

明 細 書

発明の名称：

共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体、ゴム組成物、タイヤ
トレッド用ゴム組成物、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、タイヤトレッド用ゴム組成物、架橋ゴム組成物、及びタイヤに関し、特に、耐亀裂成長性、耐熱性、及び耐オゾン性に優れたゴム、さらには耐摩耗性に優れたゴムを製造するのに用いられ、共役ジエン化合物由来部分（共役ジエン部分）にシス 1，4 結合を含む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トレッド部材に用いたタイヤトレッド用ゴム組成物、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。

背景技術

[0002] 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。

[0003] 上記問題に対し、例えば、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ⅠⅤ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、この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。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共重合については、具体的に記載されていない。当然、シス含量やシス 1，4 結合含量を 92%超とすることで、耐亀裂成長性、耐熱性、及び耐オゾン性に優れたゴムを製造することについては記載も示唆もされていない。

[0004] また、例えば、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ている。しかしながら、具体的にその製造と使用が裏づけられるのは、非共役オレフィンである α -オレフィンの含有量は66.7～99.1モル%の範囲だけであった。つまり、シス含量やシス1,4結合含量を92%超とすることで、耐亀裂成長性、耐熱性、及び耐オゾン性に優れたゴムを製造することについては、特許文献2には記載も示唆もされていない。

[0005] また、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、本発明の共重合体とは構造が異なったものである。また、非共役オレフィンであるエチレン含有量は69.6～89.0モル%の範囲だけ具体的にその製造と使用が裏づけられていた。ここで、エチレン含有量は100mol%から数値が開示されているブタジエンから生じる単位のマール含量を引いて求めた。つまり、シス含量やシス1,4結合含量を92%未満とすることで、耐亀裂成長性、耐熱性、及び耐オゾン性に優れたゴムを製造することについては、特許文献3には記載も示唆もされていない。

[0006] また、特許文献4には、シス含有量%が92%であり、ビニル含有量が6%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、シス含量やシス1,4結合含量を92%超とすることで、耐亀裂成長性、耐熱性、及び耐オゾン性に優れたゴムを製造することについては、特許文献4には記載も示唆もされていない。

[0007] また、特許文献5には、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、シス含量やシス

1, 4 結合含量を 92% 超とすることで、耐亀裂成長性、耐熱性、及び耐オゾン性に優れたゴムが得られることについては、特許文献 5 には記載も示唆もされていない。

[0008] 更に、特許文献 6 には、不飽和性オレフィン系共重合体（オレフィンリッチのオレフィン-ジエン共重合体）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ている。しかしながら、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 6 には記載も示唆もされておらず、ましてや、シス含量やシス 1, 4 結合含量を 92% 超とすることで、耐亀裂成長性、耐熱性、及び耐オゾン性に優れたゴムを製造することについては、特許文献 6 には記載も示唆もされていない。

[0009] 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、耐摩耗性、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、従来より高シスブタジエンゴムと天然ゴムとを組み合わせることが行われているが、これらのゴムは非相溶であり、十分な耐摩耗性を得ることはできないという問題があった。

[0010] また、共役ジエンと非共役オレフィンの共重合体を含む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要求特性として、耐摩耗性、耐亀裂成長性を良好にすることが挙げられる。

例えば、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のシス-1, 4 結合量が 92% 超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、耐摩耗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

- [0011] 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2000-86857号公報
特許文献5：特開2000-154279号公報
特許文献6：特開平11-228743号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] そこで、本発明の目的は、耐亀裂成長性、耐熱性、及び耐オゾン性に優れたゴム、さらには耐摩耗性に優れたゴムを製造するのに用いられ、共役ジエン化合物由来部分（共役ジエン部分）にシス1，4結合を含み、共役ジエン化合物由来部分（共役ジエン部分）のシス1，4-結合含量が92%超である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トレッド部材に用いたタイヤトレッド用ゴム組成物、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

- [0013] 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、共役ジエン化合物及び非共役オレフィンを重合させ、得られる共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体は、共役ジエン化合物由来部分（共役ジエン部分）のシス1，4-結合含量が92%超であることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0014] 本発明の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体は、共役ジエン化合物由来部分のシス1，4-結合含量が92%超であることを特徴とする。

ここで、シス 1, 4-結合含量とは共役ジエン化合物由来部分中の共役ジエン単位における 1, 4-シス結合の割合を意味する。

[0015] このような共重合体においてより好ましくは、非共役オレフィン由来部分の含有量が、50 mol %以下である。

また、前記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 %以下であることが好ましい。

[0016] ところで、分子量分布（ M_w/M_n ）が 1.0 以下であることが好ましい。

[0017] また好ましくは前記非共役オレフィンが、非環状オレフィンであり、より好ましくは炭素数が 2～10 であり、さらに好ましくは、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り、最も好ましくは、エチレンである。

[0018] そしてまた好ましくは、前記共役ジエン化合物は、炭素数が 4～8 であり、より好ましくは 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。

[0019] 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。

[0020] 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が好ましい。

[0021] 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 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 超であることが好ましい。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 本発明のゴム組成物は、前記共役ジエン化合物-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が 10/90～90/10 であるこ

とが好ましい。

[0026] 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。

[0027] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、本発明のゴム組成物をタイヤのトレッド部材に用いたことを特徴とする。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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トレッド部材に用いたことを特徴とする。

発明の効果

[0031] 本発明に係る共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体では、共役ジエン化合物由来部分のシス 1,4-結合含量を 92%超とすることにより、耐亀裂成長性、耐熱性、及び耐オゾン性に優れたゴムを製造することが可能となる。

[0032] また、共役ジエン化合物由来部分のシス 1,4-結合量が 92%超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により、耐摩耗性及び耐亀裂成長性に優れたゴムを製造することができる。

発明を実施するための形態

[0033] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体は、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。

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化合物由来部分（共役ジエン部分）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。

本発明の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体は、共役ジエ

ン化合物由来部分（共役ジエン部分）のシス 1，4－結合含量が 92% 超であり、好ましくは 95% 以上であり、より好ましくは 97% 以上である。

共役ジエン化合物由来部分（共役ジエン部分）のシス 1，4－結合含量を 92% 超とすることにより、耐亀裂成長性、耐候性、耐熱性を向上させることが可能となる。

前記共役ジエン化合物由来部分のシス 1，4－結合量が、92% 以下であると、耐久性（耐破壊特性や耐亀裂成長性）が悪化し、伸張結晶性が発現しない。

また、耐亀裂成長性、耐候性、耐熱性の点で、共役ジエン化合物由来部分（共役ジエン部分）のシス 1，4－結合含量を 95% 以上、より好ましくは 97% 以上とすることが有利である。

前記共役ジエン化合物由来部分のシス 1，4－結合量が、より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。

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。

[0034] 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、例えば、ブロック、ランダム、テーパー、などが挙げられる。

[0035] 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、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、5% 以下が好ましく、3% 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% を超えると、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が悪化したり、耐亀裂成長性が悪化したり、ラジカルが発生して耐候性が悪化することがある。

一方、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、より好ましい範囲内にあると、耐亀裂成長性及び耐候性の点で有利である。

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。

[0036] 単量体として用いる非共役オレフィンは、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すとともに、結晶性を制御す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。

[0037] 前記共役ジエン化合物－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、50 mol %以下が好ましく、40 mol %以下がより好ましく、10 mol %未満であることが特に好ましい。

前記共役ジエン化合物－非共役オレフィン共重合体における前記非共役オレフィン由来部分の含有量が、50 mol %超であると、フィラーとの混練性や加工性が問題になることがあり、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－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] 前記共役ジエン化合物－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、50 mol %以上が好ましく、60 mol %以上がより好ましい。

前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体における前記共役ジエン化合物由来部分の含有量が、50m.o.1%未満であると、プラスチックに近いため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-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] 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が好ましく、ま

た、この非共役オレフィンの炭素数は2~10の α -オレフィンであることが好ましい。 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。従って、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-オクテン等の α -オレフィンが好適に挙げられ、これらの中でも、エチレン、プロピレン及び1-ブテンが好ましく、エチレンが更に好ましい。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て用いてもよい。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。

[0040] 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、炭素数が4~8であることが好ましい。この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て用いてもよい。

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。

[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] このような共重合体は、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、この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。M_wが10,000,000を超えると成形加工性が悪化するおそれがある。

[0043] 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、6以下が更に好ましく、5以下が特に好ましい。分子量分布が10を超えると物性が均質でなくなるためである。

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。

[0044] なお、本発明の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体では、非共役オレフィンが連続して配置していないことが好ましい。

[0045] 次に、本発明の共重合体を製造することができる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ことができる(重合工程)。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

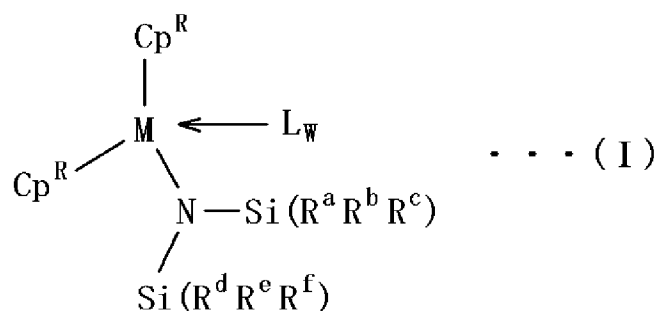
不活性であればよく、例えば、トルエン、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン、またそれらの混合物等が挙げられる。

[0046] 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。

[0047] <第一の重合触媒組成物>

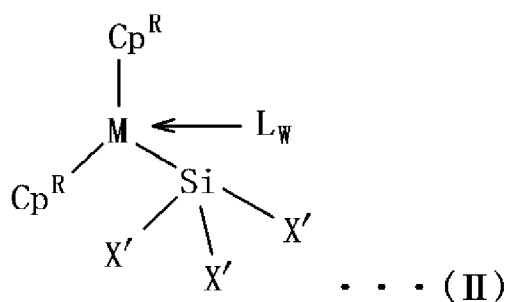
上記重合触媒組成物としては、下記一般式 (I) :

[化1]



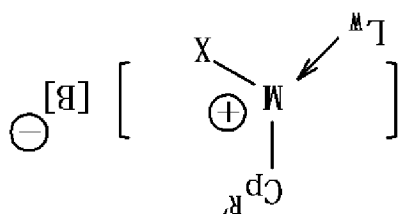
(式中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、 Cp^{R} は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、 $\text{R}^{\text{a}} \sim \text{R}^{\text{f}}$ は、それぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基又は水素原子を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示す)で表されるメタロセン錯体、及び下記一般式 (II) :

[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、

[87]



(III) . . .

(式中、Mは、ラジカル元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、

$C_{p,R}$ は、無置換もしくは置換シクロペンタジエンル、イソプレンル又はフル

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

一ト基、アミト基、シリル基又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Lは

、中性ルイ入塩基を示し、wは、0～3の整数を示し、[B]⁻は、非配位性

ア二オンを示す)で表されるハーフメタロセノ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、通常のメタ

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

[illegible]

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

×タロセの錯体を、ハーフ×タロセの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.

0001m. / L of 罫紙を2枚貼つておきたい。

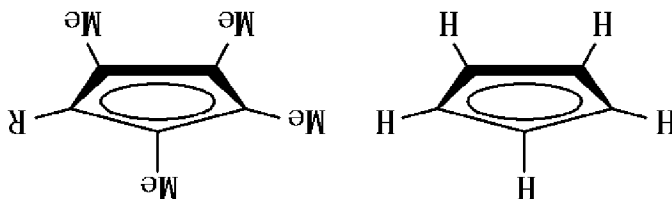
[0048] 上記一般式(1)及び式(11)で表されるメタロセン錯体において、式

中の C^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 C^R は、 $C^9H^{7-X}R^X$ 又は $C^9H^{11-X}R^X$ で示され得る。ここで、 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、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。置換インデニルとして、具体的には、2-フェニルインデニル、2-メチルインデ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もよい。

[0049] 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、インデ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ンデ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、 $C_5H_{5-X}R_X$ 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。)

[0050] 一般式(111)において、上記イソプレニル環を基本骨格とするC_pR'は、一般式(1)のC_pRと同様に定義され、好ましい例も同様である。

[0051] 一般式(111)において、上記フルオレニル環を基本骨格とするC_pR'は、C₁₃H_{9-X}R_X又はC₁₃H_{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トロカールビル基又はメタロイト基であることが好ましい。トロカー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。該トロカールビル基として、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、メタロイト基のメタロイトの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSi、メタロイト基が有するトロカールビル基は上記のトロカールビル基としく、メタロイト基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。

[0052] 一般式(1)、式(11)及び式(111)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。

[0053] 一般式(1)で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子[—N(SiR₃)₂]を含む。シリルアミド配位子に含まれるR基(一般式(1)に

シ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオノーブトキシ基、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
エノキシ基、2，6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2，6-ジネオヘ
ンチルチオフェノキシ基、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ェノキシ基が好ましい。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 一般式 (I I I) 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。

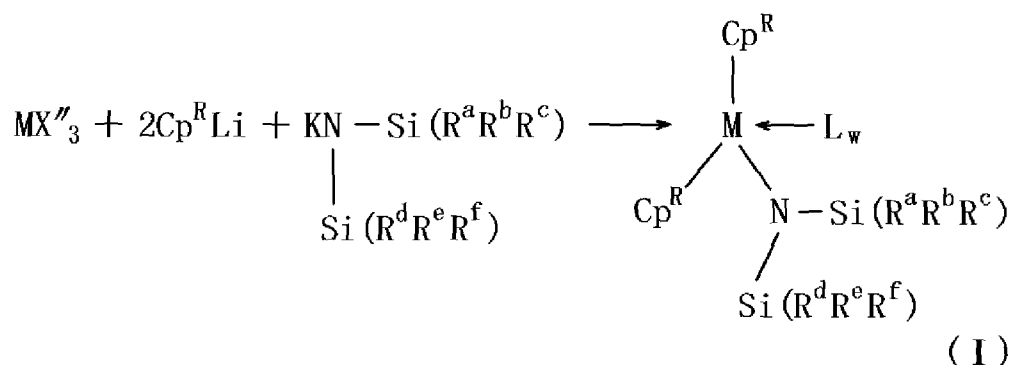
[0061] 一般式 (I I I) において、[B]⁻で示される非配位性アニオンとしては、例えば、4価のホウ素アニオンが挙げられる。該4価のホウ素アニオンとして、具体的には、テトラフェニルボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル)、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。

[0062] 上記一般式 (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。

[0063] また、上記一般式 (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。

[0064] 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。

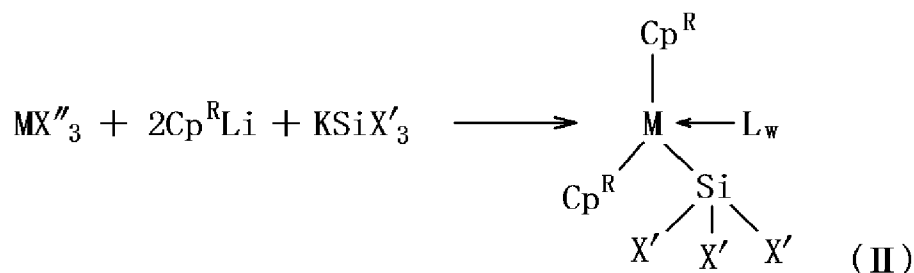
[化5]



（式中、X' ' はハライドを示す。）

[0065] 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（１１）で表されるメタロセン錯体を得るための反応例を示す。

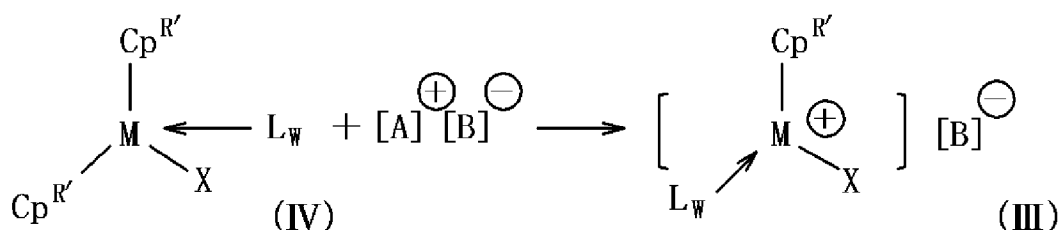
[化6]



(式中、X' ' はハライドを示す。)

[0066] 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は、例えば、次の反応により得ることができる。

[化7]



[0067] ここで、一般式 (I V) 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。

[0068] [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。

[0069] 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（ⅠⅠ）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（ⅠⅠⅠ）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（ⅠⅣ）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（ⅠⅠⅠ）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（ⅠⅠ）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使用することにより、反応系中で一般式 (111) 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。

[0070] 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の構造は、X線構造解析により決定することが好ましい。

[0071] 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、通常の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て用いてもよい。

[0072] 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 (東ソーフアインケム社製) 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A1との元素比率A1/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。

[0073] 一方、上記有機アルミニウム化合物としては、一般式A1R'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。上記有機アルミニウム化合物としては、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。また、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2~50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。

[0074] 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-1, 4 結合量や得られる共重合体の分子量を増大できる。

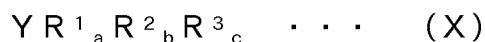
[0075] <第二の重合触媒組成物>

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ができ、該第二重合触媒組成物が、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 (X) :

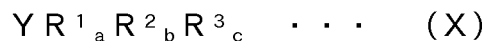


[式中、Y は、周期律表第 1 族、第 2 族、第 12 族及び第 13 族から選択される金属であり、R¹ 及び R² は、同一又は異なり、炭素数 1～10 の炭化水素基又は水素原子で、R³ は炭素数 1～10 の炭化水素基であり、但し、R³ は上記 R¹ 又は R² と同一又は異なってもよく、また、Y が周期律表第 1 族から選択される金属である場合には、a は 1 で且つ b 及び c は 0 であり、Y が周期律表第 2 族及び第 12 族から選択される金属である場合には、a 及び b は 1 で且つ c は 0 であり、Y が周期律表第 13 族から選択される金属である場合には、a、b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

ことを特徴とする。

[0076] 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、

（Ｃ）成分：下記一般式（Ｘ）：

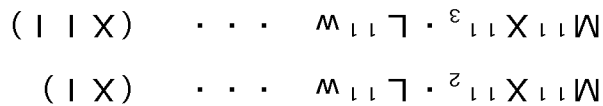


[式中、Ｙは、周期律表第１族、第２族、第１２族及び第１３族から選択される金属であり、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なり、炭素数１～１０の炭化水素基又は水素原子で、 R^3 は炭素数１～１０の炭化水素基であり、但し、 R^3 は上記 R^1 又は R^2 と同一又は異なってもよく、また、Ｙが周期律表第１族から選択される金属である場合には、 a は１で且つ b 及び c は０であり、Ｙが周期律表第２族及び第１２族から選択される金属である場合には、 a 及び b は１で且つ c は０であり、Ｙが周期律表第１３族から選択される金属である場合には、 a 、 b 及び c は１である]で表される有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 $0.1 \sim 0.0001 \text{ mol} / \text{l}$ の範囲であることが好ましい。

[0077] 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、プラセオジム、ネオジム、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、イットリウム、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て用いてもよい。

[0078] 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ア塩基との反応物は、下記一般式(X1)又は(X11)：



[式中、M¹¹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、X¹¹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、カルボニル酸残基、チオカルボニル酸残基又はリン化合物残基を示し、L¹¹は、ルイア塩基を示し、wは、0～3を示す]で表されることができる。

[0079] 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、ノーゾキシ基、イソゾキシ基、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、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フェノキシ基、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-ヒドロキシー-1-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシー-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

ロペンタンカルボン酸、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、C 1 0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の残基；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の残基、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の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

。

[0080] 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'）においては、wが2又は3である場合）、ルイス塩基L¹¹は、同一であっても異なってもよい。

[0081] 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。

[0082] 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、トリデカヒドライド-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。

[0083] 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： $(-A-(R'))_nO-$ 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

ロマイド、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ロマイド、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ロマイド、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ロマイド、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ロマイド、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ロマイド、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ロマイド、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。

[0086] 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。

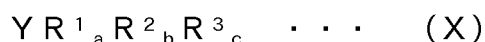
[0087] また、上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成するルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコール等が好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチ

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、バーサチック酸、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。

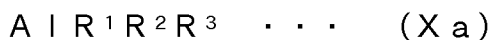
[0088] 上記ルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物1モル当り、0.01~30モル、好ましくは0.5~10モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリマー中に残存する金属を低減することができる。

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。

[0089] 上記第二重合触媒組成物に用いる(C)成分は、下記一般式(X)：



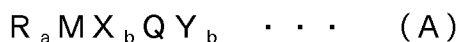
[式中、Yは、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族から選択される金属であり、R¹及びR²は、同一又は異なり、炭素数1~10の炭化水素基又は水素原子で、R³は炭素数1~10の炭化水素基であり、但し、R³は上記R¹又はR²と同一又は異なってもよく、また、Yが周期律表第1族から選択される金属である場合には、aは1で且つb及びcは0であり、Yが周期律表第2族及び第12族から選択される金属である場合には、a及びbは1で且つcは0であり、Yが周期律表第13族から選択される金属である場合には、a、b及びcは1である]で表される有機金属化合物であり、下記一般式(Xa)：



[式中、 R^1 及び R^2 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、 R^3 は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、 R^3 は上記 R^1 又は R^2 と同一又は異なっているいてもよい]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、トリーn-ブチルアルミニウム、トリーn-ペンチルアルミニウム、トリーn-ヘキシルアルミニウム、トリーn-ヘプチルアルミニウム、トリーn-オクチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソ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。

[0090] <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)：

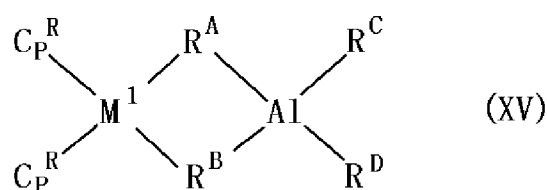


[式中、Rはそれぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、該RはMに配位しており、Mはランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウム]

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。

[0091] 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]

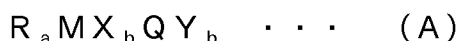


[式中、M¹は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、C_p^Rは、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、R^a及びR^bは、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該R^a及びR^bは、M¹及びAlに μ 配位しており、R^c及びR^dは、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示す]で表されるメタロセン系複合触媒が挙げられる。

[0092] 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。

[0093] <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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 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、ステアリ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。

[0098] 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 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、ステアリル基等が挙げられる。

[0099] 上記式 (XV) において、金属 M¹ 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 M¹ 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。

[0100] 上記式 (XV) 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る。インデニル環を基本骨格とする Cp^R は、C₉H_{7-x}R_x 又は C₉H_{11-x}R_x で示され得る。ここで、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、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。置換インデニルとして、具体的には、2-フェニルインデニル、2-メチルインデニル等が挙げ

錯体を、 $A \mid R^k R^l R^m$ で表される有機アルミニウム化合物と反応させて

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。

- [0104] 上記式 (XV 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 (XV) 中の Cp^{R} と同義である。また、上記式 (XV 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 (XV) 中の金属 M^1 と同義である。
- [0105] 上記式 (XV I) で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子 $[\text{N}(\text{SiR}_3)_2]$ を含む。シリルアミド配位子に含まれるR基 ($\text{R}^{\text{E}}\sim\text{R}^{\text{J}}$ 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、 $\text{R}^{\text{E}}\sim\text{R}^{\text{J}}$ 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。 $\text{R}^{\text{E}}\sim\text{R}^{\text{J}}$ 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。
- [0106] 上記式 (XV 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。
- [0107] また、上記式 (XV 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。
- [0108] 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、 $\text{AlR}^{\text{K}}\text{R}^{\text{L}}\text{R}^{\text{M}}$ 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、ステアリル基等が挙げられる。

[0109] 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、トリー 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。

[0110] <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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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 $AIR^KR^LR^M$ 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。

[0115] なお、共重合体の製造方法においては、上述の通り、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、重合を行うことができる。ここで、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。

[0116] また、共重合体の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。

[0117] 共重合体の製造方法において、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、重合反応のシス-1,4選択性が低下することがある。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、 $0.1 \sim 10.0$ 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 $\sim$ 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。

[0118] 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との重合の際、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も、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。

[0119] 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との重合の際、重合開始時における該共役ジエン化合物の濃度（ mol/l ）と該非共役オレフィンの濃度（ mol/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：

$$\text{非共役オレフィンの濃度} / \text{共役ジエン化合物の濃度} \geq 1.3$$

の関係を満たし、一層好ましくは下記式：

$$\text{非共役オレフィンの濃度} / \text{共役ジエン化合物の濃度} \geq 1.7$$

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。

[0120] 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、前記共重合体を製造することができる。即ち、前記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。

[0121] 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をいう。

[0122] 具体的には、共役ジエン化合物と非共役オレフィンと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。

[0123] 例えば、上記第二製造方法によって前記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。

[0124] 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。

[0125] 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、ブロック共重合体とランダム共重合体との区別が困難になる場合がある。

[0126] 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。

[0127] (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。

[0128] <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。

[0129] <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。

[0130] <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がより好ましい。

前記共役ジエン化合物ー非共役オレフィン共重合体と前記共役ジエン系重合体との質量比が、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る。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。

[0131] <ゴム成分>

前記ゴム成分としては、前記共役ジエン化合物ー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、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。

[0132] 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ー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質量部中における前記共役ジエン化合物ー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ー非共

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。

- [0133] 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。

- [0134] 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るが、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。

- [0135] 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少なくともいずれかの含有量が、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ゴム成分に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。

- [0136] <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るが、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、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 超が好ましく、 $70\text{ m}^2/\text{g} \sim 130\text{ m}^2/\text{g}$ 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 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、補強効果が低く、十分な耐久性が得られないことがある。

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。

[0137] <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。

[0138] <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。

[0139] 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。

[0140] <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。

[0141] (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。

[0142] (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、前記適用部位をトレッドとすることが、耐摩耗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（例えば、空気入りタイヤ）を製造することができる。

[0143] (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

[0144] 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。

[0145] (実施例 1)

十分に乾燥した 2 L ステンレス反応器に、トルエン 150 ml を添加した後、エチレンを 0.4 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） $[(2-\text{PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$ 14.5 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 $(\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ 14.1 μmol 、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド 0.87 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、ガドリニウム換算で14.1 μmol となる量をモノマー溶液へ添加し、50℃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3.05 g (0.056 mol)を含むトルエン溶液20 mlを添加した後、さらに15分間重合を行った。次に、「エチレンの導入圧力を0.8 MPaに戻し5分間重合を行い、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6.09 g (0.113 mol)を含むトルエン溶液40 mlを添加し、その後さらに30分間重合を行う」という操作を計3回繰り返した。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を得た。得られた共重合体Aの収量は20.00 gであった。

[0146] (実施例2)

実施例1において、最初にエチレンを導入する際の圧力を0.8 MPaにすること以外は同様の方法で実験を行ったところ、共重合体Bを得た。得られた共重合体Bの収量は24.50 gであった。

[0147] (実施例3)

十分に乾燥した2 Lステンレス反応器に、トルエン1 L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) $[(2-\text{PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$ 18.2 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 $(\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ 18.2 μmol 、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド2.73 mmolを仕込み、トルエン20 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16.5 μmol となる量をモノマー溶液へ添加し、40℃で1分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を0

・ 2 MPa/m² の速度で低下させながら、1, 3-ブタジエン 72 g (1, 33 m³) を含むトルエン溶液 350 m³ を添加した後、エチレンの導入圧力を 1.5 MPa に上げ、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 1 m³ 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 で真空乾燥し共重合体 C を得た。得られた共重合体 C の収量は 76.50 g であった。

[0148] (比較例 1)

比較例サンゾルとして、ブタジエン G (BR01、JSR 製) を準備した。

[0149] (比較例 2)

特開 2000-86857 号公報 (特許文献 4) の製造例 1 に示されるよ

うに、内容積 150 m³ の密封型耐圧ガラスアンズルに、窒素雰囲気下で、

トルエン 26.0 g とメチルアルミニウム 6.7 m³ のトルエン溶液 (

東ソー・アゾゾ社製) を仕込んだ。エージング温度 (25°C) にアンズルを

保持し、2-メトキシカルボニルメチルシクロペンタジエニルトリクロロチ

タン [MeO(CO)CH₂CPtCl₃] (TES) 0.0067 m³ のトルエン溶液を滴下しエージング時間 (5 分間) 保持した。その後、一

25°C としてブタジエン 2.0 g とトルエン 6.0 g の溶液を添加して、こ

の温度にて 30 分間重合させた。引き続き、この容器にエチレンで 5 kg f

/cm² の圧力をかけ、約 1 時間反応させた。その後、少量の酸性メタノール

溶液で重合反応を停止し、次いで重合溶液を大量の酸性メタノールに注ぎ込

み、析出した白色固体をろ取、乾燥し、共重合体 D を得た。

[0150] (比較例 3)

室温としてブタジエン 2.0 g とトルエン 6.0 g の溶液を添加して、室

温にて 30 分間重合させたこと以外は、比較例 2 と同様に実験を行ったこと

ろ、共重合体 E を得た。

[0151] (実施例 4)

十分に乾燥した400ml耐圧ガラス反応器に、トルエン溶液160ml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 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0.2MPa/minの速度で低下させながら、1,3-ブタジエン15.23g(0.28mol)を含むトルエン溶液100ml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、共重合体F(ブロック共重合体)を得た。得られた共重合体Fの収量は12.50gであった。

[0152] 以上のようにして得られた共重合体A~F及びブタジエンゴムについて、重量平均分子量(Mw)、及び分子量分布(Mw/Mn)、1,2-ビニル結合量、シス-1,4結合含量、エチレン由来部分の含有率を下記の方法で測定・評価した。

[0153] (1) 重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)

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)]を用いて、測定温度140℃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(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)を求めた。

(2) ミクロ構造(1,2-ビニル結合量、シス-1,4結合量)

共重合体中のゾタジエン部分のミクロ構造 (1, 2-ビニル結合量) を、

H-NMRスペクトル (100°C、d-テ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 ppm-5.1 ppm) と全体のゾタジエン結合成分 (5 ppm-5.6 ppm) の積分比より求め、共重合体中のゾタジエン部分のミクロ構造 (シス-1, 4結合) を、¹³C-NMRスペクトル (100°C、d-テトラクロエタン標準: 73.8 ppm) によりシス-1, 4結合成分 (26.5 ppm-27.5 ppm) と全体のゾタジエン結合成分 (26.5 ppm-27.5 ppm+31.5 ppm-32.5 ppm) の積分比より求めた。1, 2-ビニル結合量 (%)、シス-1, 4結合量 (%) の計算値を表1に示す。

(3) エチレン由来部分の含有率

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

[表1] [0154]

共重合体の種類	M _w (×10 ³)	M _w /M _n	シス-1, 4結合量 (%)	1, 2-ビニル結合 (付加体) 含量 (%)	エチレン含有率 (m o l %)
実施例 1	225	2.39	98	1.5	15
実施例 2	278	9.15	97	1.2	34
実施例 3	202	3.40	98	0.8	20
比較例 1	454	3.45	97	1.8	0
比較例 2	230	1.32	92	6.0	16
比較例 3	195	1.95	73	9.8	12
実施例 4	350	2.20	98	1.2	7

[0155] 実施例 1～4および比較例 1～3については表2に示す配合処方の方

合物を調製し、160°Cで20分間加硫して得た加硫コムに対し、下記の方

法に従って、耐熱性、耐亀裂成長性（定歪）、耐オゾン性（動的）を測定した。

[0156] [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6C

※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CZ－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DM－P

なお、上記カーボンブラック（FEF級）の N_2S_A は、 $42\text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0157] 《耐熱性》

加硫サンプルを 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JIS K 6251に従って、室温にて引っ張り試験による破断点伸びを測定した。熱劣化を行わないサンプルの引っ張り試験による破断点伸びを100として、表3に伸び保持率（％）として表示した。保持率（％）が大きい程、耐熱性が良好であることを示す。

[0158] 《耐亀裂成長性（定歪）》

JIS 3号試験片中心部に 0.5 mm の亀裂を入れ、室温で $0\sim 100\%$ 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。比較例 1 を 100 として、それぞれを指数表示した。指数値が大きい程、耐亀裂成長性が良好であることを示す。なお、表中>200 は比較例 1 に対し 2 倍の回数の繰り返し疲労を与えても、サンプルの切断が起こらなかったことを示す。

[0159] 《耐オゾン性》

JIS K 6259 に従って、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 3 に示す。

[表3] [0160]

	共重合体の種類	耐熱性 E b 保持率 (%)	耐亀裂成長性 (指数) 定重	耐オゾン性 (動的)
	A	62	>200	無し
実施例 2	B	67	>200	無し
実施例 3	C	67	>200	無し
比較例 1	メタジエノム	58	100	サンプル全体 大亀裂
比較例 2	D	54	123	サンプル 端部 微細亀裂
比較例 3	E	51	105	サンプル全体 無し
実施例 4	F	60	>200	無し

[0161] (調製例 1)

ーブタジエノエチレン共重合体 (EBR1) 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、窒素雰囲気下のクローゾックス中で、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-PhC₆H₅)₂GdN(SiHMe₂)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 [Me₂NHPhB(C₆F₅)₄] 28.5 μmol、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド 2,00 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、クローゾ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 μmol 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-ブチルフェニール) (NS-5) 5質量%のイソプロパノール溶液5ml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EBR1の収量は98gであった。

[0162] (調製例2)

ーブタジエン-エチレン共重合体(EBR2)の調製ー

十分に乾燥した4Lスチレン反応器に、1, 3-ブタジエン230g (4.26mol)を含むトルエン溶液2,000gを添加した後、エチレンを1.72MPa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-フェニルイソプレニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) [(2-PhC₆H₅)₂GdN(SiHMe₂)₂] 145μmol、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 [Me₂NHPhB(CF₃)₄] 145μmol、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド2.9mmolを仕込み、トルエン100ml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142μmol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-ブチルフェニール) (NS-5) 5質量%のイソプロパノール溶液5ml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EBR2の収量は248gであった。

[0163] (調製例3)

ーブタジエン-エチレン共重合体(EBR3)の調製ー

十分に乾燥した400ml耐圧ガラス反応器に、1, 3-ブタジエン9.36g (0.173mol)を含むトルエン溶液200mlを添加した後、エチレンを0.6MPa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-MeC₆H₅)₂Sc(MeAlMe₃)₂ 21.0

$\mu\text{m} \circ 1$ 、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（ $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ） $21.0 \mu\text{m} \circ 1$ 、及びトリイソブチルアルミニウム $0.25 \text{ mm} \circ 1$ 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を得た。得られた共重合体EBR3の収量は 9.30 g であった。

[0164]（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（EPDM）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 500 ml を装入し、さらに系内にエチレン 50 L/h 、プロピレン 150 L/h 及びブタジエン 20 L/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 $0.25 \text{ mm} \circ 1$ 、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 $0.006 \text{ mm} \circ 1$ のあらかじめ混合した溶液を加え、重合を開始した。 50°C 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 1.5 L 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°C 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（EPDM） 3.25 g 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（EPDM）の 135°C でナリソ中で測定した $[\eta]$ が 1.8 dl/g 、エチレン含量は $69.1 \text{ mol\%}$ 、プロピレン含量は $25.1 \text{ mol\%}$ 、ブタジエンに基づく構成単位が $5.8 \text{ mol\%}$ 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°C であった。

[0165] 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 0 1、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、及びシス-1, 4 結合量を上記の方法で測定・評価し、下記の方法でヘイズ値を測定・評価した。結果を表 4 に示す。

ーヘイズ値ー

各共重合体 (ポリマー) をポリイソプレンと混合させたものを、P E T 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、高シスーブタジエンゴム (H C B R) のヘイズ値を 100 とした指標値を表 4 に示す。

[0166]

[表4]

共重合体 (ポリマ ー) の種類	E B R 1	E B R 2	E B R 3	E P D M	H C B R
Mw ($\times 10^3$)	3 5 8	4 4 9	3 6 3	—	5 9 0
Mw / Mn	2 . 5	4 . 4	2 . 4	—	3 . 6 4
エチレン 含有率 (m o l %)	9	3 8	5	6 9 . 1	—
1 , 2 - ビニル結合 量 (%)	0 . 9	0 . 9	5 . 6	5 . 2	2 . 5
シス 1 , 4 — 結合量 (%)	9 8 . 2	9 8 . 3	9 0 . 7	< 9 0 (9 0 % 未満)	9 6 . 3
ヘイズ値 (指数)	7 0	6 8	6 8	1 2 3	1 0 0

[0167] (実施例 5 ～ 1 4 及び比較例 4 ～ 8)

実施例 5 ～ 1 0 及び比較例 4 ～ 7 については、表 5 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、耐摩耗性(指数)を測定した。

また、実施例 1 1 ～ 1 4 及び比較例 8 については、表 6 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、耐亀裂成長性(指数)を測定した。

なお、表 5 及び表 6 におけるマスターバッチの欄に示した化合物を添加して、マスターバッチを調製し、その後、前記調製したマスターバッチにファ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。

[0168] 《耐摩耗性》

ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率 6 0 % で摩耗量

を測定し、比較例 7 の逆数を 100 とする指数で表示した。数値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

《耐亀裂成長性（定歪）》

J I S 3 号試験片中心部に 0.5 mm 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。比較例 8 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。

[0169] [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 サントライト A * 3	2.0 質量部
	老化防止剤 6 C * 4	1.0 質量部
ファイナル バッチ	亜鉛華	2.5 質量部
	加硫促進剤 D-G * 5	0.2 質量部
	加硫促進剤 DM-P * 6	0.2 質量部
	加硫促進剤 NS-P * 7	0.5 質量部
	硫黄	1.3 質量部

[0170]

[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 サントライトA *3	2.0質量部
	老化防止剤6C *4	1.0質量部
ファイナル バッチ	亜鉛華	2.5質量部
	加硫促進剤 D-G*5	0.2質量部
	加硫促進剤 DM-P*6	0.2質量部
	加硫促進剤 NS-P*7	0.5質量部
	硫黄	1.3質量部

[0171] 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_2SA 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_2SA ）を表4～6に示す。なお、前記窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、JIS K 6217-2：2001に準拠して測定した。

*3：精工化学社製、サントライトA

*4：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

*5：大内新興化学工業（株）社製、1，3-ジフェニルグアニジン

*6：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DM-P

*7：大内新興化学工業（株）社製、N-tert-ブチル-2-ベンゾチ

アゾリルスルフェンアミド

[0172] [表7]

	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
カーボン ブラック の $N_2 S A$ (m^2/g)	53	53	78	78	42	42
耐摩耗性 (指数)	111	115	120	126	105	107

[0173] [表8]

	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
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)	53	78	53	53
耐摩耗性 (指数)	97	99	85	100

[0174]

[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 8
ゴム成分 1 0 0 質量部中における天然ゴム（N R）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（B R 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 ）	7 8	7 8	7 8	7 8	7 8
耐亀裂成長性 （指数）	1 7 6	2 3 9	2 5 1	1 6 6	1 0 0

[0175] 表 7～9 より、共役ジエン化合物由来部分のシスー 1, 4 結合量が 9 2 % 超である共役ジエン化合物ー非共役オレフィン共重合体と共役ジエン系重合体を含むゴム組成物は、耐摩擦性及び耐亀裂成長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。

産業上の利用可能性

[0176] 本発明のゴム組成物は、エラストマー製品全般、特にタイヤのトレッド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において、
共役ジエン化合物由来部分のシス1, 4-結合含量が92%超であることを特徴とする共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体。
- [請求項2] 非共役オレフィン由来部分の含有量が、50mol%以下であることを特徴とする請求項1に記載の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体。
- [請求項3] 前記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%以下であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。
- [請求項4] 分子量分布（ M_w/M_n ）が10以下であることを特徴とする請求項1に記載の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体。
- [請求項5] 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に記載の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体。
- [請求項6] 前記非共役オレフィンは、炭素数が2～10であることを特徴とする請求項1に記載の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体。
- [請求項7] 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5又は6に記載の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体。
- [請求項8] 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7に記載の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体。
- [請求項9] 前記共役ジエン化合物は、炭素数が4～8であることを特徴とする請求項1に記載の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体。

- [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9に記載の共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体。
- [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 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 超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トレッド部材に用いたことを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。
- [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

ム組成物をトレッド部材に用いたことを特徴とするタイヤ。