウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化カドミウム、臭化カドミウム、ヨウ化カドミウム、塩化水銀、臭化水銀、ヨウ化水銀、塩化マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガン、塩化レニウム、臭化レニウム、ヨウ化レニウム、塩化銅、ヨウ化銅、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩化金、ヨウ化金、臭化金等が挙げられ、これらの中でも、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が好ましく、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が特に好ましい。

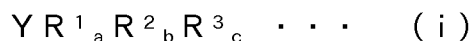
[0083] また、上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成するルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコール等が好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2-エチルヘキシルアルコ

ール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコール等が挙げられ、これらの中でも、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2-エチルヘキサン酸、バーサチック酸、2-エチルヘキシルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコールが好ましい。

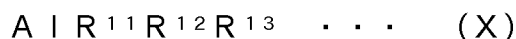
[0084] 上記ルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物1モル当り、0.01～30モル、好ましくは0.5～10モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリマー中に残存する金属を低減することができる。

[0085] 上記活性ハロゲンを含む有機化合物としては、ベンジルクロライド等が挙げられる。

[0086] 上記第二重合触媒組成物に用いる(C)成分は、下記一般式(i)：



[式中、Yは、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族から選択される金属であり、R¹及びR²は、同一又は異なり、炭素数1～10の炭化水素基又は水素原子で、R³は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R³は上記R¹又はR²と同一又は異なってもよく、また、Yが周期律表第1族から選択される金属である場合には、aは1で且つb及びcは0であり、Yが周期律表第2族及び第12族から選択される金属である場合には、a及びbは1で且つcは0であり、Yが周期律表第13族から選択される金属である場合には、a、b及びcは1である]で表される有機金属化合物であり、下記一般式(X)：



[式中、R¹¹及びR¹²は、同一又は異なり、炭素数1～10の炭化水素基又は水素原子で、R¹³は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R¹³は上記R¹¹又はR¹²と同一又は異なってもよい]で表される有機アルミニウム化合物であることが好ましい。式(X)の有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリーn-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリーn-ブチルアルミ

ニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-n-プロピルアルミニウム、水素化ジ-n-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム；エチルアルミニウムジハイドライド、n-プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましい。以上に述べた（C）成分としての有機金属化合物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。なお、上記第二重合触媒組成物における有機アルミニウム化合物の含有量は、（A）成分に対して1～50倍モルであることが好ましく、約10倍モルであることが更に好ましい。

[0087] <重合触媒および第三の重合触媒組成物>

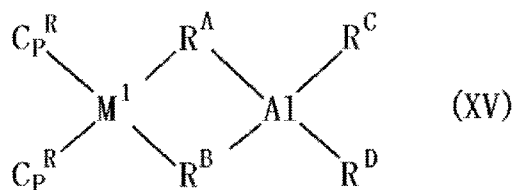
上記重合触媒としては、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの重合用であり、下記式（A）：



[式中、Rはそれぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、該RはMに配位しており、Mはランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Xはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該XはM及びQにμ配位しており、Qは周期律表第13族元素を示し、Yはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示し、該YはQに配位しており、a及びbは2である]で表されるメタロセン系複合触媒が挙げられる。

[0088] 上記メタロセン系複合触媒の好適例においては、下記式（XV）：

[化8]



[式中、M^Iは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Cp^Rは、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、R^A及びR^Bは、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該R^A及びR^Bは、M^I及びAlにμ配位しており、R^C及びR^Dは、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示す]で表されるメタロセン系複合触媒が挙げられる。

[0089] また、上記第三の重合触媒組成物は、上記のメタロセン系複合触媒と、ホウ素アニオンとを含むことを特徴とする。

[0090] <メタロセン系複合触媒>

以下に、上記メタロセン系複合触媒を詳細に説明する。上記メタロセン系複合触媒は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムの希土類元素と周期律表第13族元素とを有し、下記式(A)：



[式中、Rはそれぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、該RはMに配位しており、Mはランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Xはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該XはM及びQにμ配位しており、Qは周期律表第13族元素を示し、Yはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示し、該YはQに配位しており、a及びbは2である]で表されることを特徴とする。上記メタロセン系重合触媒を用いることで、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体を製造することができる。また、上記メタロセン系複合触媒、例えば予めアルミニウム触媒と複合させてなる触媒を用いることで、共重合体合成時に使用されるアルキルアルミニウムの量を低減したり、無くしたり

することが可能となる。なお、従来の触媒系を用いると、共重合体合成時に大量のアルキルアルミニウムを用いる必要がある。例えば、従来の触媒系では、金属触媒に対して10当量以上のアルキルアルミニウムを用いる必要があるところ、上記メタロセン系複合触媒であれば、5当量程度のアルキルアルミニウムを加えることで、優れた触媒作用が発揮される。

[0091] 上記メタロセン系複合触媒において、上記式(A)中の金属Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、原子番号57～71の15元素が含まれ、これらのいずれでもよい。金属Mとしては、サマリウムSm、ネオジムNd、プラセオジムPr、ガドリニウムGd、セリウムCe、ホルミウムHo、スカンジウムSc及びイットリウムYが好適に挙げられる。

[0092] 上記式(A)において、Rは、それぞれ独立して無置換インデニル又は置換インデニルであり、該Rは上記金属Mに配位している。なお、置換インデニル基の具体例としては、例えば、1, 2, 3-トリメチルインデニル基、ヘプタメチルインデニル基、1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニル基等が挙げられる。

[0093] 上記式(A)において、Qは、周期律表第13族元素を示し、具体的には、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム等が挙げられる。

[0094] 上記式(A)において、Xはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該XはM及びQに μ 配位している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアシル基等が挙げられる。なお、 μ 配位とは、架橋構造をとる配位様式のことである。

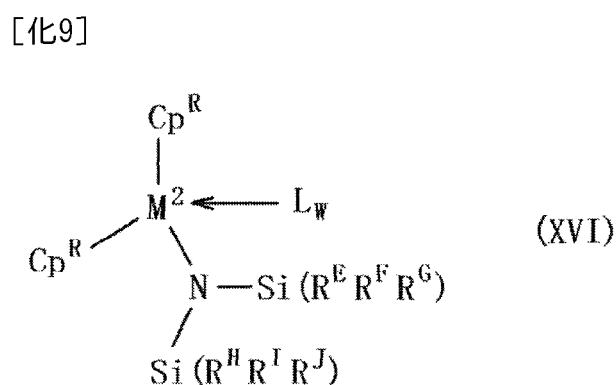
[0095] 上記式(A)において、Yはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示し、該YはQに配位している。ここで、炭素数1～20

[0098] 上記式 (XV) において、 R^A 及び R^B は、それぞれ独立して炭素数 1~20 の炭化水素基を示し、該 R^A 及び R^B は、 M^1 及 A^1 に μ 配位している。ここで、炭素数 1~20 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクタチル基、ノニル基、デシル基、ト

デシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアシル基等が挙げられる。なお、 μ 配位とは、架橋構造をとる配位様式のことである。

[0099] 上記式 (XV) において、 R^C 及び R^D は、それぞれ独立して炭素数 1～20 の炭化水素基又は水素原子である。ここで、炭素数 1～20 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアシル基等が挙げられる。

[0100] なお、上記メタロセン系複合触媒は、例えば、溶媒中で、下記式 (XVI)) :



(式中、 M^2 は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、 Cp^R は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、 $R^E \sim R^J$ は、それぞれ独立して炭素数 1～3 のアルキル基又は水素原子を示し、 L は、中性ルイス塩基を示し、 w は、0～3 の整数を示す) で表されるメタロセン錯体を、 $\text{AlR}^K \text{R}^L \text{R}^M$ で表される有機アルミニウム化合物と反応させることで得られる。なお、反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また、反応時間は任意であるが、数時間～数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料及び生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンやヘキサンを用いればよい。なお、上記メタロセン系複合触媒の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ や X 線構造解析により決定することが好ましい。

- [0101] 上記式 (X V I) で表されるメタロセン錯体において、 Cp^R は、無置換インデニル又は置換インデニルであり、上記式 (X V) 中の Cp^R と同義である。また、上記式 (X V I) において、金属 M^2 は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムであり、上記式 (X V) 中の金属 M^1 と同義である。
- [0102] 上記式 (X V I) で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子 $[-N(SiR_3)_2]$ を含む。シリルアミド配位子に含まれる R 基 ($R^E \sim R^J$ 基) は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は水素原子である。また、 $R^E \sim R^J$ のうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましい。 $R^E \sim R^J$ のうち少なくとも一つを水素原子にすることで、触媒の合成が容易になる。更に、アルキル基としては、メチル基が好ましい。
- [0103] 上記式 (X V I) で表されるメタロセン錯体は、更に 0 ~ 3 個、好ましくは 0 ~ 1 個の中性ルイス塩基 L を含む。ここで、中性ルイス塩基 L としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記錯体が複数の中性ルイス塩基 L を含む場合、中性ルイス塩基 L は、同一であっても異なってもよい。
- [0104] また、上記式 (X V I) で表されるメタロセン錯体は、単量体として存在していてもよく、二量体又はそれ以上の多量体として存在していてもよい。
- [0105] 一方、上記メタロセン系複合触媒の生成に用いる有機アルミニウム化合物は、 $AlR^KR^LR^M$ で表され、ここで、 R^K 及び R^L は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基又は水素原子で、 R^M は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であり、但し、 R^M は上記 R^K 又は R^L と同一でも異なってもよい。炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアシル基等が挙げられる。
- [0106] 上記有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n-プロピルアルミニウム、トリイソプ

ロピルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*t*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-*n*-プロピルアルミニウム、水素化ジ-*n*-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム；エチルアルミニウムジハイドライド、*n*-プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましい。また、これら有機アルミニウム化合物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。なお、上記メタロセン系複合触媒の生成に用いる有機アルミニウム化合物の量は、メタロセン錯体に対して1～50倍モルであることが好ましく、約10倍モルであることが更に好ましい。

[0107] <第三の重合触媒組成物>

また、上記重合触媒組成物は、上記メタロセン系複合触媒と、ホウ素アニオンとを含むことを特徴とし、更に、通常のメタロセン系触媒を含む重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含むことが好ましい。なお、上記メタロセン系複合触媒とホウ素アニオンとを合わせて2成分触媒ともいう。上記第三重合触媒組成物によれば、上記メタロセン系複合触媒と同様に、更にホウ素アニオンを含有するため、各単量体成分の共重合体中での含有量を任意に制御することが可能となる。

[0108] 上記第三重合触媒組成物において、2成分触媒を構成するホウ素アニオンとして、具体的には、4価のホウ素アニオンが挙げられる。例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス（モノフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス

(ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (テトラフルオロメチルフェニル) ボレート、テトラ (トリル) ボレート、テトラ (キシリル) ボレート、(トリフェニル、ペンタフルオロフェニル) ボレート、[トリス (ペンタフルオロフェニル)、フェニル] ボレート、トリデカハイドライドー 7, 8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられ、これらの中でも、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートが好ましい。

[0109] なお、上記ホウ素アニオンは、カチオンと組み合わせられたイオン性化合物として使用することができる。上記カチオンとしては、例えば、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アミンカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等が挙げられる。カルボニウムカチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ (置換フェニル) カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ (置換フェニル) カルボニルカチオンとして、具体的には、トリ (メチルフェニル) カルボニウムカチオン等が挙げられる。アミンカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン等のトリアルキルアンモニウムカチオン；N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらカチオンの中でも、N, N-ジアルキルアニリニウムカチオン又はカルボニウムカチオンが好ましく、N, N-ジアルキルアニリニウムカチオンが特に好ましい。従って、上記イオン性化合物としては、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル

）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が好ましい。なお、ホウ素アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物は、上記メタロセン系複合触媒に対して0.1～10倍モル加えることが好ましく、約1倍モル加えることが更に好ましい。

[0110] なお、上記第三重合触媒組成物においては、上記メタロセン系複合触媒と上記ホウ素アニオンとを用いる必要があるが、上記式（XV I）で表されるメタロセン触媒と有機アルミニウム化合物を反応させる反応系に、ホウ素アニオンが存在していると、上記式（XV）のメタロセン系複合触媒を合成することができない。従って、上記第三重合触媒組成物の調製には、該メタロセン系複合触媒を予め合成し、該メタロセン系複合触媒を単離精製してからホウ素アニオンと組み合わせる必要がある。

[0111] 上記第三重合触媒組成物に用いることができる助触媒としては、例えば、上述の $A \mid R^k R^l R^m$ で表される有機アルミニウム化合物の他、アルミノキサン等が好適に挙げられる。上記アルミノキサンとしては、アルキルアルミノキサンが好ましく、例えば、メチルアルミノキサン（MAO）、修飾メチルアルミノキサン等が挙げられる。また、修飾メチルアルミノキサンとしては、MMAO-3A（東ソーファインケム社製）等が好ましい。なお、これらアルミノキサンは、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0112] なお、本発明の共重合体の第一製造方法においては、上述の通り、上記重合触媒組成物を用いること以外は、通常の配位イオン重合触媒による重合体の製造方法と同様にして、重合を行うことができる。ここで、本発明の共重合体の製造方法は、例えば、（１）単量体として共役ジエン化合物及び該共役ジエン化合物以外の非共役オレフィンを含む重合反応系中に、重合触媒組成物の構成成分を別個に提供し、該反応系中において重合触媒組成物としてもよいし、（２）予め調製された重合触媒組成物を重合反応系中に提供してもよい。また、（２）においては、助触媒によって活性化されたメタロセン錯体（活性種）を提供することも含まれる。なお、重合触媒組成物に含まれ

るメタロセン錯体の使用量は、共役ジエン化合物及び該共役ジエン化合物以外の非共役オレフィンの合計に対して、 $0.0001 \sim 0.01$ 倍モルの範囲が好ましい。

[0113] また、本発明の共重合体の第一製造方法においては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の重合停止剤を用いて、重合を停止させてもよい。

[0114] 本発明の共重合体の第一製造方法において、共役ジエン化合物及び非共役オレフィンの重合反応は、不活性ガス、好ましくは窒素ガスやアルゴンガスの雰囲気下において行われることが好ましい。上記重合反応の重合温度は、特に制限されないが、例えば $-100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、室温程度とすることもできる。なお、重合温度を上げると、重合反応のシースー、4選択性が低下することもある。また、上記重合反応の圧力は、共役ジエン化合物及び非共役オレフィンを十分に重合反応系中に取り込むため、 $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ の範囲が好ましい。また、上記重合反応の反応時間も特に制限されず、例えば1秒 ~ 10 日の範囲が好ましいが、重合される単量体の種類、触媒の種類、重合温度等の条件によって適宜選択することができる。

[0115] 前記共重合体の製造方法において、上記共役ジエン化合物と該共役ジエン化合物以外の非共役オレフィンの重合の際、該非共役オレフィンの圧力は、 $0.1 \text{ MPa} \sim 10 \text{ MPa}$ であることが好ましい。該非共役オレフィンの圧力が 0.1 MPa 以上であれば、反応混合物中に非共役オレフィンを効率的に導入することができる。また、非共役オレフィンの圧力を高くし過ぎて、非共役オレフィンを効率的に導入する効果が頭打ちとなるため、非共役オレフィンの圧力を 10 MPa 以下とするのが好ましい。

[0116] また、本発明の共重合体の第一製造方法において、共役ジエン化合物と非共役オレフィンの重合の際、重合開始時における共役ジエン化合物の濃度 $(m \text{ o l} / \text{l})$ と非共役オレフィンの濃度 $(m \text{ o l} / \text{l})$ とは、下記式：

$$\text{非共役オレフィンの濃度} / \text{共役ジエン化合物の濃度} \geq 1.0$$
 の関係を満たすことが好ましく、更に好ましくは下記式：

非共役オレフィンの濃度／共役ジエン化合物の濃度 ≥ 1.3 の関係を満たし、一層好ましくは下記式：

非共役オレフィンの濃度／共役ジエン化合物の濃度 ≥ 1.7

の関係を満たす。非共役オレフィンの濃度／共役ジエン化合物の濃度の値を 1 以上とすることで、反応混合物中に非共役オレフィンを効率的に導入する

ことができる。

[0117] また、上記第一重合触媒組成物、第二重合触媒組成物、重合触媒又は第三

重合触媒組成物を使用しなくても、即ち、通常の配位イオン重合触媒を使用

する場合であっても、重合反応系中への単量体の仕込み方を調整することで

、本発明の共重合体を製造することができる。即ち、本発明の共重合体の第

二の製造方法は、非共役オレフィンの存在下において、共役ジエン化合物の

投入を制御することで、共重合体の連鎖構造を制御することを特徴とし、こ

れによって、共重合体中の単量体単位の配列を制御することができる。なお

、本発明において、重合反応系とは、共役ジエン化合物と非共役オレフィン

との重合が行われる場所を意味し、具体例としては、反応容器等が挙げられ

る。

[0118] ここで、共役ジエン化合物の投入方法は、連続投入、分割投入のいずれで

あってもよく、更には、連続投入及び分割投入を組み合わせてもよい。また

、連続投入とは、例えば、一定の添加速度で一定の時間添加することという

。

[0119] 具体的には、共役ジエン化合物と非共役オレフィンを重合させる重合反

応系に共役ジエン化合物を分割又は連続投入することで、該重合反応系内の

単量体の濃度比を制御することが可能となり、その結果、得られる共重合体

中の連鎖構造（即ち、単量体単位の配列）を特徴づけることが可能となる。

また、共役ジエン化合物の投入の際に、非共役オレフィンが重合反応系中に

存在することで、共役ジエン化合物単独重合体の生成を抑制することができ

る。なお、共役ジエン化合物の投入は、非共役オレフィンの重合を開始した

後に行ってもよい。

- [0120] 例えば、上記第二製造方法によってブロック共重合体を製造する場合には、あらかじめ非共役オレフィンの重合を開始した重合反応系に、非共役オレフィンの存在下で共役ジエン化合物を連続投入することが有効となる。特に、上記第二製造方法によってマルチブロック共重合体を製造する場合には、「非共役オレフィンを重合反応系中で重合させ、次に、非共役オレフィンの存在下で共役ジエン化合物を該重合反応系中に連続投入する」という操作を2回以上繰り返すことが有効となる。
- [0121] 上記第二製造方法は、上述のように重合反応系中への単量体の仕込み方を特定する以外は特に限定されず、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、液相塊状重合法、乳化重合法、気相重合法、固相重合法等の任意の重合方法を用いることができる。また、上記第二製造方法は、上述のように重合反応系中への単量体の仕込み方を特定する以外は、上記第一製造方法と同様にして、単量体である共役ジエン化合物と非共役オレフィンを共重合させることができる。
- [0122] なお、上記第二製造方法においては、共役ジエン化合物の投入を制御する必要があるが、具体的には、共役ジエン化合物の投入量や共役ジエン化合物の投入回数を制御することが好ましい。また、共役ジエン化合物の投入の制御方法は、例えば、コンピュータ等のプログラムで制御する方法や、タイマー等を用いてアナログで制御する方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上述のように、共役ジエン化合物の投入方法は、特に限定されず、連続投入、分割投入等が挙げられる。ここで、共役ジエン化合物を分割投入する場合、該共役ジエン化合物の投入回数は、特に限定されないが、1～5回の範囲が好ましい。共役ジエン化合物の投入回数が大きくなり過ぎると、ランダム共重合体との区別が困難になる場合がある。
- [0123] また、上記第二製造方法においては、共役ジエン化合物の投入時に、非共役オレフィンが重合反応系に存在していることが必要であるため、非共役オレフィンを重合反応系へ連続的に供給することが好ましい。また、非共役オレフィンの供給方法は、特に限定されるものではない。

[0124] (ゴム組成物)

本発明のゴム組成物としては、本発明の共重合体を含む限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、共役ジエン系重合体；本発明の共重合体及び共役ジエン系重合体以外のゴム成分；無機充填剤、カーボンブラック等の補強性充填剤；架橋剤；その他の成分；などを含むことが好ましい。

[0125] <共重合体>

本発明の共重合体のゴム成分中の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3質量%以上が好ましい。

前記共重合体のゴム成分中の含有量が、3質量%未満であると、本発明の特徴が小さかったり、またはその特徴を発揮しなかったりすることがある。

[0126] <共役ジエン系重合体>

前記共役ジエン系重合体は、モノマー単位成分（共重合体の一部）として非共役オレフィンを含まない重合体（ポリマー）を意味する。なお、スチレンは前記非共役オレフィンに含まれないものとする。

前記共役ジエン系重合体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、天然ゴム、各種ブタジエンゴム、イソプレングム、各種スチレンーブタジエン共重合体ゴム、スチレンーイソプレン共重合体ゴム、スチレンーイソプレンーブタジエン共重合体ゴム、イソプレンーブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリロブタジエンゴム、クロロプレングム、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、天然ゴムが、相溶性がよく、耐亀裂成長性が向上される点で有利である。

[0127] <質量比>

前記共役ジエン化合物ー非共役オレフィン共重合体と前記共役ジエン系重合体との質量比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10/90～90/10が好ましく、25/75～75/25

前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体の質量比が90超/10未満であると、耐破壊特性や加工性が不十分であることがあり、10未満/90超であると耐候性が不十分であることがあり、より好ましい範囲内にあると、各性能のバランスの点で有利である。

[0128] <ゴム成分>

前記ゴム成分としては、前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体、前記共役ジエン系重合体を含み、これら以外のその他のゴムも含まれる。

前記その他のゴム成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0129] 前記ゴム成分100質量部中における前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10質量部～90質量部が好ましく、25質量部～75質量部がより好ましい。

前記ゴム成分100質量部中における記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体の含有量が、10質量部未満であると、耐候性が悪化することがあり、90質量部を超えると、耐破壊性や加工性が悪化することがある。

一方、前記ゴム成分100質量部中における前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体の含有量が、前記より好ましい範囲内であると、各性能のバランスの点で有利である。

[0130] 前記ゴム成分100質量部中における前記共役ジエン系重合体の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、90質量部～10質量部が好ましく、75質量部～25質量部がより好ましい。

前記ゴム成分100質量部中における前記共役ジエン系重合体の含有量が、10質量部未満であると、耐破壊性や加工性が悪化することがあり、90

質量部を超えると、耐候性が悪化することがある。

一方、前記ゴム成分 100 質量部中における前記共役ジエン系重合体の含有量が、前記より好ましい範囲内であると、各性能のバランスの点で有利である。

[0131] 前記ゴム組成物には、必要に応じて補強性充填剤を配合することができる。前記補強性充填剤としては、カーボンブラック、無機充填剤、などを挙げることができ、カーボンブラック及び無機充填剤から選択される少なくとも一種が好ましい。ここで、前記ゴム組成物には、カーボンブラックが含まれることがより好ましい。

[0132] 前記補強性充填剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ゴム成分 100 質量部に対し、5 質量部～200 質量部が好ましい。

前記補強性充填剤の含有量が、5 質量部未満であると、補強性充填剤を入れる効果があまりみられないことがあり、200 質量部を超えると前記補強性充填剤が混ざり込まなくなる傾向があり、ゴム組成物としての性能を低下させることがある。

[0133] <カーボンブラック>

前記カーボンブラックとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、FEF、GPF、SRF、HAF、N339、IISAF、ISAF、SAF、などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積 (N_2SA 、JIS K 6217-2:2001 に準拠する) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $35\text{ m}^2/\text{g} \sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。

前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、得られたゴムの耐久性が低く、十分な耐亀裂成長性が得られないことがあり、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、低ロス性が低下し、また、作業性が悪

いことがある。

なお、前記窒素吸着比表面積 (N_2SA) は、例えば、JIS K 6217-2:2001に準拠して、測定することができる。

前記ゴム成分100質量部に対するカーボンブラックの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10質量部～70質量部が好ましく、20質量部～60質量部がより好ましい。

前記カーボンブラックの含有量が、10質量部未満であると、補強性が不十分で耐破壊性が悪化することがあり、70質量部を超えると、加工性および低ロス性が悪化することがある。

一方、前記カーボンブラックの含有量が、前記より好ましい範囲内であると、各性能のバランスの点で有利である。

[0134] <無機充填剤>

前記無機充填剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリカ、水酸化アルミニウム、クレー、アルミナ、タルク、マイカ、カオリン、ガラスバルーン、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

なお、無機充填剤を用いる時は適宜シランカップリング剤を使用してもよい。

[0135] <架橋剤>

前記架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硫黄系架橋剤、有機過氧化物系架橋剤、無機架橋剤、ポリアミン架橋剤、樹脂架橋剤、硫黄化合物系架橋剤、オキシムーニトロソアミン系架橋剤硫黄などが挙げられるが、中でもタイヤ用ゴム組成物としては硫黄系架橋剤がより好ましい。

[0136] 前記架橋剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ゴム成分100質量部に対し、0.1質量部～20質量

部が好ましい。

前記架橋剤の含有量が0.1質量部未満では、架橋がほとんど進行しなかったり、20質量部を超えると一部の架橋剤により混練り中に架橋が進んでしまう傾向があったり、加硫物の物性が損なわれたりすることがある。

[0137] <その他の成分>

その他に加硫促進剤を併用することも可能であり、加硫促進剤としては、グアジニン系、アルデヒドーアミン系、アルデヒドーアンモニア系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、チウラム系、ジチオカルバメート系、ザンテート系等の化合物が使用できる。

また必要に応じて、補強剤、軟化剤、充填剤、加硫助剤、着色剤、難燃剤、滑剤、発泡剤、可塑剤、加工助剤、酸化防止剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、着色防止剤、その他の配合剤など公知のものをその使用目的に応じて使用することができる。

[0138] (架橋ゴム組成物)

本発明の架橋ゴム組成物は、本発明のゴム組成物を架橋して得られたものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記架橋の条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、温度120℃～200℃、加温時間1分間～900分間が好ましい。

[0139] (タイヤ)

本発明のタイヤは、本発明のゴム組成物、又は、本発明の架橋ゴム組成物を用いたものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

本発明のゴム組成物、又は、本発明の架橋ゴム組成物のタイヤにおける適用部位としては、例えば、トレッド、ベーストレッド、サイドウォール、サイド補強ゴム及びビードフィラーなどが挙げられるが、これに限定されない。これらの中でも、前記適用部位をサイドウォールとすることが、耐候性の点で有利である。

前記タイヤを製造する方法としては、慣用の方法を用いることができる。
例えば、タイヤ成形用ドラム上に未加硫ゴムからなるカーカス層、ベルト層、トレッド層等の通常タイヤ製造に用いられる部材を順次貼り重ね、ドラムを抜き去ってグリーンタイヤとする。次いで、このグリーンタイヤを常法に従って加熱加硫することにより、所望のタイヤを製造することができる。

[0140] (タイヤ以外の用途)

タイヤ用途以外にも、防振ゴム、免震ゴム、ベルト（コンベアベルト）、ゴムクローラ、各種ホース、モランなどに本発明のゴム組成物、又は、本発明の架橋ゴム組成物を使用することができる。

実施例

[0141] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0142] (実施例 1)

十分に乾燥した 400 ml 耐圧ガラス反応器に、トルエン溶液 160 ml を添加した後、エチレンを 0.8 MPa で導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス（2-フェニルインデニル）ガドリニウムビス（ジメチルシリルアミド） $[(2-PhC_9H_6)_2GdN(SiHMe_2)_2]$ 28.5 μ mol、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $[Me_2NHPhB(C_6F_5)_4]$ 34.2 μ mol、及びジイソブチルアルミニウムヒドライド 1.43 mmol を仕込み、トルエン 8 ml に溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で 28.2 μ mol となる量をモノマー溶液へ添加し、室温で 5 分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を 0.2 MPa/min の速度で低下させながら、1,3-ブタジエン 15.23 g (0.28 mol) を含むトルエン溶液 100 ml を添加した後、さらに 90 分間重合を行った。重合後、2,2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）（NS-5）5 質量%のイソプロパノール溶液 1 ml を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで

共重合体を分離し、70℃で真空乾燥し、共重合体A（ブロック共重合体）を得た。得られた共重合体Aの収量は12.50gであった。

[0143]（実施例2）

十分に乾燥した2Lステンレス反応器に、1,3-ブタジエン28.0g（0.52mol）を含むトルエン溶液700mlを添加した後、エチレンを0.8MPaで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にジメチルアルミニウム（ μ -ジメチル）ビス（2-フェニルインデニル）ネオジウム $[(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{Nd}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$ 400.0 μmol 、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $(\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ 200.0 μmol を仕込み、トルエン80mlに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ネオジウム換算で390.0 μmol となる量をモノマー溶液へ添加し、60℃で60分間重合を行った。重合後、2,2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）（NS-5）5質量%のイソプロパノール溶液1mlを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70℃で真空乾燥し重合体B（ランダム共重合体）を得た。得られた共重合体Bの収量は17.00gであった。

[0144]（実施例3）

十分に乾燥した400ml耐圧ガラス反応器に、エチレンを0.8MPaで導入した後、1,3-ブタジエン9.14g（0.17mol）を含むトルエン溶液160mlを添加した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス（2-フェニルインデニル）ガドリニウムビス（ジメチルシリルアミド） $[(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$ 28.5 μmol 、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $[\text{Me}_2\text{NHPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 34.2 μmol 、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド1.43mmolを仕込み、トルエン8mlに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液

を取り出し、ガドリニウム換算で28.2 μmol となる量をモノマー溶液へ添加し、室温で60分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を0.1 MPa / min の速度で低下させながら、新たに1, 3-ブタジエン9.14 g (0.17 mol) を含むトルエン溶液60 ml を1.0 ml / min の速度で添加し、その後さらに60分間重合を行った。重合後、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェニル) (NS-5) 5質量%のイソプロパノール溶液1 ml を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70°Cで真空乾燥し重合体Cを得た。得られた共重合体Cの収量は16.30 gであった。

[0145] (比較例1)

比較例サンゾルとして、ブタジエンゴム(BR01、JSR製)を準備した。

[0146] (比較例2)

特開2000-86857号公報の実施例1に基づいて共重合体Dを合成した。

[0147] 上記のようにして製造乃至入手した実施例1〜3の共重合体A〜C、比較例1のブタジエンゴム、比較例2の共重合体Dについて、ミクロ構造、エチレン含有率、重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)及びDSC曲線を下記の方法で測定・評価した。なお、図1は共重合体Aの ^{13}C -NMRスペクトルチャートであり、また、図2は共重合体AのDSC曲線を示し、図3は共重合体CのDSC曲線を示す。

なお、DSC曲線の縦軸は、熱流量を示す。

[0148] (1) ミクロ構造(1, 2-ビニル結合量(VI)(%)、シス-1, 4結合量)

共重合体中のブタジエン部分のミクロ構造(1, 2-ビニル結合量)を、 ^1H -NMRスペクトル(100°C、 d -チトラクロエタン標準: 6 ppm)により1, 2-ビニル結合成分(5.0-5.1 ppm)と全体のブタジエン結合成分(5~5.6 ppm)の積分比より求め、共重合体中のブタジ

エン部分のミクロ構造（シス－１，４結合量）を、 ^{13}C －NMRスペクトル（ 100°C 、 d －テトラクロロエタン標準： 73.8 ppm ）によりシス－１，４結合成分（ $26.5 - 27.5\text{ ppm}$ ）と全体のブタジエン結合成分（ $26.5 - 27.5\text{ ppm} + 31.5 - 32.5\text{ ppm}$ ）の積分比より求めた。１，２－ビニル結合量（ V_i （％））、シス－１，４結合量（％）の計算値を表１に示す。

（２）エチレン由来部分の含有率

共重合体中のエチレン部分の含有率（ $\text{mol}\%$ ）を ^{13}C －NMRスペクトル（ 100°C 、 d －テトラクロロエタン標準： 73.8 ppm ）により全体のエチレン結合成分（ $28.5 - 30.0\text{ ppm}$ ）と全体のブタジエン結合成分（ $26.5 - 27.5\text{ ppm} + 31.5 - 32.5\text{ ppm}$ ）の積分比より求めた。エチレン由来部分の含有率（ $\text{mol}\%$ ）を表１に示す。

（３）重量平均分子量（ M_w ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー〔GPC：東ソー製HLC－8121GPC／HT、カラム：東ソー製GMH_{HR}－H（S）HT×２本、検出器：示差屈折率計（RI）〕で単分散ポリスチレンを基準として、重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）を求めた。なお、測定温度は 140°C である。

（４）DSC曲線

JIS K 7121－1987に準拠して示差走査熱量測定（DSC）を行い、DSC曲線を描いた。なお、測定は、単体ポリマーや触媒残渣等の不純物の影響を避けるため、共重合体A、B、Dについては大量のテトラヒドロフランに 48 h 浸漬し、テトラヒドロフランに溶解する成分を全て取り除いた後、乾燥したゴム成分をサンプルとして使用した。共重合体Cについては処理せず測定した。

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
共重合体の種類	A	B	C	ブタジエンゴム	D
$M_w (\times 10^{-3})$	350	144	295	132	230
M_w / M_n	2.20	1.68	2.50	3.45	1.32
$V_i (\%)$	1.2	2.6	0.8	1.8	6.0
シス-1,4 結合量 (%)	98	89	98	97	92
エチレン含有量 (mol %)	7	11	15	0	16

[0150] 図1の共重合体Aの ^{13}C -NMRスペクトルチャートでは、29.4 ppmにエチレンブロック部分に由来するピークが見られ、図2、5の共重合体A、DのDSC曲線では、DSCにより-10℃付近に1,3-ブタジエンの単量体シス単位からなるブロック部分に由来する結晶化温度及び120-130℃付近にエチレンの単量体単位からなるブロック部分に由来する結晶化温度が観測できる。

以上より、共重合体A、Dは、高シスの1,3-ブタジエン及びエチレンのブロック共重合体であることが分かる。

また共重合体A、Dについて、文献（「高分子学会予稿集Vol. 42, No. 4, Page 1347」）のオゾン分解-GPC法を応用して、連鎖分布の解析を行った。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーは〔GPC：東ソー製HLC-8121GPC/HT、カラム：昭和電工製GPC HT-803×2本、検出器：示差屈折率計（RI）、単分散ポリスチレンを基準、測定温度は140℃〕を用いて測定した。その結果、全エチレン成分に対しブロックエチレン成分、即ち、数平均分子量（ M_n ）が1000以上のポリエチレン成分が80質量%以上であり、共重合体Aがブロック共重合体であることを確認した。

共重合体Bは、図3のDSC曲線では、DSCにより-10℃付近に1,3-ブタジエンの単量体シス単位からなるブロック部分に由来する結晶化温

度のみが観測され、エチレンの単量体単位からなるブロック部分に由来する結晶化温度が観測できない。またオゾン分解－GPC法を応用して、連鎖分布の解析の結果、全エチレン成分に対しブロックエチレン成分、即ち、数平均分子量（ M_n ）が1000以上のポリエチレン成分が10質量%以下であり、共重合体Bがランダム共重合体であることを確認した。共重合体Cは、図4のDSC曲線では、エチレンの単量体単位からなる長鎖のブロック部分の結晶化温度に由来する120℃以上の吸熱ピークのほかに、ブタジエン及びエチレンの単量体単位（低分子量のブロック含む）が不規則に配列してなるランダム部分が形成されていることを示す40℃～120℃にブロードな吸熱ピークが観測された。オゾン分解－GPC法を応用して、連鎖分布の解析の結果、全エチレン成分に対しブロックエチレン成分、即ち、数平均分子量（ M_n ）が1000以上のポリエチレン成分が67質量%であり共重合体Cは1，3－ブタジエン及びエチレンのテーパー共重合体であることが分かった。

[0151] 実施例1～3および比較例1，2について、表2に示す配合処方 of ゴム配合物を調製し、160℃で20分間加硫して得た加硫ゴムに対し、下記の方法に従って、低発熱性、耐熱性、及び耐オゾン性（耐候性）試験を測定した。

[0152] [表2]

	質量部
重合体	100
ステアリン酸	2
カーボンブラック (FEF級)	50
老化防止剤※1	1
亜鉛華	3
加硫促進剤 CZ-G※2	0.4
加硫促進剤 DM-P※3	0.2
硫黄	1.4

※1：N－（1，3－ジメチルブチル）－N’－p－フェニレンジアミン、

大内新興化学（株）製、ノックラック 6 C

※ 2 : N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学（株）製、ノクセラー C Z-G

※ 3 : ジベンゾチアジルジスルフィド、大内新興化学（株）製、ノクセラー D M-P

なお、上記カーボンブラック（F E F 級）の $N_2 S A$ は、 $42 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0153] 《低発熱性(指数)》

動的スペクトロメーターを使用し、引張動歪 3 %、周波数 15 Hz、50 °C の条件で測定した。表 3 においては、比較例 1 の逆数を 100 とする指数で表示した。指数値が大きい程、低発熱性（低ロス性）に優れることを示す。

[0154] 《耐熱性(指数)》

サンプル試験片を 100 °C のオーブン中で 48 時間熱劣化させた後、サンプル取り出し J I S K 6251 に従って、室温にて引っ張り試験による 300 % 伸びの応力 (M d 300 %) を測定した。熱劣化を行わないサンプルの引っ張り試験による M d 300 % を 100 として、表 3 に M d 変化率 (%) として表示した。変化率 (%) が小さい程、耐熱性が良好であることを示す。

[0155] <<耐オゾン性（耐候性）（動的）>>

J I S K 6259 に従って、耐オゾン性（耐候性）を測定した。短冊状試験片を 30 % の動的伸張を与えながら、40 °C、オゾン濃度 50 p p h m 条件で暴露し、12 時間後の試料の状況（亀裂の有無）を目視で判断した。結果を表 3 に示す。

[0156]

[表3]

共重合体の種類	A	B	C	D	E
低発熱性 (指数)	1 0 5	1 0 6	1 1 0	1 0 0	9 7
耐熱性 (指数)	1 4 0	1 4 4	1 3 4	1 5 8	1 5 5
耐オゾン性 (動的)	無し	無し	無し	サソアル 全体 微細亀裂	サソアル 端部 微細亀裂

[0157] (調製例 1)

ーブタジエンーエチレン共重合体 (E B R 1) の調製ー

十分に乾燥した 4 L ステンレス反応器に、1, 3-ブタジエン 120 g (2.22 mol) を含むトルエン溶液 2,000 g を添加した後、エチレン

を 1.72 MPa で導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にピス (2-フェニルイソプレニル) ガドリニウムピス (ジメチルシリルアミド) $[(2-PhC_6H_5)_2GdN(SiHMe_2)_2]$ 28.5 μ mol、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート $[Me_2NHP h B(C_6F_5)_4]$ 28.5 μ mol、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド 2,000 mmol を仕込み、トルエン 40 ml に溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で 25.0 μ mol となる量をモノマー溶液へ添加し、50℃で 90 分間重合を行った。重合後、2,2'-メチレンビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェニル) (NS-5) 5 質量% のイソプロパノール溶液 5 ml を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70℃で真空乾燥し重合体を得た。得られた共重合体 E B R 1 の収量は 98 g であった。

[0158] (調製例 2)

ーブタジエンーエチレン共重合体 (E B R 2) の調製ー

十分に乾燥した 4 L ステンレス反応器に、1, 3-ブタジエン 230 g (4.26 mol) を含むトルエン溶液 2,000 g を添加した後、エチレン

を 1.72 MPa で導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) $[(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$ 145 μmol 、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート $[\text{Me}_2\text{NHPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 145 μmol 、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド 2.9 mmol を仕込み、トルエン 100 ml に溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で 142 μmol となる量をモノマー溶液へ添加し、60°C で 60 分間重合を行った。重合後、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール) (NS-5) 5 質量%のイソプロパノール溶液 5 ml を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70°C で真空乾燥し重合体を得た。得られた共重合体 EBR 2 の収量は 248 g であった。

[0159] (調製例 3)

ーブタジエン-エチレン共重合体 (EBR 3) の調製ー

十分に乾燥した 400 ml 耐圧ガラス反応器に、1, 3-ブタジエン 9.36 g (0.173 mol) を含むトルエン溶液 200 ml を添加した後、エチレンを 0.6 MPa で導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器に $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{Sc}(\text{MeAlMe}_2)_2$ 1.0 μmol 、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート $(\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ 1.0 μmol 、及びトリイソブチルアルミニウム 0.25 mmol を仕込み、トルエン 5 ml に溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、モノマー溶液へ添加し、25°C で 50 分間重合を行った。重合後、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール) (NS-5) 5 質量%のイソプロパノール溶液 1 ml を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70°C で真空乾燥し重合体を得た。得られた共重合体 EBR 3 の収量は 9.30 g であった。

[0160] (調製例4)

ーエチレンープロピレンーブタジエン共重合体(E P D M)の調製ー

特開2000-063639号公報における合成例1で示されるように、十分に窒素置換した内容積1リットルのガラス製オートクレーブに、トルエン500mlを装入し、さらに系内にエチレン50L/h、プロピレン150L/h及びブタジエン20L/hの混合ガスで液相、及び気相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム0.25mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.006mmolのあらかじめ混合した溶液を加え、重合を開始した。50℃にて30分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

得られたポリマー溶液を、少量の塩酸を含む1.5Lのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。これをメタノールで洗浄後、130℃にて10時間減圧乾燥すると、エチレンープロピレンーブタジエン共重合体(E P D M)3.25gが得られた。

得られたエチレンープロピレンーブタジエン共重合体(E P D M)の135℃デカリン中で測定した $[\eta]$ が1.8dl/g、エチレン含量は69.1モル%、プロピレン含量は25.1モル%、ブタジエンに基づく構成単位が5.8モル%であった。ブタジエンに基づく構成単位の詳細と、耐寒性の目安として測定したガラス転移温度(T_g)が-52℃であった。

[0161] 上記のようにして調製したエチレンーブタジエン共重合体(E B R 1~3)、及びエチレンープロピレンーブタジエン共重合体(E P D M)、並びに、入手した高シスーブタジエンゴム(H C B R)(商品名: B R 01、J S R製)について、重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)、エチレン由来部分含有率、1,2-ビニル結合量、シス-1,4結合量を上記の方法で測定・評価し、ヘイズ値を下記の方法で測定・評価した。結果を表4に示す。

[0162] ーヘイズ値ー

各共重合体（ポリマー）をポリイソブレンと混合させたものを、PETフィルムに挟み、 100°C にてプレスした。得られたサンプルについて、ヘイズメーター（日本電色工業製）を用いて透明度（ヘイズ値）を測定し、相溶性の指標とした。ここで、高シスーアタジエソム（HCBR）のヘイズ値を100とした指標値を表4に示す。

[表4] [0163]

共重合体 (ポリマー) の種類	Mw ($\times 10^3$)	Mw/Mn	エチレン 含有率 (mol %)	ビニル結合量 (%)	シス1,4- 結合量 (%)	ヘイズ値 (指数)
EBR1	358	2.5	9	0.9	98.2	70
EBR2	449	4.4	38	0.9	98.3	68
EBR3	363	2.4	5	5.6	90.7	68
EPDM	—	—	69.1	5.2	<90 (90% 未満)	123
HCBR	590	3.64	—	2.5	96.3	100

[0164] (実施例4～14及び比較例3～7)

実施例4～10及び比較例3～6については、表5に示す配合処方のゴム配合物を調製し、 160°C で20分間加硫して得た加硫ゴムに対し、下記の方法に従って、耐候性、耐亀裂成長性（指数）、及び低ロス性（指数）を測定した。

また、実施例11～14及び比較例7については、表6に示す配合処方のゴム配合物を調製し、 160°C で20分間加硫して得た加硫ゴムに対し、下記の方法に従って、耐亀裂成長性（指数）を測定した。

なお、表5及び表6におけるスラッシュの欄に示した化合物を添加し、スラッシュを調製し、その後、前記調製したスラッシュにフッ

イナルバッチの欄に示した化合物を添加してファイナルバッチを調製した。

[0165] 《耐候性（耐オゾン性）》

J I S K 6 2 5 9に従って、耐候性（耐オゾン性）を測定した。短冊状試験片を30%の動的伸長を与えながら、40℃、オゾン濃度50pphm条件で暴露し、24時間後の試料の状況（亀裂の有無）を目視で判断した。結果を表7及び8に示す。なお、表7及び8において、○が「亀裂なし」を示し、×が「亀裂あり」を示す。

《耐亀裂成長性（定歪）》

J I S 3号試験片中心部に0.5mmの亀裂を入れ、室温で0～100%の一定歪みで繰り返し疲労を与え、サンプルが切断するまでの回数を測定した。表7及び8では、比較例6を100として指数表示し、表9では、比較例7を100として指数表示した。指数値が大きい程、耐亀裂成長性（定歪）が良好であることを示す。

《低ロス性（低発熱性）（指数）》

動的スペクトロメーター（米国レオメトリックス社製）を使用し、引張動歪3%、周波数15Hz、50℃の条件で測定した。表7及び8においては、比較例6を100として指数表示した。指数値が大きい程、低ロス性（低発熱性）に優れることを示す。

[0166]

[表5]

マスター バッチ	共重合体 (ポリマー) (ゴム成分の一部)	50.0 質量部
	天然ゴム (NR) * 1 (ゴム成分の一部)	50.0 質量部
	カーボンブラック * 2	50.0 質量部
	ステアリン酸	2.0 質量部
	老化防止剤 6 C * 3	0.5 質量部
	軟化剤 * 4	4.0 質量部
ファイナル バッチ	亜鉛華	3.0 質量部
	老化防止剤 クラック 224 * 5	1.0 質量部
	加硫促進剤 CZ-G * 6	0.4 質量部
	加硫促進剤 DM-P * 7	0.2 質量部
	硫黄	1.4 質量部

[0167]

[表6]

マスター バッチ	ゴム成分（ポリマー）	100.0 質量部
	カーボンブラック * 2	50.0 質量部
	ステアリン酸	2.0 質量部
	老化防止剤 6 C * 3	0.5 質量部
	軟化剤 * 4	4.0 質量部
ファイナル バッチ	亜鉛華	3.0 質量部
	老化防止剤 クラック 224 * 5	1.0 質量部
	加硫促進剤 CZ-G * 6	0.4 質量部
	加硫促進剤 DM-P * 7	0.2 質量部
	硫黄	1.4 質量部

[0168] 表5～6において、*1～*7は、下記の化合物を用いた。

*1：RSS #3

*2：それぞれの $N_2S A$ 値を有するカーボンブラックを使用した

ここで、用いたカーボンブラックの窒素吸着比表面積（ $N_2S A$ ）を表4～6に示す。なお、前記窒素吸着比表面積（ $N_2S A$ ）は、JIS K 6217-2：2001に準拠して測定した。

*3：N-（1，3-ジメチルブチル）-N'-p-フェニレンジアミン、大内新興化学（株）製、ノックラック6C

*4：C5系及びC9系石油樹脂の混合樹脂

*5：2，2，4-トリメチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

*6：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学（株）製、ノクセラーCZ-G

*7：ジベンゾチアジルスルフィド、大内新興化学（株）製、ノクセラーDM-P

[0169] [表7]

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
共重合体 (ポリマー)	E B R 1	E B R 2	E B R 1	E B R 2	E B R 1	E B R 2	E B R 1
カーボン ブラック の N ₂ S A (m ² /g)	3 4	4 8	2 9	2 9	7 8	7 8	1 0 5
耐候性	○	○	○	○	○	○	○
耐亀裂成長性 (指数)	2 9 3	2 6 5	2 2 1	2 0 7	3 0 3	2 7 5	3 2 0
低ロス性 (指数)	99	97	114	115	83	82	79

[0170] [表8]

	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
共重合体 (ポリマー)	E B R 3	E B R 3	E P D M	H C B R
カーボン ブラック の N ₂ S A (m ² /g)	3 4	5 7	4 2	4 2
耐候性	○	○	○	△
耐亀裂成長性 (指数)	1 5 3	1 6 4	7 8	1 0 0
低ロス性 (指数)	1 0 8	89	96	1 0 0

[0171]

[表9]

	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	比較例 7
ゴム成分 1 0 0 質量 部中における天然ゴ ム (NR) の含有量 (質量部)	7 0	5 0	1 0	4 0	5 0
ゴム成分 1 0 0 質量 部中におけるブタジ エンゴム (BR 0 1、 J S R 製) の含有量 (質量部)	0	0	0	3 0	5 0
ゴム成分 1 0 0 質量 部中における調製し た E B R 1 の含有量 (質量部)	3 0	5 0	9 0	3 0	0
カーボン ブラック の N ₂ S A (m ² /g)	4 2	4 2	4 2	4 2	4 2
耐亀裂成長性 (指数)	1 9 5	2 6 5	3 3 2	1 8 7	1 0 0

[0172] 表 7～9 より、共役ジエン化合物の 1, 2 付加体部分 (3, 4 付加体部分を含む) 含量が 5 % 以下である共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体と共役ジエン系重合体とを含むゴム組成物は、耐候性、耐亀裂成長性、低ロス性をバランスよく向上させることができることが分かる。

さらに、表 7～9 より、共役ジエン化合物の 1, 2 付加体部分 (3, 4 付加体部分を含む) 含量が 5 % を超えると、十分な耐亀裂成長性を得ることができないことが分かる。

産業上の利用可能性

[0173] 本発明の共重合体は、エラストマー製品全般、特にタイヤのサイドウォール部材に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体であって、共役ジエン化合物由来部分の1, 2付加体部分(3, 4付加体部分を含む)含量が5%以下であることを特徴とする共重合体。
- [請求項2] 前記共役ジエン化合物由来部分のシス-1, 4結合量が、50mol%を超えることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。
- [請求項3] 非共役オレフィン由来部分の含有量が0mol%を超え且つ50mol%以下であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。
- [請求項4] ポリスチレン換算重量平均分子量が10,000~10,000,000であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。
- [請求項5] 分子量分布(Mw/Mn)が10以下であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。
- [請求項6] 前記非共役オレフィンが、非環状オレフィンであることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。
- [請求項7] 前記非共役オレフィンが、炭素数が2~10であることを特徴とする請求項6に記載の共重合体。
- [請求項8] 前記非共役オレフィンが、エチレン、プロピレン及び1-ブテンよりなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項7に記載の共重合体。
- [請求項9] 前記非共役オレフィンが、エチレンであることを特徴とする請求項8に記載の共重合体。
- [請求項10] 前記共役ジエン化合物が、1, 3-ブタジエン及びイソプレンよりなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。
- [請求項11] 請求項1に記載の共重合体を含むことを特徴とするゴム組成物。
- [請求項12] 共役ジエン系重合体をさらに含むことを特徴とする請求項11に記載のゴム組成物。
- [請求項13] カーボンブラックをさらに含み、該カーボンブラックの窒素吸着比

- 表面積 (N_2SA) が $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載のゴム組成物。
- [請求項14] 前記カーボンブラックの含有量が、ゴム成分 100 質量部に対して 10 質量部～70 質量部であることを特徴とする請求項 13 に記載のゴム組成物。
- [請求項15] 前記共役ジエン系重合体が天然ゴムであることを特徴とする請求項 12 に記載のゴム組成物。
- [請求項16] 前記天然ゴムのゴム成分 100 質量部中における含有量が、10 質量部以上であることを特徴とする請求項 15 に記載のゴム組成物。
- [請求項17] 前記共役ジエン化合物と非共役オレフィンの共重合体と、前記共役ジエン系重合体との質量比が $10/90 \sim 90/10$ であることを特徴とする請求項 12 に記載のゴム組成物。
- [請求項18] ゴム成分 100 質量部に対し、架橋剤 0.1 質量部～20 質量部をさらに含むことを特徴とする請求項 11 に記載のゴム組成物。
- [請求項19] 請求項 11 に記載のゴム組成物をタイヤのサイドウォール部に用いたことを特徴とするタイヤサイド用ゴム組成物。
- [請求項20] 請求項 11 に記載のゴム組成物を架橋して得られたことを特徴とする架橋ゴム組成物。
- [請求項21] 請求項 11 に記載のゴム組成物、又は、請求項 20 に記載の架橋ゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ。
- [請求項22] 請求項 11 に記載のゴム組成物、又は、請求項 20 に記載の架橋ゴム組成物をサイドウォール部に用いたことを特徴とするタイヤ。