

## 明 細 書

### タイヤ用ゴム組成物

#### 技術分野

本発明は、タイヤ用ゴム組成物に関し、さらに詳しくは、タイヤサイドウォール用に好適なゴム組成物およびタイヤトレッド用に好適なゴム組成物に関する。

#### 背景技術

空気入りタイヤにおけるサイドウォール部の役割は、カーカス部の保護と、タイヤ走行中のトレッド部の応力または歪を緩和することにあるといわれており、中でもラジアルタイヤの方がバイアスタイヤよりも、その役割は重要であるとされている。そのため、カーカス部の保護のためにサイドウォール部に要求される特性としては、耐候性、悪路走行時における耐外傷性およびカーカス部との接着性が挙げられる。また、トレッド部の応力・歪緩和で要求されるサイドウォール部の特性としては、耐屈曲性が挙げられる。すなわち、空気入りタイヤは、種々の環境や条件下で使用されるので、上記のような種々の特性が要求される。しかも、最近では道路整備が進み、かつ、ラジアルタイヤの普及が進むにつれてタイヤ寿命がますます延びており、上記の特性の中でも、特に耐傷つき性、耐屈曲性と耐候性に関する改良要求が高まりつつある。

一方、外観の観点から以下のような問題がある。すなわち、タイ

ヤサイドウォールに用いられるジエン系ゴムは、耐候性が不十分であるため、アミン系老化防止剤、パラフィン系ワックスなどが使用されている。しかしながら、アミン系老化防止剤またはパラフィン系ワックスを配合したジエン系ゴム製品は、時間の経過とともに、その表面にアミン系老化防止剤、パラフィン系ワックスがブリードアウトし、表面が赤色に変色して商品価値が低下する問題があり、またアミン系老化防止剤、パラフィン系ワックスがタイヤ走行時に飛散して、表面にオゾンクラックが入る等の問題がある。老化防止剤等の配合をしない処方としては、高い耐オゾン性能を有するEPTの応用が知られている。しかしながら、このEPTとジエン系ゴムとからなるタイヤトサイドウォールは、強度特性の面でまだ改良すべき点があった。

上記のような問題を解決するために、ペルオキシド加硫を用いた、天然ゴムとEPDMとからなるゴム組成物も開発されている。しかしながら、このようなペルオキシド加硫では、タイヤサイドウォールの特性として要求される耐亀裂成長性に難があり、また耐屈曲性に対しても良好でないため改良の余地がある。

このため強度特性および耐屈曲性に優れ、かつ低燃費性に優れたタイヤサイドウォール用ゴム材料が求められている。

また従来、自動車のタイヤトレッド用ゴム（タイヤトレッド部用ゴム）としてはスチレン・ブタジエン共重合ゴムが用いられている。しかし、ゴム成分としてスチレン・ブタジエン共重合ゴムを単独で用いたタイヤトレッドは、湿潤路面での制動性能（ウェットスキッド）は比較的良いものの、50～70℃での反発弾性が低いため転

がり抵抗が大きく、耐摩耗性も悪いという問題点がある。

このため、自動車のタイヤトレッド用ゴム材料としては、一般にスチレン・ブタジエン共重合ゴムと天然ゴムとのブレンド物が使用されている、ところが、最近の省エネルギー化に伴う自動車の低燃費化および耐摩耗性に加えて、安全性の面からバランスのよい、すなわち湿潤路面においても高い制動性能を有するタイヤが要望されており、従来のスチレン・ブタジエン共重合ゴムと天然ゴムとのブレンド物ではこれらの性能を満たすことができないという問題点がある。

タイヤの耐摩耗性および自動車の湿潤時の制動性能を向上させるとともに、転動抵抗を低減することができるゴム組成物として、特開昭56-93738号公報には、ポリブタジエンゴムとハロゲン含有ポリイソブチレン・イソプレングムとをブレンドしたタイヤトレッド用の原料ゴムが記載されている。しかし上記ブレンド物においても、耐摩耗性、制動性能および転がり抵抗は、まだ十分ではない。

このため、天然ゴムと同等以上の優れた耐摩耗性を有するとともに強度特性にも優れ、しかも天然ゴム以上のブレーキ制動性を有しており、かつ転がり抵抗が小さく、燃費を向上させることができるタイヤトレッド用ゴム材料が求められている。

### 発明の開示

本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物は、

(A) (i) エチレンと、

(ii) 芳香族ビニル化合物と、

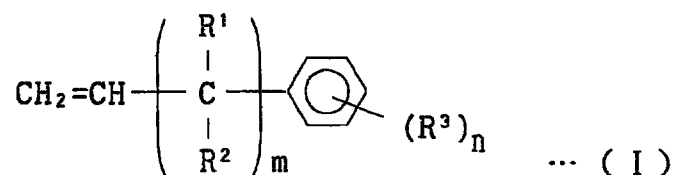
(iii) 非共役ポリエンと、必要に応じて

(iv) 炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンと

から得られ、エチレン(i)から導かれる構成単位と炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィン(iv)から導かれる構成単位とのモル比〔(i)/(iv)〕が100/0～40/60の範囲にあり、エチレン(i)から導かれる構成単位と炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィン(iv)から導かれる構成単位との合計量と、芳香族ビニル化合物(ii)から導かれる構成単位とのモル比〔{(i)+(iv)}/(ii)〕が98/2～60/40の範囲にあり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0～6.0 dl/gの範囲にあり、ヨウ素価が10～50の範囲にある不飽和性オレフィン系共重合体、および

(B) ジエン系ゴムを含有してなる。

本発明では、前記(ii)芳香族ビニル化合物は下記一般式(I)で表される芳香族ビニル化合物であることが好ましい。



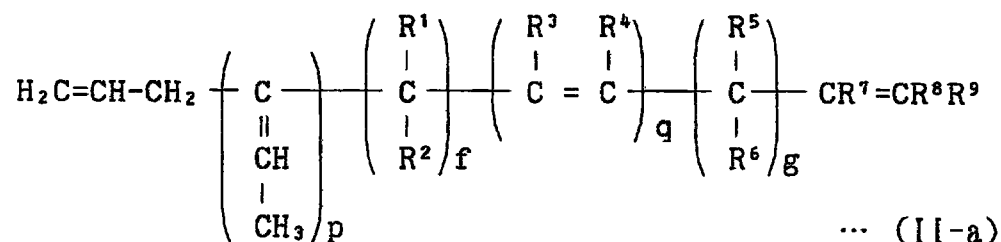
(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～8のアルキル基を示し、 $\text{R}^3$  は、炭素原子数が1～8のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アシルオキシ置換アルキル基、水酸基またはハロ

ゲン原子を示し、mは0～5の整数、nは0～2の整数である。)

本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物では、前記(A)不飽和性オレフィン系共重合体および(B)ジエン系ゴムに加えてさらに(C)カーボンブラックおよび/または(D)加硫剤を含有してもよい。

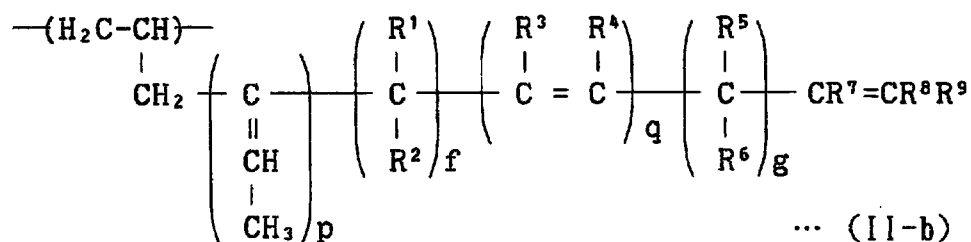
本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物では、前記不飽和性オレフィン系共重合体(A)およびジエン系ゴム(B)の合計量100重量部に対して、不飽和性オレフィン系共重合体(A)の含有量が20～80重量部であり、ジエン系ゴム(B)の含有量が20～80重量部であることが好ましい。

本発明では、前記(iii)非共役ポリエンとして、下記一般式(II-a)で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が下記一般式(II-b)で表される化合物および、下記一般式(III-a)で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が下記一般式(III-b)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の非共役トリエンまたはテトラエンが挙げられる。

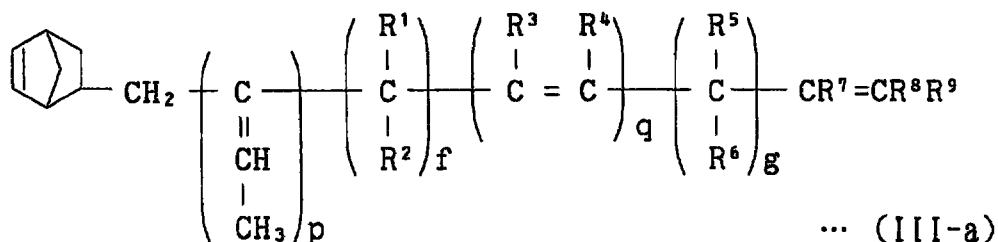


(式中、pおよびqは、互いに同一でも異なってもよく、0または1であり(但し、pとqは同時に0ではない)、fは0～5の整数であり(但し、pとqが共に1の場合は0ではない)、gは1

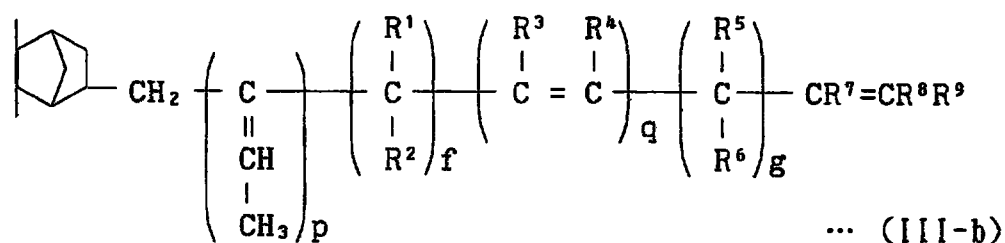
～6の整数であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 $R^8$  は水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 $R^9$  は水素原子、炭素原子数が1～5のアルキル基または  $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$  で表される基（ここで、 $n$  は1～5の整数であり、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 $R^{12}$  は炭素原子数が1～5のアルキル基を示す）を示す（但し、 $p$  と  $q$  が共に1の場合、 $R^9$  は水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基である。）



（式中、 $p$ 、 $q$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $R^1 \sim R^9$  は、前記一般式（II-a）の場合と同じ意味である。）

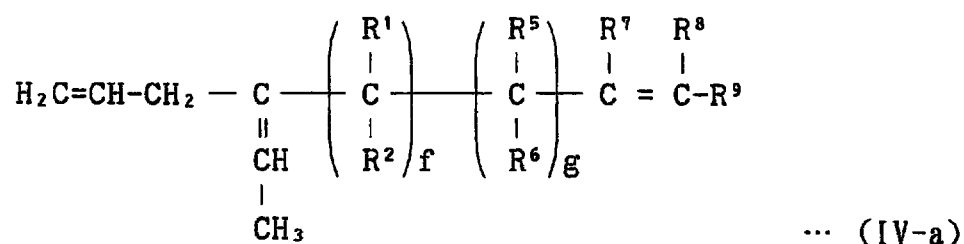


（式中、 $p$ 、 $q$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $R^1 \sim R^9$  は、前記一般式（II-a）の場合と同じ意味である。）



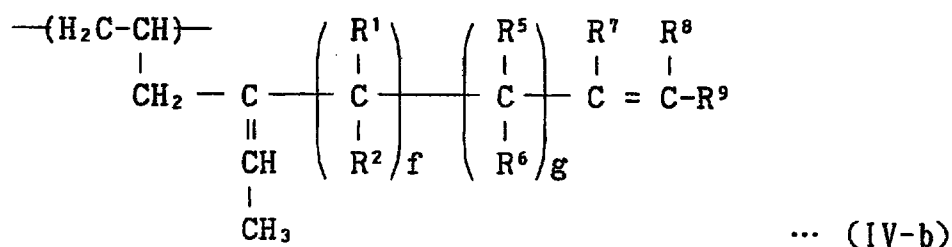
(式中、p、q、f、g、R<sup>1</sup> ~ R<sup>9</sup> は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、下記一般式 (IV-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位が下記一般式 (IV-b) で表される化合物であることが好ましく、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、下記一般式 (V-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位が下記一般式 (V-b) で表される化合物であることが好ましい。

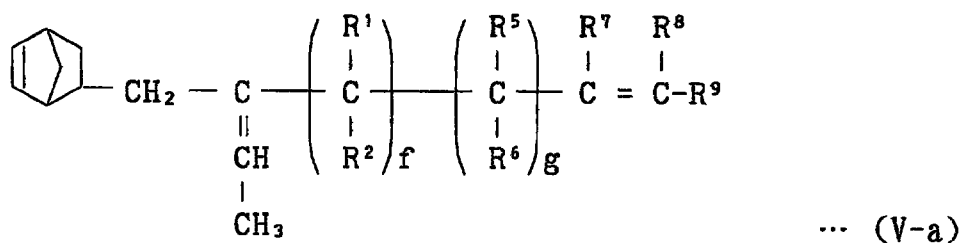


(式中、f は 0 ~ 5 の整数であり、g は 1 ~ 6 の整数であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ~ 5 のアルキル基を示し、R<sup>8</sup> は水素原子または炭素原子数が 1 ~ 5 のアルキル基を示し、R<sup>9</sup> は水素原子、炭素原子数が 1 ~ 5 のアルキル基または -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-

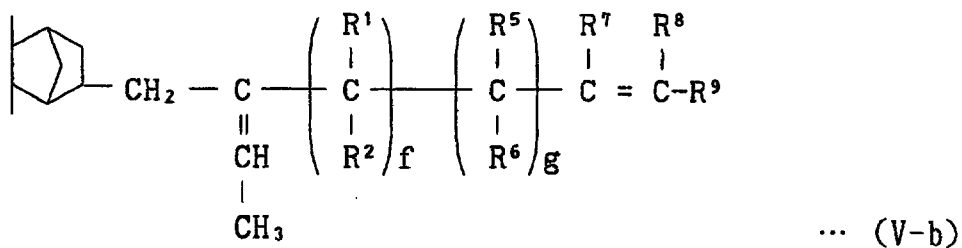
$CR^{10} = CR^{11}R^{12}$ で表される基（ここで、 $n$ は1～5の整数であり、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 $R^{12}$ は炭素原子数が1～5のアルキル基を示す）を示す。）



（式中、 $f$ 、 $g$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5 \sim R^9$ は、前記一般式（IV-a）の場合と同じ意味である。）



（式中、 $f$ 、 $g$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5 \sim R^9$ は、前記一般式（IV-a）の場合と同じ意味である。）



（式中、 $f$ 、 $g$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5 \sim R^9$ は、前記一般式（IV-a）

の場合と同じ意味である。)

本発明では、前記 (iii) 非共役ポリエンが、前記一般式 (II-a) で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が前記一般式 (II-b) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の非共役トリエンまたはテトラエンであることが好ましく、特に前記一般式 (IV-a) で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が前記一般式 (IV-b) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の非共役トリエンまたはテトラエンであることが好ましい。

本発明では、前記 (B) ジエン系ゴムは、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴムおよびブタジエンゴムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のゴムであることが好ましい。

本発明のタイヤサイドウォール用ゴム組成物は、所定の形状に成形した後、加硫を行なうことによりタイヤサイドウォールが得られる。

本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、次の組成物である。

(1)

(A') (i) エチレンと、

(ii) 芳香族ビニル化合物と、

(iii) 非共役ポリエンと、必要に応じて

(iv) 炭素原子数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィンと

から得られ、エチレン (i) から導かれる構成単位と炭素原子数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン (iv) から導かれる構成単位とのモル比 [(i) / (iv)] が 100 / 0 ~ 40 / 60 の範囲にあり、エチレン (i) から導かれる構成単位と炭素原子数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフ

イン (iv) から導かれる構成単位との合計量と、芳香族ビニル化合物 (ii) から導かれる構成単位とのモル比  $\{ \{ (i) + (iv) \} / (ii) \}$  が  $99/1 \sim 85/15$  である不飽和性オレフィン系共重合体と、

(B) ジエン系ゴムと

を含み、不飽和性オレフィン系共重合体 (A') とジエン系ゴム (B) との重量比  $\{ (A') / (B) \}$  が  $1/99 \sim 50/50$  であるタイヤトレッド用ゴム組成物。

(2) 不飽和性オレフィン系共重合体 (A') の  $135^{\circ}\text{C}$  のデカリン溶媒中で測定した極限粘度  $[\eta]$  が  $1 \sim 10 \text{ dl/g}$  である上記 (1) 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

(3) 不飽和性オレフィン系共重合体 (A') のヨウ素価が  $1 \sim 50$  である上記 (1) または (2) 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

(4) 不飽和性オレフィン系共重合体 (A') を構成する非共役ポリエン (iii) が炭化水素のトリエンまたはテトラエンである上記 (1) ないし (3) のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

(5) 不飽和性オレフィン系共重合体 (A') を構成する非共役ポリエン (iii) が前記一般式 (II-a) または (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンである上記 (1) ないし (3) のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

(6) 不飽和性オレフィン系共重合体 (A') を構成する非共役ポリエン (iii) が前記一般式 (IV-a) または (V-a) で表される非

共役トリエンまたはテトラエンである上記（１）ないし（３）のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

（７）非共役トリエンまたはテトラエンが、一分子中に含まれる全ての炭素－炭素二重結合に隣接した全ての炭素原子に直接結合している水素原子の合計が９個以上の非共役トリエンまたはテトラエンである上記（４）ないし（６）のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

（８）ジエン系ゴム（Ｂ）が天然ゴム、イソプレングム、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴムまたはこれらの混合物である上記（１）ないし（７）のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物は、（Ａ）特定の不飽和性オレフィン系共重合体および（Ｂ）ジエン系ゴム、必要に応じて（Ｃ）カーボンブラックおよび／または（Ｄ）加硫剤を含有している。

本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、（Ａ'）特定の不飽和性オレフィン系共重合体および（Ｂ）ジエン系ゴムを含有している。

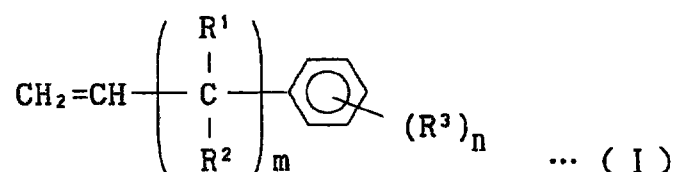
まず、本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物およびタイヤトレッド用ゴム組成物に用いられる各成分について説明する。

（Ａ）不飽和性オレフィン系共重合体および（Ａ'）不飽和性オレフィン系共重合体

(A) 不飽和性オレフィン系共重合体および(A') 不飽和性オレフィン系共重合体は、(i) エチレンと(ii) 芳香族ビニル化合物と(iii) 非共役ポリエンとのランダム共重合体、または(i) エチレンと(ii) 芳香族ビニル化合物と(iii) 非共役ポリエンと(iv) 炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。

《(ii) 芳香族ビニル化合物》

(ii) 芳香族ビニル化合物として具体的には、下記一般式(I)で表される化合物が用いられる。



式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数が1～8のアルキル基を示し、好ましくは水素原子または炭素原子数1～3のアルキル基である。

$\text{R}^3$  は、炭素原子数が1～8のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アシルオキシ置換アルキル基、水酸基またはハロゲン原子を示す。

$m$  は0～5、好ましくは0～3の整数である。

$n$  は0～2の整数、好ましくは0または1である。

上記のような芳香族ビニル化合物としては、たとえば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、

ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体、アリルベンゼン、4-フェニルブテン-1、3-フェニルブテン-1、4-(4-メチルフェニル)ブテン-1、4-(3-メチルフェニル)ブテン-1、4-(2-メチルフェニル)ブテン-1、4-(4-エチルフェニル)ブテン-1、4-(4-ブチルフェニル)ブテン-1、5-フェニルペンテン-1、4-フェニルペンテン-1、3-フェニルペンテン-1、5-(4-メチルフェニル)ペンテン-1、4-(2-メチルフェニル)ペンテン-1、3-(4-メチルフェニル)ペンテン-1、6-フェニルヘキセン-1、5-フェニルヘキセン-1、4-フェニルヘキセン-1、3-フェニルヘキセン-1、6-(4-メチルフェニル)ヘキセン-1、5-(2-メチルフェニル)ヘキセン-1、4-(4-メチルフェニル)ヘキセン-1、3-(2-メチルフェニル)ヘキセン-1、7-フェニルヘプテン-1、6-フェニルヘプテン-1、5-フェニルヘプテン-1、4-フェニルヘプテン-1、8-フェニルオクテン-1、7-フェニルオクテン-1、6-フェニルオクテン-1、5-フェニルオクテン-1、4-フェニルオクテン-1、3-フェニルオクテン-1、10-フェニルデセン-1などなどのフェニル置換アルケンが挙げられる。

これらの芳香族ビニル化合物のうち、スチレン、アリルベンゼン、4-フェニルブテン-1が好ましく、特に、スチレンが好ましく用いられる。芳香族ビニル化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

《(iii) 非共役ポリエン》

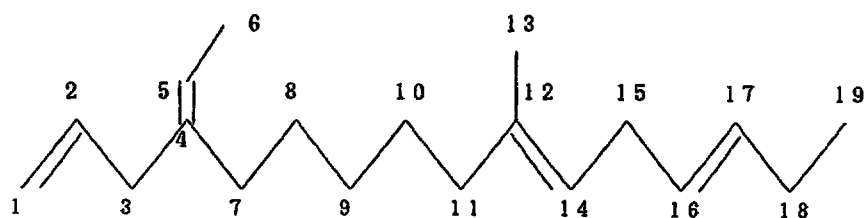
(iii) 非共役ポリエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-

ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどのジエン化合物、1分子中に1個のビニル基を有する非共役トリエンまたはテトラエン、および、1分子中に1個の5-ノルボルネン-2-イル基を有する非共役トリエンまたはテトラエンが挙げられる。この非共役トリエンまたはテトラエン1分子当たりの総炭素原子数（2種以上の非共役トリエンまたはテトラエンを含む場合にはその平均炭素原子数で示す）は、通常特に限定されないが、好ましくは9～30個、より好ましくは10～25個、特に好ましくは10～22個であることが望ましい。炭素原子数がこのような範囲にある非共役トリエンまたはテトラエンは、精製などの取扱いが容易であるので有利である。ここで「トリエン」とは、1分子中に炭素-炭素二重結合（ $C=C$ ）を3個有する炭化水素化合物を意味し、また「テトラエン」とは1分子中に炭素-炭素二重結合を4個有する炭化水素化合物を意味する。なお、この炭素-炭素二重結合には、ビニル基の炭素-炭素二重結合および5-ノルボルネン-2-イル基の炭素-炭素二重結合が含まれる。上記のような非共役トリエンまたはテトラエンを用いると、耐摩耗性、ブレーキ制動性、転がり抵抗および強度により優れたタイヤトレッド用ゴム組成物が得られる。

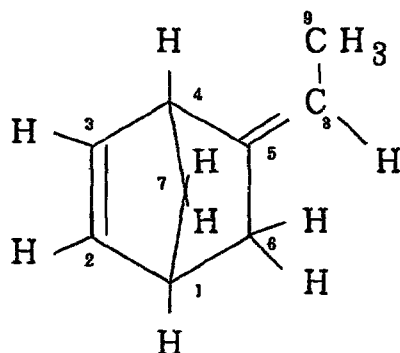
非共役トリエンまたはテトラエンには、ビニル基または5-ノルボルネン-2-イル基を含めて3個（トリエンの場合）または4個（テトラエンの場合）の炭素-炭素二重結合（ $C=C$ ）が含まれているが、この非共役トリエンまたはテトラエン1分子中に含まれる全て

の炭素－炭素二重結合に隣接した炭素原子に直接結合している水素原子の総数は、通常特に限定されないが、好ましくは9～33個、より好ましくは12～33個、特に好ましくは14～33個であることが望ましい。水素原子の総数がこのような範囲にあると、架橋反応速度の速い共重合体を得られるので好ましい。また、水素原子の総数がこのような範囲にあると、強度特性に優れたタイヤサイドウォール用ゴム組成物またはタイヤトレッド用ゴム組成物を得られる。なお、この水素原子数は、用いられる非共役トリエンまたはテトラエンが2種以上の混合物である場合にはこれらの水素原子数の平均で示す。

上記「水素数の数え方」について、具体的に説明する。下記の化合物では、全ての炭素－炭素二重結合は、1－2炭素（ビニル基のもの）、4－5炭素、12－14炭素および16－17炭素の4個である。そして、これらの炭素－炭素二重結合に隣接する全ての炭素原子は、付番3、6、7、11、13、15、18の炭素となる（付番8、9、10および19の炭素は含まれない）。従って全ての炭素－炭素二重結合に隣接する全ての炭素原子に結合している水素数の合計は、付番3番に2個、6番に3個、7番に2個、11番に2個、13番に3個、15番に2個、および18番に2個であるから、16個となる。

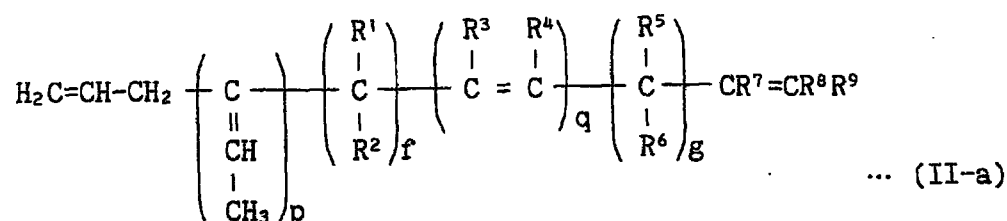


また下記式の化合物（5-エチリデン-2-ノルボルネン）では、全ての炭素－炭素二重結合は、2－3炭素および5－8炭素の2個である。そして、これらの炭素－炭素二重結合に隣接する全ての炭素原子は、付番1、4、6および9となる（付番7の炭素は含まれない）。従って全ての炭素－炭素二重結合に隣接する全ての炭素原子に結合している水素数の合計は、付番1番に1個、4番に1個、6番に2個、および9番に3個であるから、7個となる。



本発明では、非共役トリエンまたはテトラエンのなかでは、ビニル基または5-ノルボルネン-2-イル基に隣接した炭素原子に、1個の鎖状炭化水素基と2個の水素原子とが結合している非共役トリエンまたはテトラエンが好ましい。すなわち、ビニル基または5-ノルボルネン-2-イル基がメチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）に結合している非共役トリエンまたはテトラエンが好ましい。

このような非共役トリエンまたはテトラエンのなかでも、下記一般式（II-a）または下記一般式（III-a）で表される化合物が好ましい。



式中、 $p$  および  $q$  は、互いに同一でも異なってもよく、0 または 1 である（但し  $p$  と  $q$  は同時に 0 ではない）。

$f$  は 0 ～ 5 の整数であり、好ましくは 0 ～ 2 の整数である（但し  $p$  と  $q$  が共に 1 の場合は 0 ではない）。

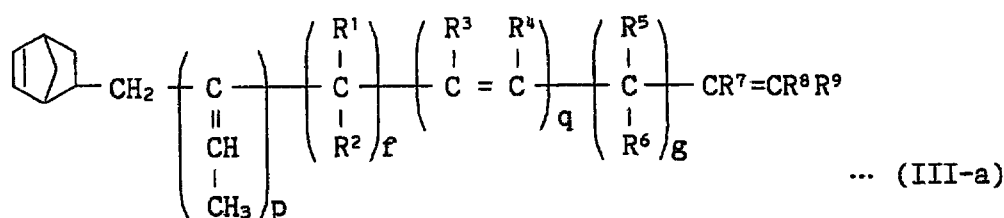
$g$  は 1 ～ 6 の整数であり、好ましくは 1 ～ 3 の整数である。

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、好ましくは水素原子または炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基、より好ましくは  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  が水素原子であり  $\text{R}^7$  が水素原子または炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基である。ここで炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $\text{sec}$ -ブチル、 $t$ -ブチル、ペンチルなどが挙げられる。

$\text{R}^8$  は、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、好ましくは水素原子または炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基、より好ましくは炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基である。

$\text{R}^9$  は水素原子、炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基または  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CR}^{10}=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$  で表される基（ここで、 $n$  は 1 ～ 5 の整数であり、 $\text{R}^{10}$  および  $\text{R}^{11}$  は、互いに同一でも異なってもよく

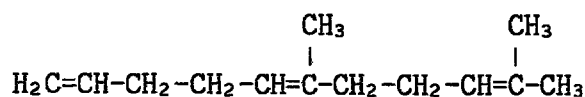
く、水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 $R^{12}$ は炭素原子数が1～5のアルキル基を示す)を示し、好ましくは水素原子、炭素原子数が1～3のアルキル基または $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$ で表される基(ここで、 $n$ は1～3の整数であり、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～3のアルキル基を示し、 $R^{12}$ は炭素原子数が1～3のアルキル基を示す)である。但し、 $p$ と $q$ が共に1の場合、 $R^9$ は水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基である。



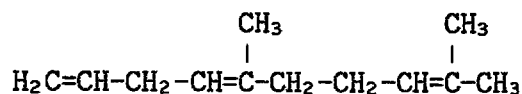
(式中、 $p$ 、 $q$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式(II-a)の場合と同じ意味である。)

(iii) 非共役ポリエンが、前記一般式(II-a)または(III-a)で表される非共役トリエンまたはテトラエンであると、組成物は加硫速度が速く、該組成物から得られるタイヤサイドウォールおよびタイヤトレッドは強度特性に優れる。

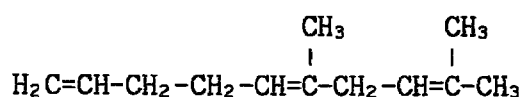
このような前記一般式(II-a)で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして具体的には、以下のような化合物が挙げられる。



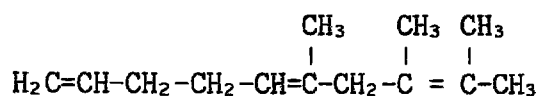
6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン (DMUT)



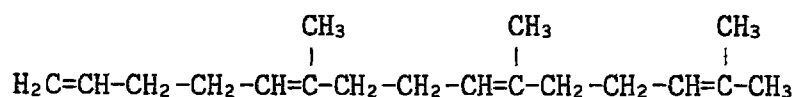
5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン (DMDT)



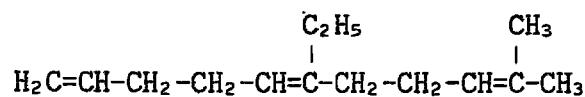
6,9-ジメチル-1,5,8-デカトリエン



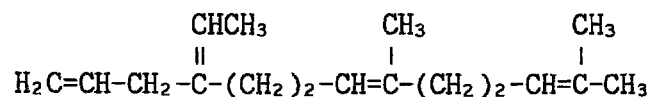
6,8,9-トリメチル-1,5,8-デカトリエン



6,10,14-トリメチル-1,5,9,13-ペンタデカテトラエン



6-エチル-10-メチル-1,5,9-ウンデカトリエン

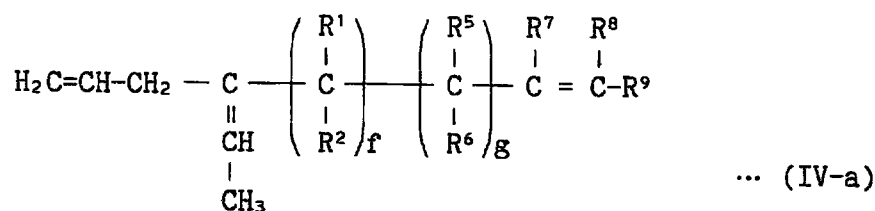


4-エチリデン-8,12-ジメチル-1,7,11-トリデカトリエン (EDT)

また、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして具体的には、前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして例示した化合物のビニル基を5-ノルボルネン-2-イル基に置き換えた化合物が挙げられる。

前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンの中では、下記一般式 (IV-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンが好ましい。この非共役トリエンまたはテトラエンは、前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンにおいて、p が 1 であり、q が 0 の化合物である。

また、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンの中では、下記一般式 (V-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンが好ましい。この非共役トリエンまたはテトラエンは、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンにおいて、p が 1 であり、q が 0 の化合物である。



式中、f は、0 ～ 5 の整数であり、好ましくは 0 ～ 2 の整数である。

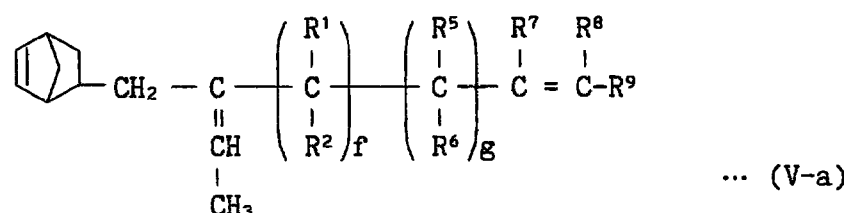
g は、1 ～ 6 の整数であり、好ましくは 1 ～ 3 の整数である。

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (II-a) と同じであり、好ましくは水素原

子または炭素原子数が1～3のアルキル基、より好ましくは $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子であり $R^7$ が水素原子または炭素原子数が1～3のアルキル基である。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である場合、重合反応性に優れ、しかも加硫速度および熱安定性に優れた不飽和性オレフィン系共重合体が得られる。

$R^8$ は、前記一般式(II-a)と同じであり、好ましくは水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基、より好ましくは炭素原子数が1～3のアルキル基である。

$R^9$ は、前記一般式(II-a)と同じであり、好ましくは水素原子または炭素原子数が1～3のアルキル基である。

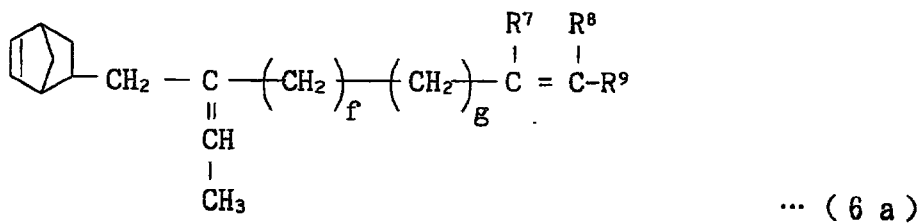
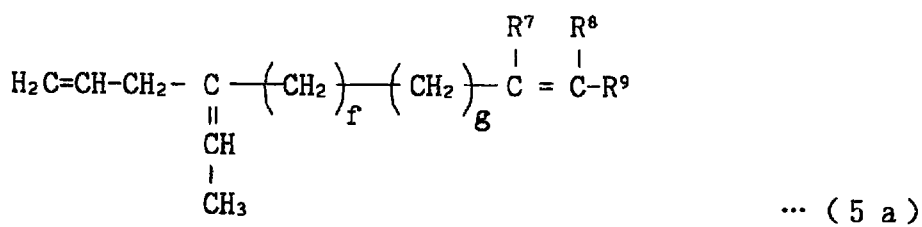
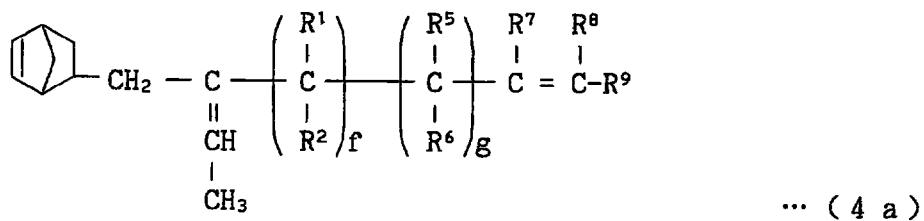
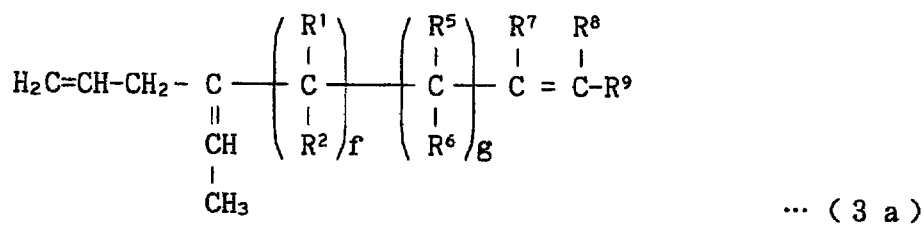
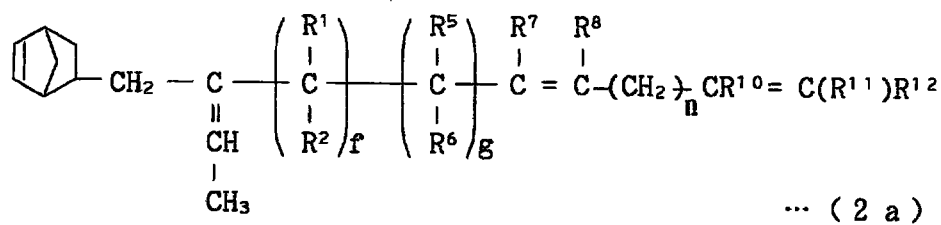
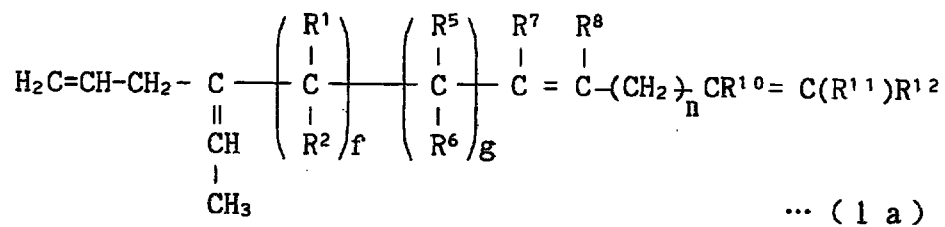


(式中、 $f$ 、 $g$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5 \sim R^9$ は、前記一般式(IV-a)の場合と同じ意味である。)

(iii) 非共役ポリエンが、前記一般式(IV-a)または(V-a)で表される非共役トリエンまたはテトラエンであると、組成物は加硫速度が速く、該組成物から得られるタイヤサイドウォールおよびタイヤトレッドは強度特性に優れる。

一般式(IV-a)または(V-a)で表される非共役トリエンまたはテトラエンの具体的なものとして、下記一般式(1a)または(2a)で表される非共役テトラエンまたは下記一般式(3a)または

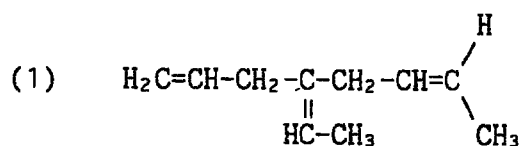
(4 a) で表される非共役トリエンが挙げられる。これらの中では、特に  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$  および  $R^6$  が全て水素原子である非共役トリエンまたはテトラエンが好ましい、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$  および  $R^6$  が全て水素原子である場合、重合反応性に優れ、しかも加硫速度および熱安定性に優れた不飽和性オレフィン系共重合体 (A) および (A') が得られる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$  および  $R^6$  が全て水素原子である非共役トリエンの例を下記一般式 (5 a) または (6 a) に示す。



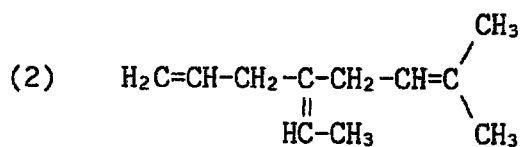
〔一般式(1a)または(2a)中、 $f$ は0～5の整数、 $g$ は1～6の整数、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、 $R^8$ は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、 $n$ は1～5の整数、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、 $R^{12}$ は炭素原子数1～5のアルキル基である。一般式(3a)または(4a)中、 $f$ は0～5の整数、 $g$ は1～6の整数、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、 $R^8$ は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、 $R^9$ は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。一般式(5a)または(6a)中、 $f$ 、 $g$ 、 $R^7$ および $R^8$ はいずれも一般式(3a)または(4a)と同じである。 $R^7$ および $R^8$ の中で好ましいものは一般式(IV-a)または(V-a)のものと同一である。 $R^9$ は水素原子または炭素原子数1～5、好ましくは1～3のアルキル基である。〕

前記一般式(IV-a)で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして具体的には、以下のような化合物が挙げられる。これらの中では、(5)、(6)、(9)、(11)、(14)、(19)および(20)の化合物が好ましい。

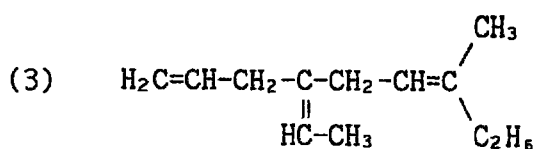
25



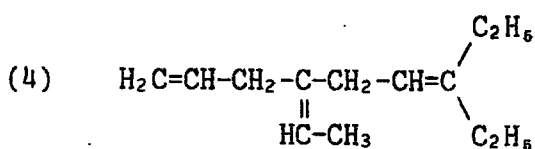
4-エチリデン-1,6-オクタジエン



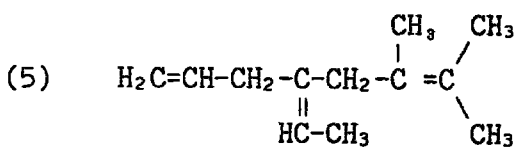
7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン



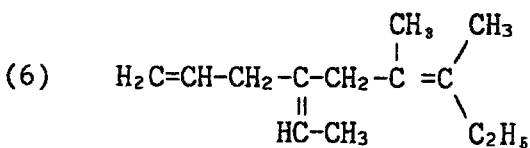
7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン



7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン

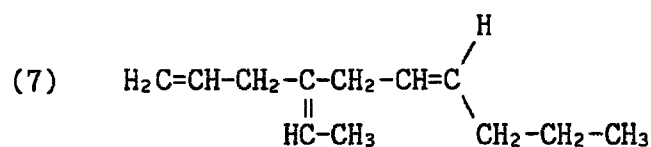


6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン

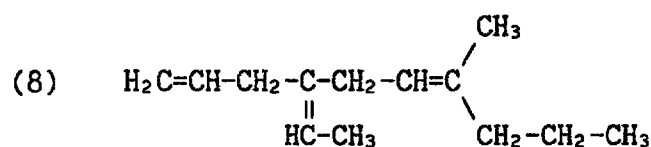


6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン

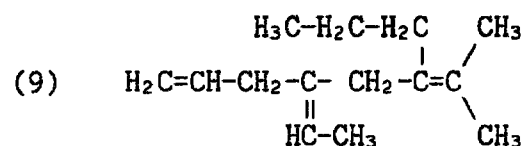
26



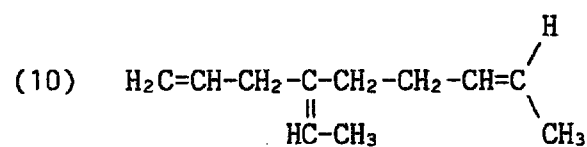
4-エチリデン-1,6-デカジエン



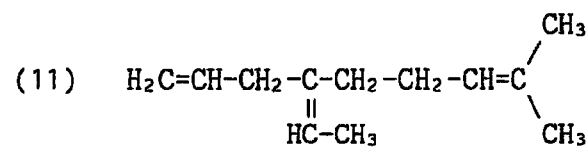
7-メチル-4-エチリデン-1,6-デカジエン



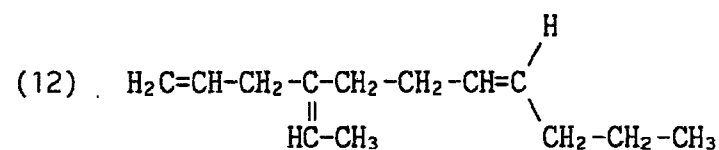
7-メチル-6-プロピル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン



4-エチリデン-1,7-ノナジエン

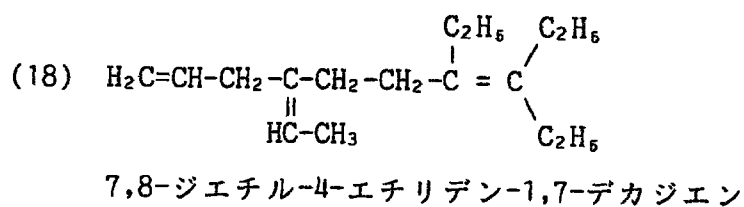
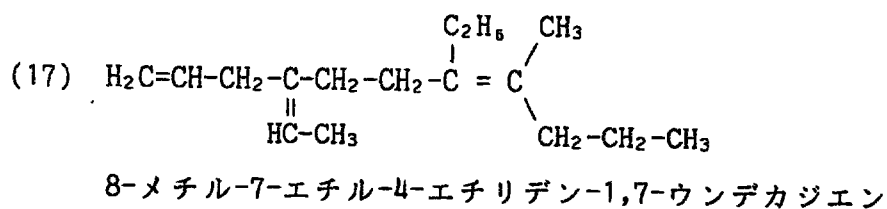
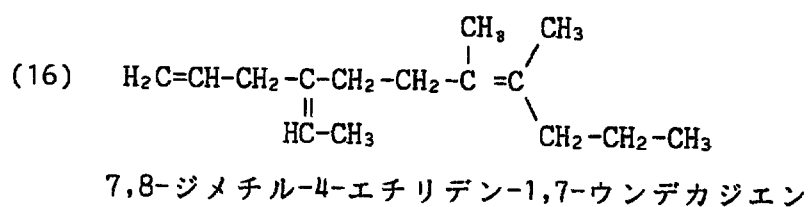
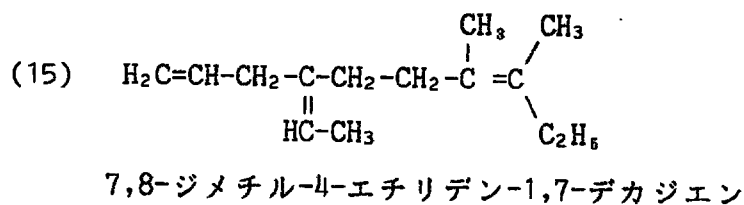
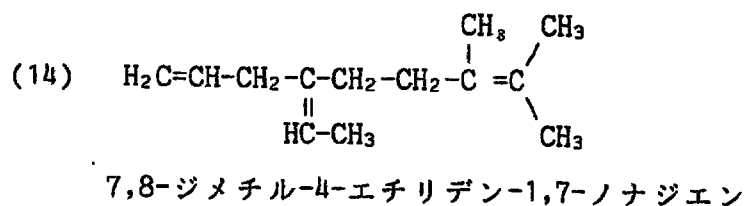
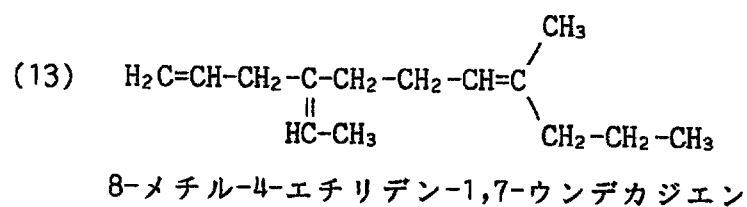


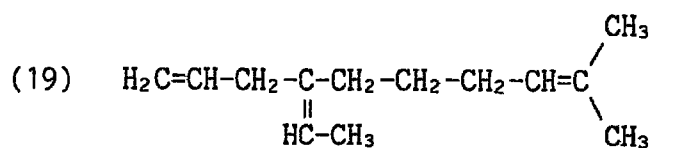
8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン (EMN)



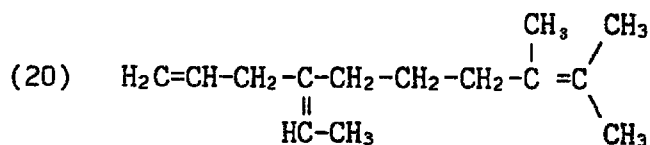
4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン

27

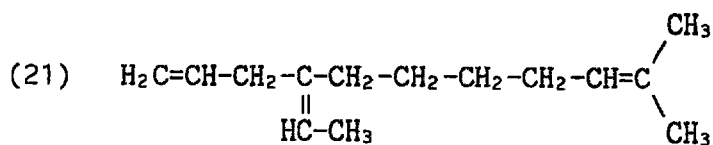




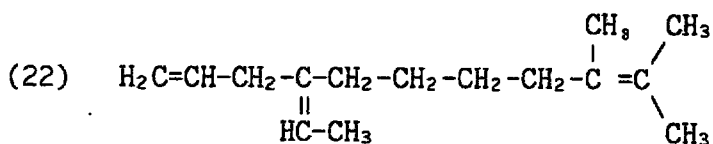
9-メチル-4-エチリデン-1,8-デカジエン



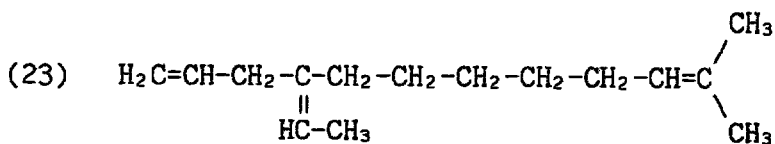
8,9-ジメチル-4-エチリデン-1,8-デカジエン



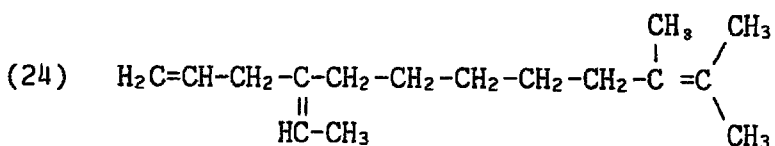
10-メチル-4-エチリデン-1,9-ウンデカジエン



9,10-ジメチル-4-エチリデン-1,9-ウンデカジエン



11-メチル-4-エチリデン-1,10-ドデカジエン



10,11-ジメチル-4-エチリデン-1,10-ドデカジエン

前記一般式 (V-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして具体的には、前記一般式 (IV-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして例示した化合物のビニル基を5-ノルボルネン-2-イル基に置き換えた化合物が挙げられる。

本発明では、(iii) 非共役ポリエンは、前記一般式 (II-a) で表される化合物であることが好ましく、前記一般式 (IV-a) または (V-a) で表される化合物であることがより好ましく、前記一般式 (IV-a) で表される化合物であることが特に好ましい。

(iii) 非共役ポリエンが、前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンであると、組成物は加硫速度が速く、該組成物から得られるタイヤサイドウォールおよびタイヤトレッドは強度特性に優れる。

(iii) 非共役ポリエンが、前記一般式 (IV-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンであることが機械強度、熱安定性および低温特性の点から好ましく、前記一般式 (IV-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンであると、組成物から得られるタイヤサイドウォールおよびタイヤトレッドは耐寒性、低温特性、加硫強度に特に優れる。

前記非共役トリエンまたはテトラエンは、トランス体およびシス体の混合物であってもよく、トランス体単独またはシス体単独であってもよい。なお、本明細書中における構造式は、立体構造を限定するものではない。

これらの (iii) 非共役ポリエンは、1 種単独でまたは2 種以上組合わせて用いることができる。例えば、前記一般式 (II-a) また

は(III-a)で表される非共役トリエンまたはテトラエンを2種以上組合せて用いることもできるし、前記一般式(1a)で表される非共役テトラエンと、一般式(3a)または(5a)で表される非共役トリエンとを組合せて用いることもできるし、前記一般式(1a)で表される非共役テトラエンと、一般式(4a)で表される非共役トリエンとを組合せて用いることもできる。

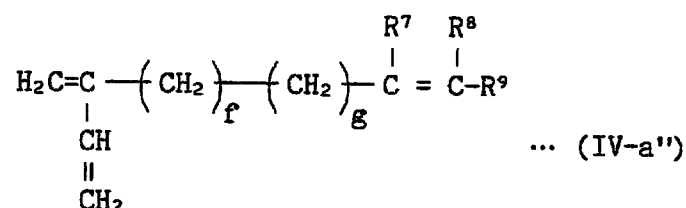
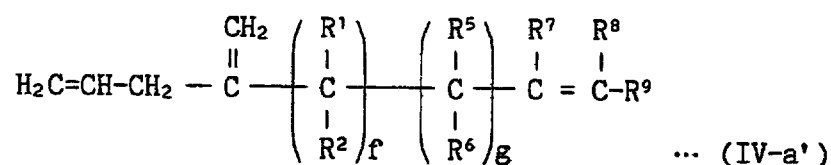
非共役トリエンまたはテトラエンの構造は、質量分析、赤外線吸収スペクトル、プロトンNMRスペクトル等を測定することにより決定することができる。

前記一般式(II-a)または(III-a)で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、たとえば、EP 0 6 9 1 3 5 4 A 1 公報、WO 9 6 / 2 0 1 5 0 公報に記載されているような従来公知の方法によって調製することができる。

具体的には、まずビニル基含有ハロゲン化物(例えばハロゲン化アリル、ハロゲン化ビニル)と金属Mgとを反応させてグリニヤール試薬(アリル-MgXまたはビニル-MgX)を調製する、次いで、このグリニヤール試薬と、非共役二重結合含有炭化水素のハロゲン化物(例えばハロゲン化ゲラニル)とを反応させると、遊離基反応により、一般式(II-a)または(III-a)で表される非共役トリエンまたはテトラエンを製造することができる。

また前記一般式(IV-a)で表されるトリエンまたはテトラエンは、例えば本願出願人が出願した特開平6-154952号に記載されている方法により製造することができる、すなわち、エチレンと下記一般式(IV-a')または(IV-a'')で表される共役ジエン化合物

とを反応させることにより合成することができる。



〔一般式 (IV-a') および (IV-a'') 中、 $f$ 、 $g$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$  は一般式 (IV-a) と同じである。〕

一般式 (IV-a'') で表される共役ジエン化合物としては、例えば下記化合物などが挙げられる。

3-メチレン-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-3-メチレン-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-3-メチレン-1,5-オクタジエン、6-エチル-3-メチレン-1,5-オクタジエン、5,6-ジメチル-3-メチレン-1,5-ヘプタジエン、5,6-ジメチル-3-メチレン-1,5-オクタジエン、3-メチレン-1,5-ノナジエン、6-メチル-3-メチレン-1,5-ノナジエン、6-メチル-5-プロピル-3-メチレン-1,5-ヘプタジエン、3-メチレン-1,6-オクタジエン、7-メチル-3-メチレン-1,6-オクタジエン、3-メチレン-1,6-デカジエン、7-メチル-3-メチレン-1,6-デカジエン、6,7-ジメチル-3-メチレン-1,6-オクタジエン、6,7-ジメチル-3-メチレン-1,6-ノナジエン、6,7-ジメチル-3-メチレン-1,6-デカジエン、7-メチル-6-エチル-3-メチレン-1,6-デカジエン、6,7-ジエチル-3-

メチレン-1,6-ノナジエン、8-メチル-3-メチレン-1,7-ノナジエン、7,8-ジメチル-3-メチレン-1,7-ノナジエン、9-メチル-3-メチレン-1,8-デカジエン、8,9-ジメチル-3-メチレン-1,8-デカジエン、10-メチル-3-メチレン-1,9-ウンデカジエン、9,10-ジメチル-3-メチレン-1,9-ウンデカジエン。

共役ジエン化合物とエチレンとの反応は、共役ジエン化合物の種類によっても異なるが、通常50～200℃、好ましくは70～150℃の温度で、エチレン圧0.049～9.8MPa（0.5～100kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧）、好ましくは0.98～9.8MPa（1～100kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧）、さらに好ましくは0.49～6.9MPa（5～70kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧）の圧力下に0.5～30時間行われる。エチレンは、反応容器に連続して加えてもよく、また間欠的に加えてもよい。

この反応は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。また溶媒を使用しないでこの反応を行うことができるが、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、トルエン、キシレンなどの不活性な炭化水素系溶媒の共存下にこの反応を行うこともできる。

上記反応では、目的とする非共役トリエンまたはテトラエンは、通常トランス形とシス形との混合物として得られるが、一方の立体異性体が単一物として得られる場合もある。混合物は、蒸留によってトランス形とシス形とに分離することができる。また両者を分離することなく重合に供することもできる。

共役ジエン化合物とエチレンとの反応は、通常触媒の存在下に行

われる。特にこの反応を、遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下に行うと、目的とする非共役トリエンまたはテトラエンが効率よく得られる。

また上記のようにして得られる一般式 (IV-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンと、ジシクロペンタジエンとをディールスアルダー反応させることにより、前記一般式 (V-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンが得られる。

前記非共役トリエンまたはテトラエン以外の非共役ポリエンとしては、例えば共重合可能な炭素-炭素二重結合を1分子内に1個有する脂肪族系非共役ジエンまたは脂環族系非共役ジエン、共重合可能な炭素-炭素二重結合を1分子内に2個有する非共役ジエンなどが挙げられる。これらの非共役ジエンは1種単独で、または2種以上組合せて、あるいは前記非共役トリエンまたはテトラエンと組合せて用いることができる。

上記脂肪族系非共役ジエンとしては、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-ノナジエン、1,8-デカジエン、1,12-テトラデカジエン、

3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-エチル-1,4-ヘキサジエン、3,3-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、

5-メチル-1,4-ヘプタジエン、5-エチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-エチル-1,5-ヘプタジエン、

4-メチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,4-オクタジエン、4-エ

チル-1,4-オクタジエン、5-エチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,5-オクタジエン、5-エチル-1,5-オクタジエン、6-エチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、

4-メチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,4-ノナジエン、4-エチル-1,4-ノナジエン、5-エチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,5-ノナジエン、5-エチル-1,5-ノナジエン、6-エチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,7-ノナジエン、7-エチル-1,7-ノナジエン、

5-メチル-1,4-デカジエン、5-エチル-1,4-デカジエン、5-メチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,5-デカジエン、5-エチル-1,5-デカジエン、6-エチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、6-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、7-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,7-デカジエン、7-エチル-1,7-デカジエン、8-エチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,8-デカジエン、9-メチル-1,8-デカジエン、8-エチル-1,8-デカジエン、

6-メチル-1,6-ウンデカジエン、9-メチル-1,8-ウンデカジエンなどが挙げられる。これらの中では、7-メチル-1,6-オクタジエンなどが好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上組合

せて用いてもよい。

前記脂環族系非共役ジエンとしては、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロピリデン-2-ノルボルネン、5-ブチリデン-2-ノルボルネン、2-メチル-2,5-ノルボルナジエン、2-エチル-2,5-ノルボルナジエンなどが挙げられる。これらの中では、5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上組合せて用いてもよい。

前記共重合可能な炭素・炭素二重結合を1分子内に2個有する非共役ジエンとしては、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-アリル-2-ノルボルネン等の5-アルケニル-2-ノルボルネン；2,5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]デカ-3,8-ジエン等の脂環族ジエン；1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等の $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンなどが挙げられる。これらの中では、5-アルケニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、2,5-ノルボルナジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンなどが好ましく、特に5-ビニル-2-ノルボルネンが好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上組合せて用いてもよい。

本発明では、非共役ポリエンが、非共役トリエンまたはテトラエンであることが加工性（加硫速度）、加硫後の強度の点から好ましく、前記一般式（II-a）または（III-a）で表される非共役トリエンまたはテトラエンであることが上記2点からより好ましい、さらに前記一般式（IV-a）または（V-a）で表される非共役トリエンまたはテトラエンであることが好ましい。また前記一般式（V-a）であることが耐寒性、低温特性と機械強度の点から好ましい。

《(iv) 炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィン》

(iv) 炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンとして具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

不飽和性オレフィン系共重合体(A)には、これらのなかで炭素原子数が4以上の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特に1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンが好ましい。

不飽和性オレフィン系共重合体(A')には、これらのなかでプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンおよび1-デセンが好ましい。

これらの $\alpha$ -オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

本発明で用いる不飽和性オレフィン系共重合体(A)および不飽和性オレフィン系共重合体(A')には、前記モノマー以外に共重合可能な他の単量体が、本発明の目的を損なわない範囲で共重合されていてよい。

(A) 不飽和性オレフィン系共重合体および(A') 不飽和性オレフィン系共重合体は、エチレン(i)から導かれる構成単位と、芳香族ビニル化合物(ii)から導かれる構成単位と、非共役ポリエン

(iii) から導かれる構成単位がそれぞれランダムに配列して結合し、(iii) 非共役ポリエンに起因する分岐構造を有するとともに、主鎖は、実質的に線状構造となっている共重合体、またはエチレン (i) から導かれる構成単位と、芳香族ビニル化合物 (ii) から導かれる構成単位と、非共役ポリエン (iii) から導かれる構成単位と、炭素原子数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン (iv) から導かれる構成単位がそれぞれランダムに配列して結合し、(iii) 非共役ポリエンに起因する分岐構造を有するとともに、主鎖は、実質的に線状構造となっている共重合体である。この共重合体の実質的に線状構造を有しており実質的にゲル状架橋重合体を含有しないことは、該共重合体が有機溶媒に溶解し、不溶分を実質的に含まないことにより確認することができる。たとえば極限粘度  $[\eta]$  を測定する際に、該共重合体が 135℃、デカリンに完全に溶解することにより確認することができる。

タイヤサイドウォール用ゴム組成物に用いられる (A) 不飽和性オレフィン系共重合体は、エチレン (i) から導かれる構成単位と、炭素原子数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン (iv) から導かれる構成単位とのモル比  $((i)/(iv))$  が 100/0 ~ 40/60、好ましくは 95/5 ~ 55/45、より好ましくは 90/10 ~ 60/40、さらに好ましくは 80/20 ~ 60/40 の範囲にあり、エチレン (i) から導かれる構成単位と炭素原子数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン (iv) から導かれる構成単位との合計量と、芳香族ビニル化合物 (ii) から導かれる構成単位とのモル比  $((i)+(iv))/(ii)$  が 98/2 ~ 60/40、好ましくは 97/3 ~ 70/

30、好ましくは96/4～80/20の範囲にあることが望ましい。

エチレン(i)から導かれる構成単位と、炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィン(iv)から導かれる構成単位とのモル比((i)/(iv))が95/5～55/45の範囲内にあると、本発明のタイヤサイドウォール用ゴム組成物から得られるタイヤサイドウォールは、低温特性に優れる。また、芳香族ビニル化合物(ii)から導かれる構成単位の割合が前記範囲より少ないと本発明のタイヤサイドウォール用ゴム組成物から得られるタイヤサイドウォールは、耐傷つき性、耐屈曲性、防振性が劣ることがあり、芳香族ビニル化合物(ii)から導かれる構成単位の割合が前記範囲より多いと、強度特性、低温特性などが劣ることがある。

(A) 不飽和性オレフィン系共重合体において、非共役ポリエン(iii)から導かれる構成単位の含有割合は、通常0.01～30モル%、好ましくは0.05～25モル%、より好ましくは0.1～20モル%の範囲内にあることが望ましい。

また、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体のヨウ素価は、通常10～50、好ましくは15～40、より好ましくは20～35の範囲内にあることが望ましい。(A) 不飽和性オレフィン系共重合体のヨウ素価が前記範囲内にあると、タイヤサイドウォール用ゴム組成物は、加硫速度が速く、得られるタイヤサイドウォールは耐熱性に優れる。

(A) 不飽和性オレフィン系共重合体は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常1.0～6.0 dl/g、好ましくは2.0

～5.5 dl/g、より好ましくは3.0～5.0 dl/gの範囲にあることが望ましい。(A)不飽和性オレフィン系共重合体の極限粘度 $[\eta]$ が、前記範囲内にあると、(B)ジエン系ゴム等との混練性に優れ、得られるタイヤサイドウォールは強度特性に優れる。

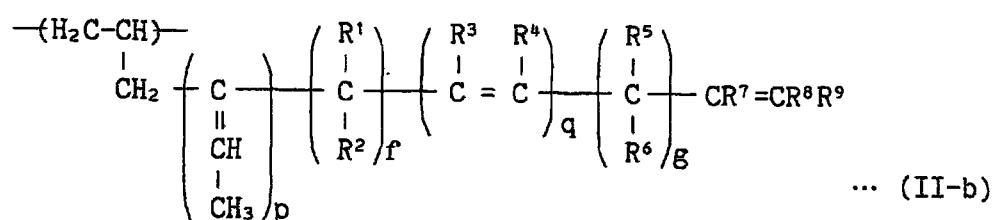
本発明では(A)不飽和性オレフィン系共重合体は、各構成単位のもル比、極限粘度 $[\eta]$ およびヨウ素価のうち、少なくとも1つが前記範囲内にあることが好ましく、2つ以上が前記範囲内にあることがより好ましく、特に各構成単位のもル比、極限粘度 $[\eta]$ およびヨウ素価のすべてが前記範囲内にあることが好ましい。

タイヤトレッド用ゴム組成物に用いられる不飽和性オレフィン系共重合体(A')は、エチレン(i)から導かれる構成単位と、炭素原子数3以上の $\alpha$ -オレフィン(iv)から導かれる構成単位とのもル比 $\{(i)/(iv)\}$ が100/0～40/60、好ましくは100/0～55/45、より好ましくは100/0～70/30、特に好ましくは100/0～90/10の範囲にあり、エチレン(i)から導かれる構成単位および炭素原子数3以上の $\alpha$ -オレフィン(iv)から導かれる構成単位と芳香族ビニル化合物(ii)から導かれる構成単位とのもル比 $\{(i)+(iv)/(ii)\}$ が99/1～85/15、好ましくは99/1～90/10、特に好ましくは99/1～95/5の範囲にある。エチレン(i)から導かれる構成単位および炭素原子数3以上の $\alpha$ -オレフィン(iv)から導かれる構成単位と芳香族ビニル化合物(ii)から導かれる構成単位とのもル比が上記範囲にある場合、機械強度および耐摩耗性に優れた不飽和性オレフィン系共重合体(A')が得られ、このため機械強

度および耐摩耗性に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物が得られる、なお上記モル比および下記モノマー含有量は $^{13}\text{C}$ -NMR法で測定して求めた値である。

また不飽和性オレフィン系共重合体(A')の非共役ポリエン(ii i)の含有量は0.01~30モル%、好ましくは0.05~25モル%、特に好ましくは0.1~20モル%であるのが望ましい、またヨウ素価は1~50、好ましくは3ないし50、特に好ましくは5ないし40であるのが望ましい。この特性値は不飽和性オレフィン系共重合体(A')をイオウまたは過酸化物を用いて加硫する場合の目安となる値である。

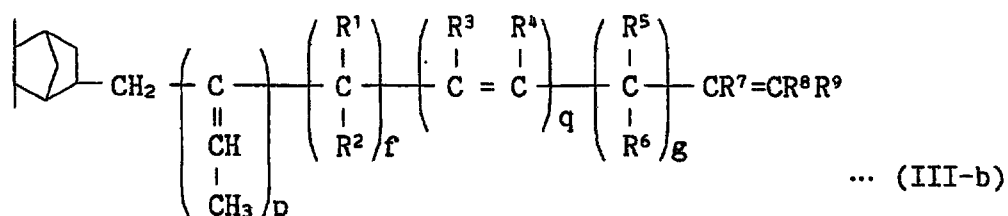
このような不飽和性オレフィン系共重合体(A)および(A')において(iii)非共役ポリエンが前記一般式(II-a)で表される場合には、不飽和性オレフィン系共重合体(A)および(A')中においては該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位は、下記一般式(II-b)で表される構造を有している。



(式中、p、q、f、g、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$ は、前記一般式(II-a)の場合と同じ意味である。)

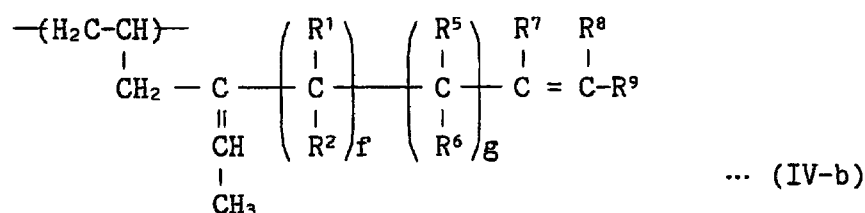
また、(iii)非共役ポリエンが前記一般式(III-a)で表される場合には、不飽和性オレフィン系共重合体(A)および(A')中

においては該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位は、下記一般式 (III-b) で表される構造を有している。



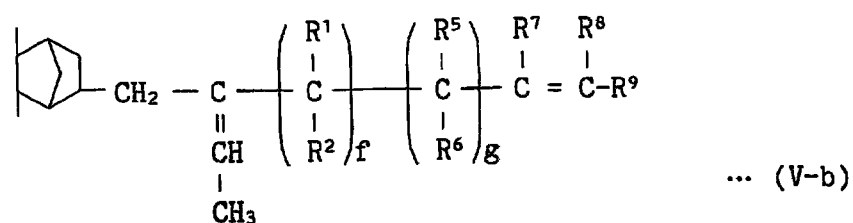
(式中、p、q、f、g、R<sup>1</sup> ~ R<sup>9</sup> は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

さらに、(iii) 非共役ポリエンが前記一般式 (IV-a) で表される場合には、不飽和性オレフィン系共重合体 (A) および (A') 中においては該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位は、下記一般式 (IV-b) で表される構造を有している。



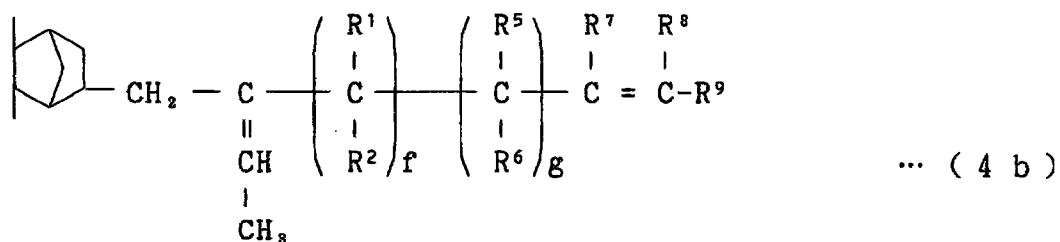
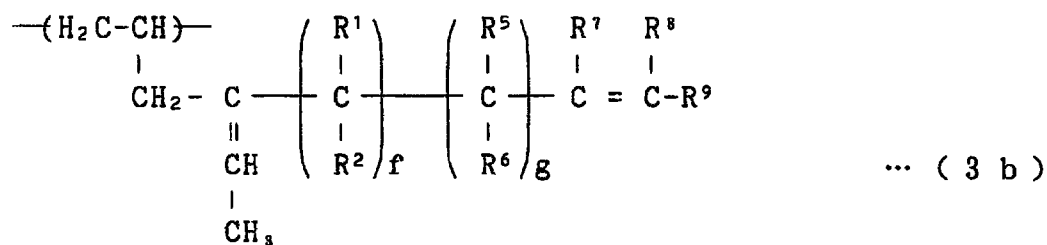
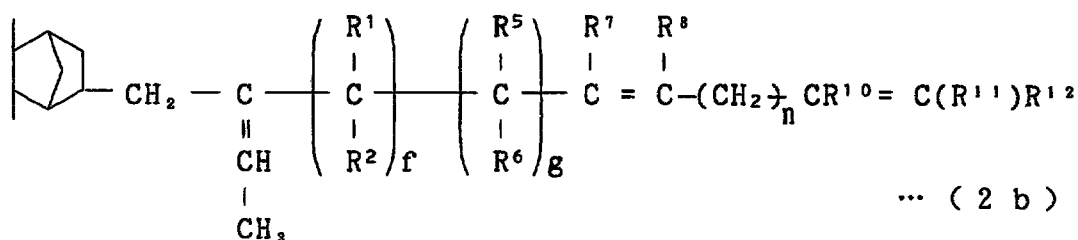
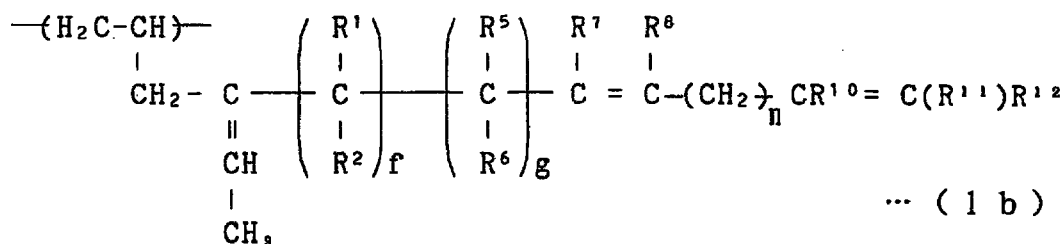
(式中、f、g、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup> ~ R<sup>9</sup> は前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)

また、(iii) 非共役ポリエンが前記一般式 (V-a) で表される場合には、不飽和性オレフィン系共重合体 (A) および (A') 中においては該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位は、下記一般式 (V-b) で表される構造を有している。



(式中、 $f$ 、 $g$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$  は前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)

また非共役トリエンまたはテトラエンが前記一般式 (1 a)、(2 a)、(3 a) または (4 a) で表される場合には、これらの単量体から誘導される構造単位は、それぞれ実質的に下記一般式 (1 b)、(2 b)、(3 b) または (4 b) で表される構造を有していると推測される。



なお (iii) 非共役ポリエンから導かれる構成単位が、不飽和性オレフィン系共重合体 (A) および (A') において前記各構造を有していることは、共重合体の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを測定することによって確認することができる。

#### 不飽和性オレフィン系共重合体 (A) および (A') の製造

上記のような不飽和性オレフィン系共重合体 (A) および (A') は、(i) エチレンと、(ii) 芳香族ビニル化合物と、(iii) 非

共役ポリエンと、必要に応じて (iv) 炭素原子数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィンとをオレフィン重合用触媒の存在下に共重合させて得られる。

このようなオレフィン重合用触媒としては、(a) バナジウム、ジルコニウム、チタニウムなどの遷移金属の化合物と、(b) 有機アルミニウム化合物（有機アルミニウムオキシ化合物）および／またはイオン化イオン性化合物とからなる触媒などが使用できる。具体的には、①固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、②可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒、③周期表第 4 族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および／またはイオン化イオン性化合物とからなるメタロセン系触媒などが挙げられ、これらのうちでは特にメタロセン系触媒が好ましい。メタロセン系触媒は活性が高く、また得られる不飽和性オレフィン系共重合体 (A) および (A') は分子量分布および組成分布が狭く、さらに芳香族ビニル化合物 (ii) および非共役ポリエン (iii) の転化率も高い。

前記固体チタン触媒成分は、下記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物、および電子供与体を接触させることにより調製される。上記チタン化合物としては 3 価のチタン化合物または 4 価のチタン化合物が用いられるが、4 価のチタン化合物が好ましい。4 価のチタン化合物としては、例えば  $Ti(OR)_4$ 、 $TiX_4$ 、 $TiX_3R$ 、 $TiX_2R_2$ 、 $TiXR_3$ 、 $TiR_4$ （R は炭化水素基、X はハロゲン原子、 $0 \leq j \leq 4$ ）で表される 4 価のチタン化合物が挙げられる。これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が

好ましく、さらにテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。

固体チタン触媒成分の調製に用いるマグネシウム化合物は、還元性を有するマグネシウム化合物であってもよいし、還元性を有しないマグネシウム化合物であってもよい。還元性を有するマグネシウム化合物としては、マグネシウム・炭素結合およびマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物などが挙げられる。還元性を有しないマグネシウム化合物としては、上記還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物などが使用できる。またこれらのマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複化合物または他の金属化合物との混合物を使用することもできる。これらマグネシウム化合物は2種以上組合せた混合物であってもよい。マグネシウム化合物としては還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、さらにハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、特に塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウムおよびアリロキシ塩化マグネシウムが好ましい。

固体チタン触媒成分の調製に用いられる電子供与体としては、有機カルボン酸エステルおよび多価カルボン酸エステルなどが挙げられる、固体チタン触媒成分は、上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物（もしくは金属マグネシウム）、および電子供与体を接触させることにより製造することができる。固体チタン触媒成分を製造するには、チタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体から高活性チタン触媒成分を調製する公知の方法を採用することができる、なお上記の成分は、例えばケイ素、リン、アルミニウ

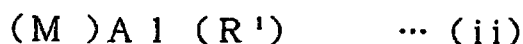
ムなどの他の反応試薬の存在下に接触させてもよい。

前記チタン系触媒を形成する有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のAl-炭素結合を有する化合物が使用できる、このような化合物としては、例えば下記一般式(i)で表される有機アルミニウム化合物、



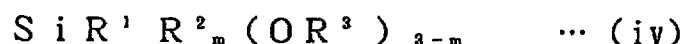
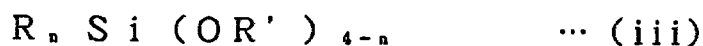
[式中、 $R^1$  および  $R^2$  は炭素原子を通常1～15個、好ましくは1～4個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 $X$  はハロゲン原子である。 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  を満たす数であって、しかも  $m + n + p + q = 3$  である。]

あるいは下記一般式(ii)で表される第1属金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などが挙げられる。



[式中、 $M$  は  $Li$ 、 $Na$  または  $K$  であり、 $R^1$  は前記一般式(i)の  $R^1$  と同じである。]

チタン系触媒の調製には必要により電子供与体を用いることができる。このような電子供与体としては、下記一般式(iii)または(iv)で表される有機ケイ素化合物などが挙げられる。



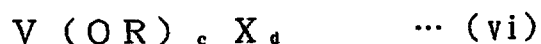
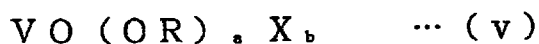
[一般式(iii)中、 $R$  および  $R'$  は炭化水素基、 $n$  は  $0 < n < 4$  を満たす数である。一般式(iv)中、 $R^1$  はシクロペンチル基、またはアルキル基を有するシクロペンチル基、 $R^2$  はアルキル基、シ

クロペンチル基、またはアルキル基を有するシクロペンチル基、 $R^3$ は炭化水素基、 $m$ は $0 \leq m \leq 2$ を満たす数である、]

上記一般式 (iv) において、 $R^1$  のアルキル基を有するシクロペンチル基としては、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基などが挙げられる。

チタン系触媒を形成する触媒成分には $\alpha$ -オレフィンが予備重合されていてよい。予備重合の際、オレフィン重合用触媒1g当り、0.1～500g、好ましくは0.3～300g、特に好ましくは1～100gの量で $\alpha$ -オレフィンを予備重合させるのが望ましい。予備重合は、不活性炭化水素媒体にオレフィンおよび上記の触媒成分を加え、温和な条件下に行うことが好ましい、予備重合で使用される $\alpha$ -オレフィンは、不飽和性オレフィン系共重合体(A)または(A')の重合で使用される $\alpha$ -オレフィンと同一であっても、異なってもよい。

前記バナジウム系触媒を形成する可溶性バナジウム化合物としては、下記一般式(v)または(vi)で表されるバナジウム化合物などが挙げられる。



[一般式(v)および(vi)中、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子である。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ はそれぞれ $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a + b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c + d \leq 4$ を満たす。]

可溶性バナジウム化合物としては、電子供与体を接触させて得られる可溶性バナジウム化合物の電子供与体付加物を用いることもできる。バナジウム系触媒を形成する有機アルミニウム化合物としては、前記チタン系触媒を形成する有機アルミニウム化合物と同様のものを用いることができる。

メタロセン系触媒を形成する周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物は、具体的には、次式(VI)で表される。



式中、 $M^I$  は周期表第4族から選ばれる遷移金属であり、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。 $x$  は遷移金属  $M^I$  の原子価を示し、遷移金属に配位する配位子  $L^I$  の個数を示す。

$L^I$  は遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子  $L^I$  は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子  $L^I$  としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、*n*-または*i*-プロピルシクロペンタジエニル基、*n*-、*i*-、*sec*-、*t*-、ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。上記シクロペンタジエニル

ル骨格を有する基は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

前記一般式 (VI) で表される化合物が配位子 L としてシクロペンタジエニル骨格を有する基を 2 個以上有する場合には、そのうち 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合されて、ブリッジタイプのメタロセン化合物を形成していてもよい。

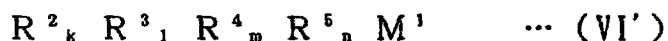
シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子（シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子）L としては、炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基（ $-SO_2R^a$ ）、ハロゲン原子または水素原子（ここで、 $R^a$  はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、またはハロゲン原子もしくはアルキル基で置換されたアリール基である。）などが挙げられる。

配位子 L の炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基などが挙げられる。より具体的には、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、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基およびドデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジ

ル基、ネオフィル基等のアラルキル基などが挙げられる。

配位子Lのアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基などが挙げられる。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられる。スルホン酸含有基 ( $-SO_3R^6$ ) としては、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、p-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

前記一般式 (VI) で表されるメタロセン化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式 (VI') で表される。



〔一般式 (VI') 中、Mは一般式 (VI) の遷移金属、 $R^2$  はシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子)、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有するかまたは有しない基 (配位子) である。k は1以上の整数、 $k + 1 + m + n = 4$  である。〕

以下に、 $M^1$  がジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個含むメタロセン化合物を例示する。

ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、

ビス (1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム  
ビス (トリフルオロメタンスルホナト)、

ビス (1,3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
リド、

エチレン-ビス (インデニル) ジメチルジルコニウム、

エチレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン (シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジル  
コニウムジクロリド、

ジフェニルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリ  
ド、

メチルフェニルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジク  
ロリド、

rac-エチレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジク  
ロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニ  
ウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (4,7-ジメチル-1-インデニル) ジル  
コニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2,4,7-トリメチル-1-インデニル)  
ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2,4,6-トリメチル-1-インデニル)  
ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (4-フェニル-1-インデニル) ジルコ  
ニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニ  
ル) ジルコニウムジクロリド、

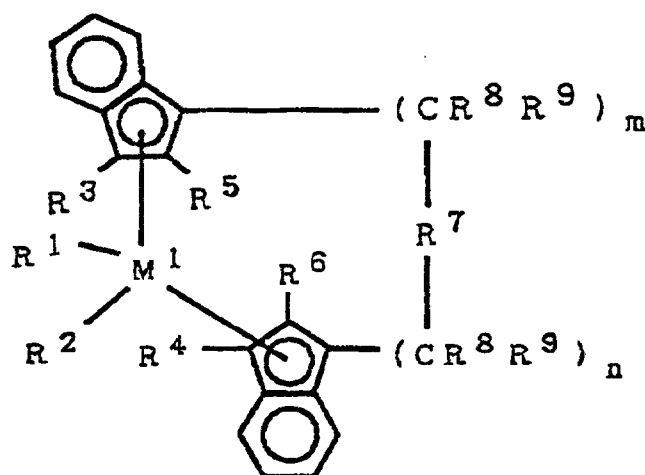
rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-( $\beta$ -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドなど。

また、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を例示することもできる。

ブリッジタイプのメタロセン化合物として下記式 [A] で示されるメタロセン化合物が挙げられる。



..... [A]

[式 [A] 中、 $M^1$  は周期表の第 4 族の金属であり、具体的には、例えば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを挙げることができる。

$R^1$  および  $R^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、水素原

子、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルキル基、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルコキシ基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリールオキシ基、炭素原子数 2～10、好ましくは 2～4 のアルケニル基、炭素原子数 7～40、好ましくは 7～10 のアリールアルキル基、炭素原子数 7～40、好ましくは 7～12 のアルキルアリール基、炭素原子数 8～40、好ましくは 8～12 のアリールアルケニル基、またはハロゲン原子好ましくは塩素原子である。

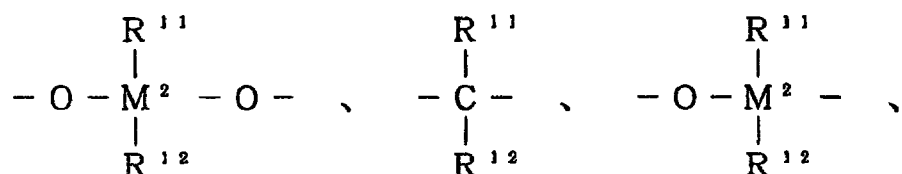
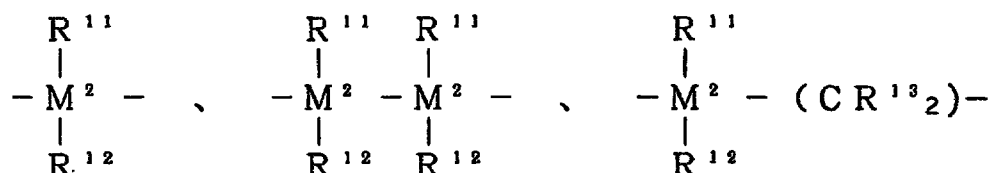
$R^3$  および  $R^4$  は、互いに同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子好ましくは弗素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルキル基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基、 $-NR^{10}_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR^{10}_3$ 、 $-SiR^{10}_3$  または  $-PR^{10}_2$  基であり、その際  $R^{10}$  はハロゲン原子、好ましくは塩素原子、または、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルキル基、または炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基である。

$R^3$  および  $R^4$  は特に水素原子であることが好ましい。

$R^5$  および  $R^6$  は互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じであり、 $R^5$  および  $R^6$  は水素原子でないという条件のもとで  $R^3$  および  $R^4$  について記載した意味を有する。 $R^5$  および  $R^6$  は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1～4 のアルキル基、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、

イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基またはトリフルオロメチル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

$R^7$  は、下記：



$=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であり、その際 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10、好ましくは1～4のアルキル基、さらに好ましくはメチル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基好ましくは $CF_3$ 基、炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基、炭素原子数6～10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数1～10、好ましくは1～4のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基、炭素原子数2～10、好ましくは2～4のアルケニル基、炭素原子数7～40、好ましくは7～10のアリールアルキル基、炭素原子数8～40、好ましくは8～12のアリールアルケニル基、または炭素原子数7～40、好ましくは7～12のアルキルアリール基であり、また「 $R^{11}$ と $R^{12}$ 」または「 $R^{11}$ と $R^{13}$ 」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒になって環を形成しても

よい。

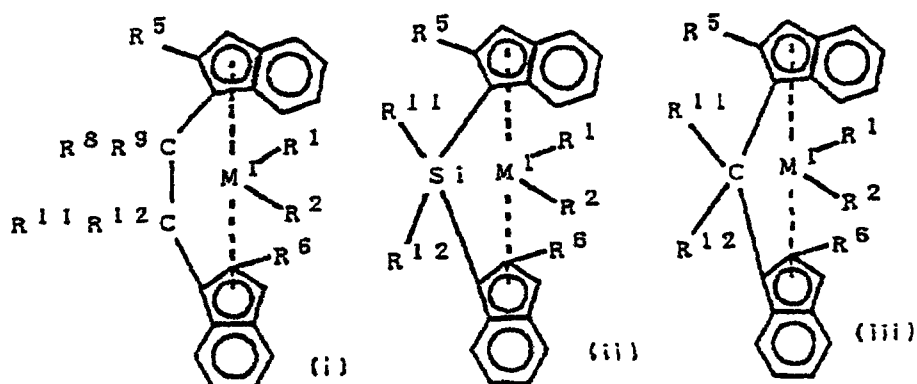
$M^2$  はケイ素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。

$R^7$  は、 $=CR^{11}R^{12}$ 、 $=SiR^{11}R^{12}$ 、 $=GeR^{11}R^{12}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であることが好ましい。

$R^8$ および $R^9$ は互いに同じであっても異なってもよく、 $R^{11}$ について記載したと同じ意味を有する。

$m$ および $n$ は互いに同じであっても異なってもよく、0、1または2、好ましくは0または1であり、 $m+n$ は0、1または2、好ましくは0または1である。

上記条件を充たす特に好ましいメタロセンを下記(i)～(iii)に示す。



[上記式(i)、(ii)及び(iii)中、 $M^1$ はZrまたはHfであり、 $R^1$ および $R^2$ はメチル基または塩素原子であり、 $R^5$ および $R^6$ はメチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{12}$ が上記の意味を有する。]

このような式 (i)、(ii) 及び (iii) で示される化合物の内でも、下記の化合物が特に好ましい。

rac-ジメチルメチレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルメチレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルメチレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジメチル、

rac-エチレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジメチル、

rac-フェニル (メチル) シリレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

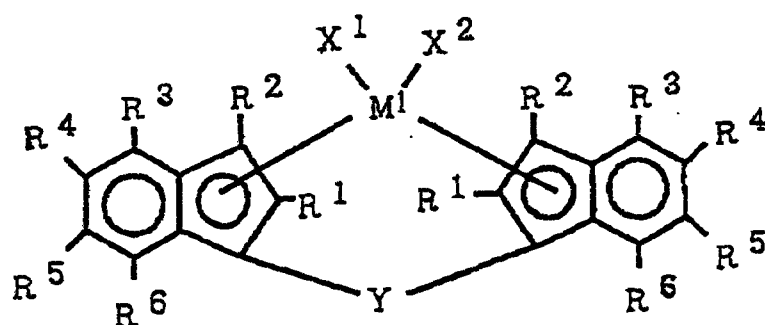
rac-ジフェニル-シリレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

rac-メチルエチレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-エチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド。このようなメタロセンの製造方法については、

従来より公知の方法にて製造することができる（例：特開平 4 - 2 6 8 3 0 7 号公報参照）。

本発明では、ブリッジタイプのメタロセン化合物として、下記式 [B] で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）を用いることもできる。



..... [B]

式 [B] 中、M' は周期表第 4 族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムである。

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数が 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、

フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；

メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニ

ル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素原子数が1～20の炭化水素基；

前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基、などのケイ素含有基；

ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリローキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基；

前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；

アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基；

ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基である。

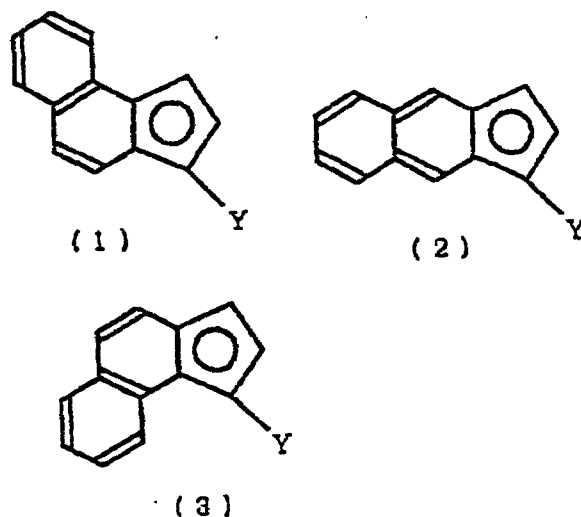
これらのうち $R^1$ は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1～3の炭化水素基であることが好ましい。また $R^2$ は水素、炭化水素基が好ましく、特に水素あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1～3の炭化水素基であることが好ましい。

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基を示し、このうち水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^4$ と $R^5$ 、 $R^5$ と $R^6$ のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、単環の芳香族環を形成していてもよい。

また芳香族環を形成する基以外の基は、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお $R^6$ が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基として、具体的には、前記 $R^1$ および $R^2$ と同様の基が例示できる。

$R^3$ と $R^4$ 、 $R^4$ と $R^5$ 、 $R^5$ と $R^6$ のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含む、 $M^1$ に配位する配位子としては以下に示すようなものが挙げられる。

60



これらのうち上記式(1)で示されるものが好ましい。

前記芳香族環はハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

前記芳香族環に置換するハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記 $R^1$ および $R^2$ と同様の基が例示できる。

$X^1$ および $X^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、

前記 $R^1$ および $R^2$ と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基が例示できる。

イオウ含有基としては、前記 $R^1$ 、 $R^2$ と同様の基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルス

ルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

Yは、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-P(R^1)-$ 、 $-P(O)(R^1)-$ 、 $-BR^1-$ または $-AlR^1-$  [ただし、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基]を示し、具体的には、

メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリアルアルキレン基などの炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基；

クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキ

シル) シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル) シリレン、ジ(p-クロロフェニル) シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリールジシリレン、アリールジシリレン基などの2価のケイ素含有基；

上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

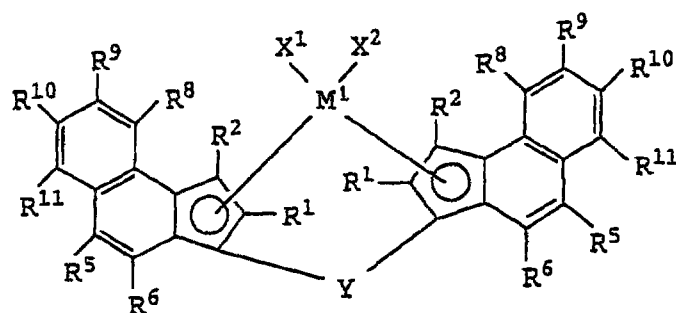
上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基置換基などであり、

$R^7$  は、前記 $R^1$ 、 $R^2$ と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

このうち2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基であることが好ましく、さらに2価のケイ素含有基であることが好ましく、このうち特にアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンであることが好ましい。

以下に上記式[B]で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

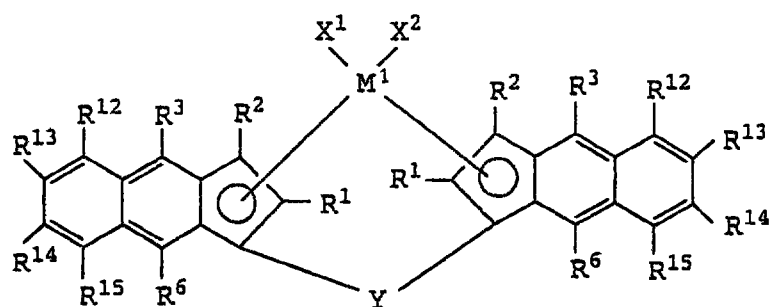
63



| R¹    | R²  | R⁵    | R⁶  | R⁸ | R⁹ | R¹⁰ | R¹¹   | Y            | X¹ | X²      | M¹ |
|-------|-----|-------|-----|----|----|-----|-------|--------------|----|---------|----|
| H     | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMePh       | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiPh₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | Si(p-tolyl)₂ | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | Si(pClPh)₂   | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | C₂H₅         | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | GeMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SnMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Br | Br      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | OSO₂CH₃ | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | SO₂CH₃  | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Ti |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Hf |
| C₂H₅  | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| nC₃H₇ | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| Ph    | H   | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | CH₃ | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | CH₃ | H     | H   | H  | H  | H   | H     | SiPh₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | CH₃ | CH₃   | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | Cl    | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | CH₃   | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | C₂H₅  | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | Ph    | H   | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | CH₃ | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | CH₃   | CH₃ | H  | H  | H   | H     | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | CH₂*¹ | CH₃ | H  | H  | H   | CH₂*¹ | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |
| CH₃   | H   | H     | H   | H  | H  | H   | Ph    | SiMe₂        | Cl | Cl      | Zr |

\* 1 : R⁵ と R¹¹ とは、互いに結合して 5 員環を形成している。

Me : メチル、 Et : エチル、 Ph : フェニル。

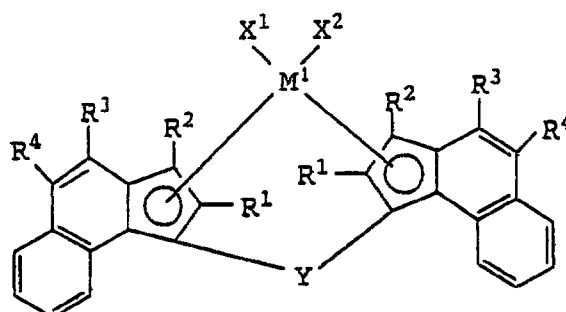


| R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>     | R <sup>6</sup>     | R <sup>12</sup>    | R <sup>13</sup> | R <sup>14</sup> | R <sup>15</sup>    | Y                 | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | M <sup>1</sup> |
|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| H               | H               | H                  | H                  | H                  | H               | H               | H                  | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| CH <sub>3</sub> | H               | H                  | H                  | H                  | H               | H               | H                  | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| CH <sub>3</sub> | H               | H                  | H                  | H                  | H               | H               | H                  | SiPh <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H                  | H                  | H                  | H               | H               | H                  | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub>    | H                  | H                  | H               | H               | H                  | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub>    | CH <sub>3</sub>    | H                  | H               | H               | H                  | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>2</sub> *2 | CH <sub>2</sub> *2 | CH <sub>2</sub> *2 | H               | H               | CH <sub>2</sub> *2 | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub>    | CH <sub>3</sub>    | CH <sub>3</sub>    | H               | H               | CH <sub>3</sub>    | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |

\* 2 : R<sup>3</sup> と R<sup>12</sup>、および R<sup>6</sup> と R<sup>15</sup> とは、互いに結合して  
5 員環を形成している。

Me : メチル、 Ph : フェニル。

65



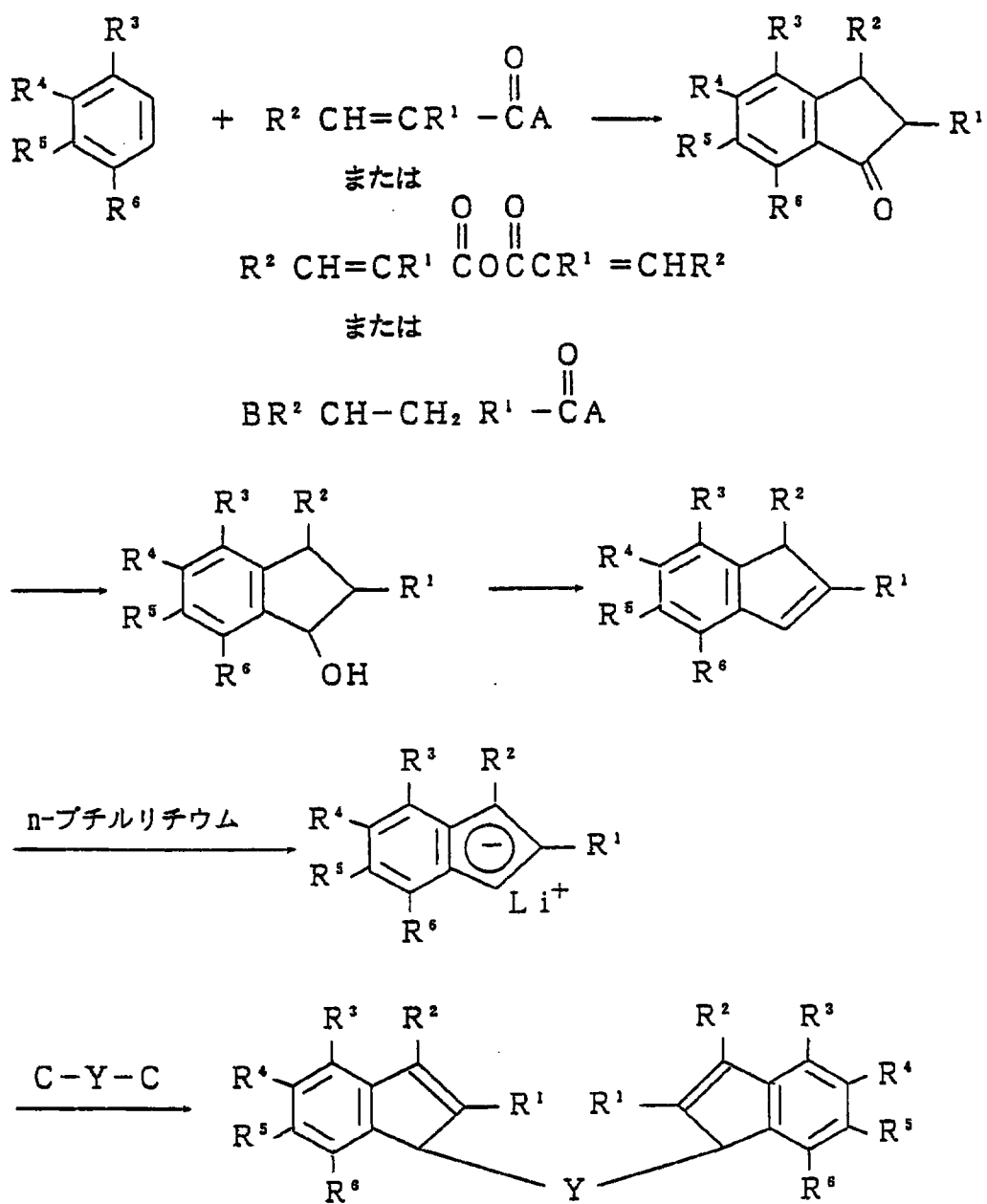
| R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup>  | Y                 | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | M <sup>1</sup> |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| H               | H               | H               | H               | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| H               | CH <sub>3</sub> | H               | H               | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| H               | CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub> | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H               | H               | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub> | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | SiMe <sub>2</sub> | Cl             | Cl             | Zr             |

Me : メチル。

本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

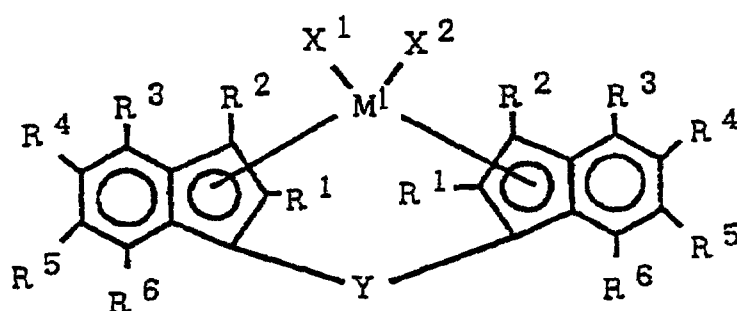
このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば下記の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。



(ただし、A、B、Cはハロゲン原子である)

本発明で用いられるこの遷移金属化合物は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

本発明においては、ブリッジタイプのメタロセン化合物としてまた下記式[C]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。



..... [C]

式[C]中、 $M^1$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  としては、前記式[B]の場合と同様なものが挙げられる。

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  のうち、 $R^3$  を含む2個の基が、アルキル基であることが好ましく、 $R^3$  と  $R^5$ 、または  $R^3$  と  $R^6$  がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。また、このアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、 $R^1$ 、 $R^2$  で例示した置換基が挙げられる。

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  で示される基のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。

炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの鎖状および分岐状アルキル基ならびに環状アルキル基；

ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリアルアルキル基などが挙げられ、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

また $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ から選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。

ハロゲン原子として、具体的には、前記 $R^1$ および $R^2$ と同様の基が例示できる。

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $Y$ および $R^7$ としては、前記式[B]の場合と同様のものが挙げられる。

以下に上記式[C]で示されるメタロセン化合物（遷移金属化合物）の具体的な例を示す。

*rac*-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,5,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6-テトラメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6,7-ペンタメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-n-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-メチル-6-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-5-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(i-プロピル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(i-プロピル)-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-ブチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-sec-ブチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(sec-ブチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-tert-ブチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-シクロヘキシル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-ベンジル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニルエチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニルジクロルメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-クロロメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-トリメチルシリルメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-トリメチルシロキシメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(i-プロピル) シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(n-ブチル) シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(i-プロピル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジブromid、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムメチルクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ビス(メタンスルホナト)、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ビス(p-フェニルスルフィナト)、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-エチル-4-i-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-フェニル-4-i-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド。

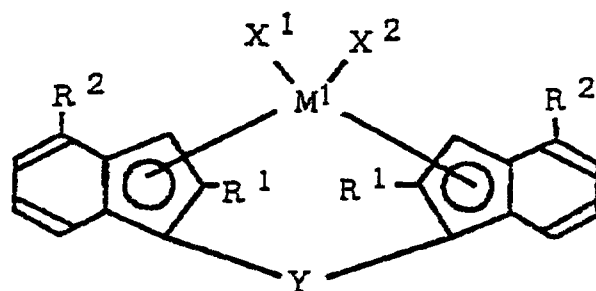
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

上記遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば前記と同様の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。

また上記の式[C]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平4-268307号公報に記載の方法により合成することができる。

本発明では、またブリッジタイプのメタロセン化合物として下記の式[D]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。



... [D]

式 [D] 中、 $M^1$ 、 $R^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  および  $Y$  としては、前記式 [B] あるいは前記式 [C] の場合と同様のものが挙げられる。

このうち、 $R^1$  としては、炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数が 1～4 の炭化水素基であることが好ましい。

また、 $X^1$ 、 $X^2$  としては、ハロゲン原子、炭素原子数が 1～20 の炭化水素基であることが好ましい。

$R^2$  は、炭素原子数が 6～16 のアリール基を示し、具体的には、フェニル、 $\alpha$ -ナフチル、 $\beta$ -ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル（ペリナフテニル）、アセアントリレニルなどである。これらのうちフェニル、ナフチルであることが好ましい。これらのアリール基は、前記  $R^1$  と同様のハロゲン原子、炭素原子数が 1～20 の炭化水素基、炭素原子数が 1～20 のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

以下に上記式 [D] で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）の具体的な例を示す。

rac-ジメチルシリレン-ビス（4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス（2-メチル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス（2-メチル-4-（ $\alpha$ -ナフチル）-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス（2-メチル-4-（ $\beta$ -ナフチル）-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(2-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(9-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-フルオロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-クロロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(m-クロロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(o-クロロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(o, p-ジクロロフェニル) フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-プロモフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-トリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(m-トリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(o-トリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(o, o'-ジメチルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-エチルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-i-プロピルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-ビフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(m-ビフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-トリメチルシリルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(m-トリメチルシリルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-エチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-エチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-フェニル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-n-プロピル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ-(i-プロピル)シリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ-(n-ブチル)シリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-メチレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルゲルミレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルスズ-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジプロミド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

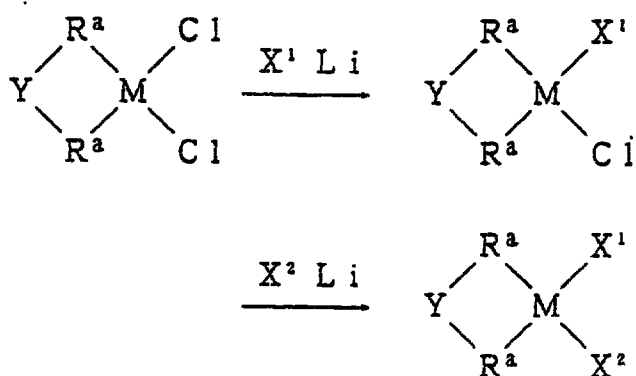
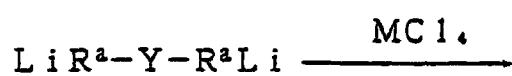
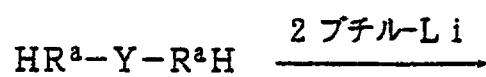
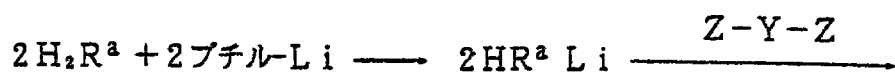
rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムメチルクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムクロリド  $\text{SO}_2\text{Me}$ 、

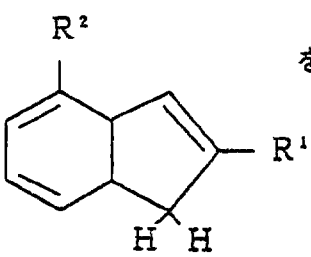
rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムクロリド  $\text{OSO}_2\text{Me}$  など。

本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

このような式 [D] で示される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて、たとえば下記のようにして製造することができる。



ただし、ZはCl、Br、I、*o*-トシル基を示し、

$\text{H}_2\text{R}^a$  は  を示す。

このような遷移金属化合物 [D] は、通常ラセミ体として用いられるが、R体またはS体を用いることもできる。

また本発明では、メタロセン化合物として下記一般式 (VII) で示される遷移金属化合物を用いることもできる。

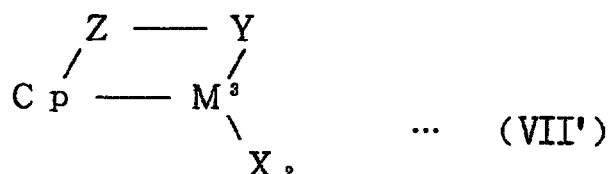


$M^3$  は、周期表第 4 族またはランタニド系列の金属であり、

$L^2$  は、非局在化  $\pi$  結合基の誘導体であり、金属  $M^3$  活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、

$X$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子もしくはハロゲン原子であるか、または 20 個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

このような前記一般式 (VII) で示される化合物のうちでは、下記一般式 (VII') で示される遷移金属化合物が好ましい。



式中、 $M^3$  はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、 $X$  は、上記と同じである。

$Cp$  は  $M^3$  に  $\pi$  結合しており、かつ置換基  $Z$  を有する置換シクロペンタジエニル基である。

$Z$  は酸素、イオウ、ホウ素または周期表第 14 族の元素（たとえばケイ素、ゲルマニウムまたはスズ）であり、

$Y$  は窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、

$Z$  と  $Y$  とで縮合環を形成してもよい。

このような前記一般式 (VII') で示される化合物としては、具体的に、

(ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シラン) チタンジクロリド、

((t-ブチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイル) チタンジクロリドなどが挙げられる。

上記のようなメタロセン化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

前記一般式 (VII) または (VII') で表されるメタロセン化合物としては、中心の金属原子がチタンである化合物が好ましい。

本発明では、メタロセン化合物としては、前記一般式 (VII) または (VII') で表されるメタロセン化合物が特に好ましい。

また上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。

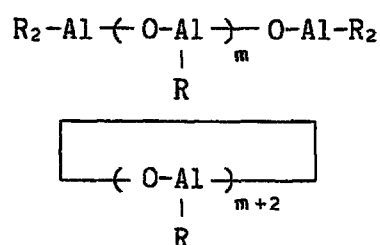
このような粒子状担体としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}$ などの無機担体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を用いることができる。これらの粒子状担体は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

次に、メタロセン系触媒を形成する (b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物およびイオン化イオン性化合物について説明する。

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示さ

れているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってよい。

従来公知のアルミノキサンは、具体的には、下記一般式で表される。



式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。

mは2以上の整数であり、好ましくは5～40の整数である。

ここで、アルミノキサンは式(OAl(R<sup>1</sup>))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OAl(R<sup>2</sup>))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はRと同様の炭化水素基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は相異なる基を示す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

イオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

ルイス酸としては、BR<sub>3</sub>(式中、Rはフッ素原子、メチル基、

トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。さらにイオン性化合物として、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、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、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができる。

ボラン化合物としては、デカボラン(14)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アン

モニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

カルボラン化合物としては、4-カルパノナボラン（14）、1,3-ジカルパノナボラン（13）、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（IV）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記のようなイオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

前記有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

また触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物とともに前記チタン系触媒を形成する有機アルミニウム化合物と同様の有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

本発明で用いられる不飽和性オレフィン系共重合体（A）および（A'）は、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に（i）エチレン、（ii）芳香族ビニル化合物および（iii）非共役ポリエン、必要に応じて（iv） $\alpha$ -オレフィンを通常液相で共重合させて得られる。この際、一般に炭化水素媒体が用いられるが、 $\alpha$ -オレフィンを媒体として用いてもよい。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。共重合をバッチ法で実施するに際しては、前記触媒は以下のような濃度で用いられる。

触媒として固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒を用いる場合には、固体状チタン触媒成分は、重合容積 1 リットル当たり、チタン原子に換算して、通常約 0.001 ～ 約 1.0 ミリモル、好ましくは約 0.005 ～ 0.5 ミリモルの量で用いられる。また有機アルミニウム化合物は、固体状チタン触媒成分中のチタン原子 1 モルに対して、有機アルミニウム化合物中の金属原子として通常約 10 ～ 500 モル、好ましくは 20 ～ 200 モルとなるような量で用いられる。電子供与体を使用する場合は、有機アルミニウム化合物中の金属原子 1 モル当たり、通常約 0.001 ～ 10 モル、好ましくは 0.01 ～ 2 モル、特に好ましくは 0.05 ～ 1 モルとなるような量で用いられる。

触媒として可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム触媒を用いる場合には、重合系内の可溶性バナジウム化合物の濃度は、重合容積 1 リットル当たり、通常 0.01 ～ 5 ミリモル、好ましくは 0.05 ～ 3 ミリモルである。可溶性バナジウム化合物は、重合系内に存在する可溶性バナジウム化合物の濃度の 10 倍以下、好ましくは 1 ～ 7 倍、さらに好ましくは 1 ～ 5 倍の濃度で供給されることが望ましい。また有機アルミニウム化合物は、重合系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子のモル比 ( $A/V$ ) で、2 以上、好ましくは 2 ～ 50、さらに好ましくは 3 ～ 20 の量で供給される。

可溶性バナジウム化合物および有機アルミニウム化合物は、通常前記炭化水素溶媒および／または液状のエチレン、 $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ポリエンで希釈されて供給される。この際、可溶性バ

ナジウム化合物は上記濃度に希釈されることが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合系内における濃度の例えば50倍以下の任意の濃度に調整して重合系内に供給されることが望ましい、

触媒としてメタロセン系触媒を用いる場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、重合容積1リットル当り、通常0.00005～0.1ミリモル、好ましくは0.0001～0.05ミリモルの量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物は、メタロセン化合物中の遷移金属原子(M)に対するアルミニウム原子(A1)のモル比(A1/M)で、1～10000、好ましくは10～5000となるような量で用いられる。

イオン化イオン性化合物は、メタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比(イオン化イオン性化合物/メタロセン化合物)で、0.5～20、好ましくは1～10となるような量で用いられる。

また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、重合容積1リットル当り、通常約0～5ミリモル、好ましくは約0～2ミリモルとなるような量で用いられる。

チタン系触媒の存在下に(i)エチレン、(ii)芳香族ビニル化合物および(iii)非共役ポリエン、必要に応じて(iv)α-オレフィンを共重合させる場合には、共重合反応は、通常温度が-20～+150℃、好ましくは0～120℃、さらに好ましくは0～100℃で、圧力が0を超えて7.8MPa(80kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて4.9MPa(50kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。

バナジウム系触媒の存在下に (i) エチレン、(ii) 芳香族ビニル化合物および (iii) 非共役ポリエン、必要に応じて (iv)  $\alpha$ -オレフィンを共重合させる場合には、共重合反応は、通常温度が  $-50 \sim +100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $-30 \sim +80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは  $-20 \sim +60^{\circ}\text{C}$  で、圧力が 0 を超えて  $4.9 \text{ MPa}$  ( $50 \text{ kgf/cm}^2$ 、ゲージ圧) 以下、好ましくは 0 を超えて  $2.0 \text{ MPa}$  ( $20 \text{ kgf/cm}^2$ 、ゲージ圧) 以下の条件下に行われる。

メタロセン系触媒の存在下に (i) エチレン、(ii) 芳香族ビニル化合物および (iii) 非共役ポリエン、必要に応じて (iv)  $\alpha$ -オレフィンを共重合させる場合には、共重合反応は、通常温度が  $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは  $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$  の範囲で、圧力が 0 を超えて  $80 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは 0 を超えて  $50 \text{ kg/cm}^2$  の範囲の条件下に行なわれる。

(i) エチレン、(ii) 芳香族ビニル化合物および (iii) 非共役ポリエン、必要に応じて (iv)  $\alpha$ -オレフィンは、上述のような特定組成の (A) 不飽和性オレフィン系共重合体または (A') 不飽和性オレフィン系共重合体を得られるような量で重合系に供給される。さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

上記のようにして (i) エチレン、(ii) 芳香族ビニル化合物および (iii) 非共役ポリエン、必要に応じて (iv)  $\alpha$ -オレフィンを共重合させると、不飽和性オレフィン系共重合体 (A) または (A') は通常これを含む重合液として得られる。この重合液は、常法により処理され不飽和性オレフィン系共重合体または (A') が得ら

れる。

### (B) ジェン系ゴム

(B) ジェン系ゴムとしては、従来公知のジェン系ゴムが用いられ、具体的には、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、スチレン-ブタジェンゴム (SBR)、ブタジェンゴム (BR)、クロプレンゴム (CR)、アクリロニトリル-ブタジェンゴム (NBR) などが挙げられる。

天然ゴムとしては、グリーンプック (天然ゴム各種等級品の国際品質包装標準) により規格化された天然ゴムが一般に用いられる。

また、イソプレンゴムとしては、比重が 0.91 ~ 0.94 であり、ムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub> (100℃)] が 30 ~ 120 であるイソプレンゴムが一般に用いられる。

スチレン-ブタジェンゴムとしては、比重が 0.91 ~ 0.98 であり、ムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub> (100℃)] が 20 ~ 120 であるスチレン-ブタジェンゴムが一般に用いられる。

ブタジェンゴムとしては、比重が 0.90 ~ 0.95 であり、ムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub> (100℃)] が 20 ~ 120 であるブタジェンゴムが一般に用いられる。

これらのジェン系ゴムは、1 種単独でまたは 2 種以上組合わせて用いることができる。

前記ジェン系ゴムのうち、機械的強度のバランスが良好なイソプレン系ゴム、すなわち天然ゴムまたはイソプレンゴムが好ましく用いられる。

### (C) カーボンブラック

(C) カーボンブラックとしては、通常タイヤサイドウォールに使用されるカーボンブラックであれば特に制限はなく、具体的には、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MTなどのカーボンブラックが挙げられる。

#### (D) 加硫剤

加硫剤(D)としては、イオウおよびイオウ化合物が挙げられる。

イオウとして具体的には、粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウなどが挙げられる。

イオウ化合物として具体的には、塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子多硫化物などが挙げられる。また、加硫温度で活性イオウを放出して加硫するイオウ化合物、たとえばモルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなども使用することができる。

これらのなかでは、粉末イオウが好ましく用いられる。

また加硫剤(D)としては有機過酸化物も使用することができ、有機過酸化物として具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルジクミルペルオキシド、ジ-tert-アミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(ペンゾイルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(tert-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、tert-ブチルヒドロペルオキシド等のアルキルペルオキシド

類；tert-ブチルペルオキシアセテート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシマレイン酸、tert-ブチルペルオキシネオデカノエート、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、ジtert-ブチルペルオキシフタレート等のペルオキシエステル類；ジシクロヘキサノンペルオキシド等のケトンペルオキシド類などが挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

これら有機過酸化物のなかでは、1分半減期温度が130～200℃である有機過酸化物が好ましく、具体的にはジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、tert-ブチルジクミルペルオキシド、ジ-tert-アミルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド等が好ましい。

本発明では、上記のような各種加硫剤（D）の中でも、イオウまたはイオウ系化合物、特にイオウを用いると優れた特性のタイヤサイドウォール用ゴム組成物を得ることができるため好ましい。

#### タイヤサイドウォール用ゴム組成物

本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物は、上記のような（A）不飽和性オレフィン系共重合体および（B）ジエン系ゴム、必要に応じて（C）カーボンブラックおよび／または（D）加硫剤を含有してなる。

該組成物において（A）不飽和性オレフィン系共重合体と（B）ジエン系ゴムとの重量比〔（A）／（B）〕は、20／80～80／20、好ましくは20／80～70／30、さらに好ましくは2

0 / 80 ~ 60 / 40 の範囲にあることが望ましい。

(C) カーボンブラックは、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体および (B) ジエン系ゴムの合計量 100 重量部に対して、通常 30 ~ 120 重量部、好ましくは 40 ~ 100 重量部、さらに好ましくは 50 ~ 90 重量部の割合で用いられる。

(D) 加硫剤は、イオウまたはイオウ系化合物である場合には、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体および (B) ジエン系ゴムの合計量 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 5 重量部の割合で用いられる。

また (D) 加硫剤が有機過酸化物である場合には、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体および (B) ジエン系ゴムの合計量 100 重量部に対して、通常 0.05 ~ 15 重量部、好ましくは 0.15 ~ 5 重量部の割合で用いられる。

(A) 不飽和性オレフィン系共重合体の量が前記範囲内にあると、タイヤサイドウォールにオゾンクラックが生じ難く、またタイヤとしての十分な機械的強度を保つことができる。

(C) カーボンブラックを上記のような割合で用いると、タイヤサイドウォール用ゴム組成物から得られるタイヤサイドウォールは、耐摩耗性および耐動的疲労性に優れる。

本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物は、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体、(B) ジエン系ゴム、(C) カーボンブラックおよび (D) 加硫剤を従来公知のゴム状重合体混合法、たとえばバンバリーミキサーのようなミキサー類による混合法等を採用することによって製造することができる。本発明においては、混

合時に前記各成分に加えて、従来からゴム配合剤として用いられている各種配合剤を、本発明の目的を損なわない範囲で使用する事ができる。

このようなゴム配合剤としては、軟化剤；微粉ケイ酸等のゴム補強剤；軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ等の充填剤；粘着付与剤；ワックス；結合用樹脂；酸化亜鉛；酸化防止剤；オゾン亀裂防止剤；加工助剤および加硫促進剤が挙げられる。これらの配合剤は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用いられ、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質を挙げることができる。なかでも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。これらの軟化剤の配合量は、通常、不飽和オレフィン系共重合体（A）とジエン系ゴム（B）との合計量100重量部に対して、150重量部以下、好ましくは100重量部以下である。

加硫促進剤として具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチア

ゾールスルフェンアミド (CBS)、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (OBS)、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系化合物；

2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT)、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド等のチアゾール系化合物；

ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアニド、ジフェニルグアニジンフタレート等のグアニジン化合物；

アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニア等のアルデヒドアミンまたはアルデヒド-アンモニア系化合物；

2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物；

チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリア等のチオユリア系化合物；

テトラメチルチウラムモノスルフィド (TMTM)；テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド (DP TT) 等のチウラム系化合物；

ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸

亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系化合物；

ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のザンテート系化合物；

亜鉛華等の化合物などを挙げることができる。

これらの加硫促進剤は、不飽和性オレフィン系共重合体（A）とジエン系ゴム（B）との合計量100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.2～10重量部の量で用いられる。

本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物から加硫ゴム（タイヤサイドウォール）を製造するには、前記のように調製したタイヤサイドウォール用ゴム組成物を意図する形状に成形した後に加硫を行えばよい。

加硫ゴムを製造する方法としては、特に限定されないが、具体的にはたとえば以下のような方法が採用される。

すなわち、バンバリーミキサーなどのミキサーを用い（A）不飽和性オレフィン系共重合体、（B）ジエン系ゴムおよび（C）カーボンブラック、必要に応じて他のゴム配合剤などを80～170℃の温度で3～10分間混練した後、オープンロールなどのロールを用い、（D）加硫剤、必要に応じて加硫促進剤を追加混合し、ロール温度40～80℃で5～30分間混練した後、分出し、リボン状またはシート状の未加硫の配合ゴムを調製する。このようにして調製された未加硫の配合ゴムを、押出成形機、カレンダーロール、ま

たはプレスにより意図する形状に成形し、成形と同時に150～200℃の温度で5～60分間加熱するか、または成形物を加硫槽内に導入し、150～200℃の温度で5～60分間加熱することにより加硫ゴムを得る。加硫は金型内で行ってもよく、また金型を用いないで行ってもよい。金型を用いない場合は成形、加硫の工程は通常連続的に実施される。加硫槽における加熱方法としては熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、スチームなどの加熱槽を用いることができる。

このようにして得られた加硫ゴムは、耐熱性、耐候性および耐動的疲労性に優れるとともに、制振性、防振性、強度特性に優れている。

#### タイヤトレッド用ゴム組成物

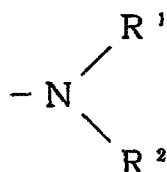
本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、上記のような(A')不飽和性オレフィン系共重合体と(B)ジエン系ゴムとを含有してなるが、該不飽和性オレフィン系共重合体(A')は、不飽和性オレフィン系共重合体(A')に極性モノマーをグラフト重合させることにより、変性して用いることもできる。グラフト変性された不飽和性オレフィン系共重合体(A')（以下、グラフト変性不飽和性オレフィン系共重合体(A')という場合がある）は、ラジカル開始剤の存在下あるいは不存在下に、不飽和性オレフィン系共重合体(A')と、極性モノマーとを反応させることにより得ることができる。

上記極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエス

テル化合物および塩化ビニルなどが挙げられる。

上記水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタンモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-（6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ）エチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-（メタ）アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオールおよびグリセリンモノアルコールなどが挙げられる。

前記アミノ基含有エチレン性不飽和化合物は、エチレン性二重結合とアミノ基とを有する化合物である。このような化合物としては、下記一般式で表されるアミノ基または置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系単量体が挙げられる。



式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、メチル基またはエチル基、 $\text{R}^2$  は水素原子、炭素原子数 1～12、好ましくは 1～8 のアルキル基、または炭素原子数 6～12、好ましくは 6～8 のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類；N-ビニルジエチルアミンおよびN-アセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類；アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミン、およびN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミン等のアリルアミン系誘導体；アクリルアミドおよびN-メチルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体；p-アミノスチレン等のアミノスチレン類；6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどが挙げられる。

前記エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物は、一分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少なくとも 1 個以上有するモノマーである。このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物

としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等；マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル；エンド-シス-ビスクロ

[2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸（ナジック酸<sup>TM</sup>）のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびジグリシジルエステル等のジカルボン酸モノおよびジアルキルグリシジルエステル（モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素原子数1～12）；p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなどが挙げられる。

前記不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物あるいはこれらの誘導体（例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど）などが挙げられる。具体的なものとしては、塩化マレイル、マレイルイミド、無水マレ

イン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどが挙げられる。これらの中では(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレートおよびメタクリル酸アミノプロピルが好ましい。

前記ビニルエステル化合物の例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、*p*-*t*-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルおよびシクロヘキサンカルボン酸ビニルなどが挙げられる。

変性に使用する極性モノマーは、不飽和性オレフィン系共重合体(A') 100重量部に対して、通常0.1~100重量部、好ましくは0.5~80重量部の量で使用される。

変性に使用するラジカル開始剤としては、有機過酸化化物あるいはアゾ化合物などが挙げられる。

上記有機過酸化化物の具体的なものとしては、ジクミルペルオキシ

ド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)バラレート、ベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、アセチルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシドおよび*m*-トルイルペルオキシドなどが挙げられる。前記アゾ化合物としてはアゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリルなどが挙げられる。

このようなラジカル開始剤は、不飽和性オレフィン系共重合体(A') 100重量部に対して、一般には0.001~10重量部の量で使用されることが望ましい。

ラジカル開始剤は、そのまま不飽和性オレフィン系共重合体(A')および極性モノマーと混合して使用することもできるが、ラジカル開始剤を少量の有機溶媒に溶解して使用することもできる、ここで使用される有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレン等の脂環族炭化水素系溶媒；クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン

ン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレン等の塩素化炭化水素；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノールおよび *tert*-ブタノール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチルおよびジメチルフタレート等のエステル系溶媒；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソール等のエーテル系溶媒などが挙げられる。

不飽和性オレフィン系共重合体（A'）をグラフト変性するに際しては、還元性物質を用いてもよい。還元性物質は、得られるグラフト変性不飽和性オレフィン系共重合体（A'）におけるグラフト量を向上させる作用を有する。

還元性物質としては、鉄（II）イオン、クロムイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジンなどのほか、 $-SH$ 、 $SO_3H$ 、 $-NHNH_2$ 、 $-COCH(OH)-$ などの基を含む化合物などが挙げられる。

このような還元性物質としては、具体的には塩化第一鉄、重クロム酸カリウム、塩化コバルト、ナフテン酸コバルト、塩化パラジウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、ヒドラジン、エチルメルカプタン、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸などが挙げられる。

上記の還元性物質は、不飽和性オレフィン系共重合体（A'）100重量部に対して、通常0.001～5重量部、好ましくは0.1～3

重量部の量で使用される。

不飽和性オレフィン系共重合体(A')のグラフト変性は、公知の方法で行うことができ、例えば不飽和性オレフィン系共重合体(A')を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70～200℃、好ましくは80～190℃の温度で、0.5～15時間、好ましくは1～10時間反応させることにより行われる。

不飽和性オレフィン系共重合体(A')をグラフト変性する際に用いられる有機溶媒としては、不飽和性オレフィン系共重合体(A')を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒などが挙げられる。

また押出機などを使用して、無溶媒で不飽和性オレフィン系共重合体(A')と極性モノマーとを反応させて、グラフト不飽和性オレフィン系共重合体(A')を製造することができる。反応温度は、通常不飽和性オレフィン系共重合体(A')の融点以上、具体的には120～250℃の範囲である。このような温度条件下における反応時間は、通常0.5～10分間である。

このようにして調製されたグラフト変性不飽和性オレフィン系共重合体(A')中における極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1～50重量%、好ましくは0.2～30重量%の範囲内にある。

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物において、不飽和性オレフ

イン系共重合体 (A') とジエン系ゴム (B) との配合割合は、(A') / (B) の重量比で 1 / 99 ~ 50 / 50、好ましくは 5 / 95 ~ 30 / 70 である。

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、加硫可能なゴム組成物であり、未加硫のままでも用いることもできるが、通常加硫物として用いる、加硫は、加硫剤を使用して加熱する方法、あるいは加硫剤を用いずに電子線を照射する方法などにより行うことができる。

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を加熱により加硫する場合には、ゴム組成物中に加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤などの加硫系を構成する化合物を配合することができる。

上記加硫剤としては、前記 (D) 加硫剤と同様のものを用いることができる。これらは 2 種以上組合わせて用いてもよい。

本発明では、上記のような各種加硫剤の中でも、イオウまたはイオウ系化合物、特にイオウを用いると優れた特性のタイヤトレッド用ゴム組成物を得ることができるため好ましい。

加硫剤がイオウまたはイオウ系化合物である場合は、不飽和性オレフィン系共重合体 (A') 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 5 重量部の量で用いることができる。

また加硫剤が有機過酸化物である場合は、不飽和性オレフィン系共重合体 (A') 100 重量部に対して 0.05 ~ 15 重量部、好ましくは 0.15 ~ 5 重量部の量で用いることができる。

加硫剤としてイオウまたはイオウ化合物を用いる場合には、加硫促進剤を併用することが好ましい。

加硫促進剤として具体的には、前記タイヤサイドウォール用ゴム

組成物に用いられる加硫促進剤と同様のものを用いることができる。

上記のような加硫促進剤は、不飽和性オレフィン系共重合体(A') 100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.2～10重量部の量で用いることが望ましい。

加硫剤として有機過酸化物を用いる場合には、加硫助剤を有機過酸化物1モルに対して0.5～2モル、好ましくはほぼ等モルの量で併用することが好ましい。

加硫助剤としては、具体的にはイオウ；p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系化合物に加えて、多官能性モノマー、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート等の(メタ)アクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等のアリル系化合物；m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物には、通常のコム配合剤を配合することもできる。このような配合剤としては、カーボンブラック、微粉ケイ酸等のコム補強剤；軟化剤；軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ等の充填剤；粘着付与剤；ワックス；結合用樹脂；酸化亜鉛；酸化防止剤；オゾン亀裂防止剤；加工助剤などが挙げられる、これらの配合剤は1種類または2種類以上組合せて使用することができる。

上記補強剤の配合量は、不飽和性オレフィン系共重合体(A')およびジエン系コム(B)の合計100重量部に対して20～150重量部、好ましくは30～100重量部である。一般に、補強剤が

多いと、湿潤路面での制動性能（ウェットスキッド）は向上するが、転がり抵抗が低下する傾向にある、一方、また補強剤の配合量が少ないと、耐摩耗性が低下する傾向がある。

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、一般的なゴム配合物の調製方法によって調製することができる、例えばバンバリーミキサー、ニーダー、インターミックス等のインターナルミキサー類を用いて、不飽和性オレフィン系共重合体（A'）、ジエン系ゴム（B）および必要により配合する配合剤を、80～170℃の温度で3～10分間混練した後、必要に応じて加硫剤、加硫促進剤または加硫助剤などを加えて、オープンロールなどのロール類あるいはニーダーを用いて、ロール温度40～80℃で5～30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。このようにして配合ゴムが得られる。上記のインターナルミキサー類での混練温度が低い場合、例えば60℃を超えない場合には、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤などを同時に混練することもできる。

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の加硫物（加硫ゴム）は、上記のような未加硫のゴム組成物を、通常押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機またはトランスファー成形機などの成形機を用いた種々の成形法によって所望形状に予備成形し、成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入して加熱するか、あるいは電子線を照射することにより加硫して得ることができる。

上記ゴム組成物を加熱により加硫する場合には、熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、スチームまたはLCM（熱溶融塩槽）などの加熱形態の加熱槽を用いて、150～270

℃の温度で1～30分間加熱することが好ましい。

また加硫剤を使用せずに電子線照射により加硫する場合は、予備成形されたゴム組成物に、0.1～10 MeV、好ましくは0.3～2 MeVのエネルギーを有する電子線を、吸収線量が0.5～35 Mrad、好ましくは0.5～10 Merdになるように照射すればよい。

成形・加硫に際しては、金型を用いてもよく、また金型を用いなくてもよい。金型を用いない場合には、ゴム組成物は通常連続的に成形・加硫される。

このようにして得られた加硫ゴムは、強度特性、耐摩耗性および湿潤路面での制動性能に優れ、しかも転がり抵抗が小さく、タイヤトレッド部用ゴムとして用いられる。

### 発明の効果

本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物からは、強度特性および耐屈曲疲労性に優れるとともに、低燃費性タイヤサイドウォールが得られる。

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物からは、強度特性、耐摩耗性および湿潤路面での制動性能（ウェットスキッド）に優れ、しかも転がり抵抗が小さいタイヤトレッドが得られる。

### 実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

### 試験方法

## 〔引張試験〕

J I S K 6 3 0 1 に従って引張強度 ( $T_B$ ) および伸び ( $E_B$ ) を測定した。

## 〔硬さ試験〕

J I S K 6 3 0 1 に従って J I S A 硬度 ( $H_B$ ) を測定した。

## 〔伸長疲労試験 (モンサント疲労試験)〕

加硫ゴムシートを打ち抜いて J I S K 6 3 0 1 に記載されている 1 号形ダンベル試験片を調製し、この試験片の縦方向の中心に 2 mm の傷を入れた。このようにして得られた試験片 6 0 本のうち、2 0 本について伸長率を 4 0 % とし、設定温度 4 0 °C、回転速度 3 0 0 r p m の条件で伸長疲労させ、そのダンベル切断時の回数の平均値を求めた。また伸長率 8 0 %、1 5 0 % の条件で同様に伸長疲労試験を行なった。

モンサント疲労試験機：周波数 5 H z、温度 2 7 °C

## 〔動的粘弾性試験〕

動的粘弾性試験は、2 mm 厚の加硫ゴムシートについて、レオメトリック社製の粘弾性試験機 (型式 R D S - 2) を用いて、測定温度 2 5 °C、周波数 1 0 H z および歪率 1 % の条件で行ない、動的弾性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) と動的損失弾性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) を求め、損失正接  $\tan \delta$  を下式により求めた。

$$G_s = G' + i G''$$

( $G_s$  : 静的弾性率、実部  $G'$  : 動的弾性率、虚部  $G''$  : 動的損失弾性率)

$$\tan \delta = G'' / G'$$

損失正接 ( $\tan \delta$ ) は低燃費性の指標であり、損失正接の値が小さい程低燃費性に優れている。ゴム材料に歪を加えると、その発熱量は入力された歪の2乗に比例し、周波数と  $\tan \delta$  に比例することが理論的に知られている。タイヤに伝えられた力が転がる力ではなく熱として消費される程低燃費性が失われるため、タイヤサイドウォールの材料としては発熱に関係する  $\tan \delta$  が小さい程低燃費タイヤといえる。

実施例 6 ~ 11 および比較例 2 ~ 6 におけるランボーン摩耗および  $\tan \delta$  の測定方法は以下のとおりである。

[ランボーン摩耗]

岩本製作所(株)製ランボーン摩耗試験機を用いて以下の条件で測定した。

測定条件：荷重 3 kg

サンプルの周速 150 m/分

砥石の周速 100 m/分

[ $\tan \delta$ ]

タイヤトレッド用ゴム組成物の  $\tan \delta$  は、レオメトリックス(株)製ダイナミックスペクトロメーターを用いて、以下の条件で測定した。

測定条件：せん断歪率 0.5 %、周波数 15 Hz

合成例 1

1.5 リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、ヘキサン 430 ml、スチレン 50 ml、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン (EMND) 8 ml を仕込んだ。さらにプロピレンを 2.5 kg/cm<sup>2</sup> に

なるように導入した。次いで攪拌しながら系内を  $40^{\circ}\text{C}$  に昇温しエチレンを  $8\text{ kg/cm}^2$  になるように導入した。次に、別の反応器にメチルアルミノオキサン（東ソーアクゾ社製、3重量%トルエン溶液） $9.2\text{ mmol}$ 、公知の方法により合成した（ジメチル（tert-ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シラン）ジクロライドチタン $0.018\text{ mmol}$ を加え、この混合溶液を15分間攪拌した後、オートクレーブに導入し重合を開始した。この重合中系内の圧力を  $8\text{ kg/cm}^2$  に保つようにエチレンを連続供給し、30分間重合した。その後、5mlのメタノールを添加し重合を終了した。重合終了後、1リットルのメタノールで重合溶液からポリマーを析出させた。析出したポリマーをさらに1リットルのメタノールで2回洗浄し、 $130^{\circ}\text{C}$ 、12時間減圧乾燥した。得られたエチレン・プロピレン・スチレン・EMND共重合体（共重合体（a））は、14gであり、エチレンから導かれる構成単位と、プロピレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン/プロピレン）は $73/27$ であり、エチレンから導かれる構成単位とプロピレンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比〔（エチレン+プロピレン）/スチレン〕は $94/6$ であった。この共重合体のヨウ素価は22であり、 $135^{\circ}\text{C}$ 、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は $2.2\text{ dl/g}$ であった。

#### 合成例 2

1.5リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン $430\text{ ml}$ 、スチレン $40\text{ ml}$ 、EMND $4.5\text{ ml}$ を仕込んだ。さらにプロピレンを $3.0\text{ kg/cm}^2$ になるように導入した。次いで攪拌しながら

系内を  $40^{\circ}\text{C}$  に昇温しエチレンを  $10\text{ kg/cm}^2$  になるように導入した。

その後、重合中系内の圧力を  $10\text{ kg/cm}^2$  に保つようにエチレンを連続供給したこと以外は合成例 1 と同様にして重合反応を行った。得られたエチレン・プロピレン・スチレン・EMND 共重合体（共重合体（b））は、 $18\text{ g}$  であり、エチレンから導かれる構成単位と、プロピレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン／プロピレン）は  $78/22$  であり、エチレンから導かれる構成単位とプロピレンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン＋プロピレン／スチレン）は  $95/5$  であった。この共重合体のヨウ素価は  $25$  であり、 $135^{\circ}\text{C}$ 、デカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  は  $3.3\text{ dl/g}$  であった。

### 合成例 3

1.5 リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン  $460\text{ ml}$ 、スチレン  $35\text{ ml}$ 、EMND  $8\text{ ml}$  を仕込んだ。さらに 1-ブテンを  $1.7\text{ kg/cm}^2$  になるように導入した。次いで攪拌しながら系内を  $40^{\circ}\text{C}$  に昇温しエチレンを  $10\text{ kg/cm}^2$  になるように導入した。

その後、重合中系内の圧力を  $10\text{ kg/cm}^2$  に保つようにエチレンを連続供給したこと以外は合成例 1 と同様にして重合反応を行った。得られたエチレン・1-ブテン・スチレン・EMND 共重合体（共重合体（c））は、 $15\text{ g}$  であり、エチレンから導かれる構成単位と、1-ブテンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン／1-ブテン）は  $82/18$  であり、エチレンから導かれる構成単位と 1-ブテンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比〔（エチレン＋1-ブテン）／スチレン〕は  $95/5$  であ

った。この共重合体のヨウ素価は27であり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は3.0 dl/gであった。

#### 合成例 4

1.5 リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン430 ml、スチレン30 ml、EMND 8 ml、1-オクテンを40 mlを仕込んだ。次いで攪拌しながら系内を50℃に昇温しエチレンを10 kg/cm<sup>2</sup>になるように導入した。

その後、重合中系内の圧力を10 kg/cm<sup>2</sup>に保つようにエチレンを連続供給したこと以外は合成例1と同様にして重合反応を行った。得られたエチレン・1-オクテン・スチレン・EMND共重合体（共重合体（d））は、19 gであり、エチレンから導かれる構成単位と、1-オクテンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン／1-オクテン）は85／15であり、エチレンから導かれる構成単位と1-オクテンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比 $\{（エチレン+1-オクテン）／スチレン\}$ は96／4であった。この共重合体のヨウ素価は24であり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は3.4 dl/gであった。

#### 合成例 5

合成例1において、（ジメチル（tert-ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シラン）ジクロライドチタンを公知の方法で合成したイソプロピリデン-ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドに変更した以外は合成例1と同様に行い、エチレン・プロピレン・スチレン・EMND共重合体（共重合体（f））を得た。得られたエチレン・プロピレン・スチレン・EMND共重

合体（共重合体（f））は、エチレンから導かれる構成単位と、プロピレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン／プロピレン）は75／25であり、エチレンから導かれる構成単位とプロピレンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比〔（エチレン＋プロピレン）／スチレン〕は92／8であった。この共重合体のヨウ素価は19であり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.7 dl/gであった。

### 実施例 1

#### （加硫ゴムの製造）

前記合成例 1 にて製造した共重合体（a）、天然ゴム（RSS 1 号（マレーシア産））、亜鉛華、ステアリン酸、N-339カーボンプラック（旭#75<sup>TM</sup>（旭カーボン社製））、ナフテン系オイル（サンセン4240<sup>TM</sup>（日本サン石油社製））および老化防止剤（N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、商品名：ノクラック810-NA<sup>TM</sup>（大内新興化学工業社製））を、1.7リットルのバンバリーミキサーを用いて混練した。この混練物に、さらに加硫促進剤TMTM、加硫促進剤OBSおよび硫黄を加え、8インチロール（前ロール／後ロール：65／65℃、16／18rpm）で混練し未加硫の配合ゴムを得た。なお、配合に際して、天然ゴムは常法に従い、まず40℃に調節したオープンロールで素練りし、ムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ C)]$  60とした。

共重合体（a）：30重量部

天然ゴム：70重量部

亜鉛華：5重量部

112

ステアリン酸： 1 重量部  
N-339 カーボンブラック： 7.5 重量部  
ナフテン系オイル： 6.0 重量部  
老化防止剤： 1 重量部  
加硫促進剤 TMTM： 0.5 重量部  
加硫促進剤 OBS： 1.2 重量部  
硫黄： 2.0 重量部

上記のようにして得られた未加硫の配合ゴムを 160℃ に加熱されたプレスにより 10 分間加熱し厚さ 2 mm の加硫ゴムシートを作製し、上記の試験を行った。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 2

実施例 1 において、共重合体 (a) に代えて、合成例 2 にて製造した共重合体 (b) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 3

実施例 1 において、共重合体 (a) に代えて、合成例 3 にて製造した共重合体 (c) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 4

実施例 1 において、共重合体 (a) に代えて、合成例 4 にて製造した共重合体 (d) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 5

実施例 1 において、共重合体 (a) に代えて、合成例 5 にて製造

した共重合体（f）を用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 比較例 1

実施例1において、共重合体（a）を用いなくて、エチレン・プロピレン・EMND共重合体（エチレン／プロピレン（モル比）＝68／32、ヨウ素化：22、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ：2.2 dl/g）（共重合体（e））を100重量部で用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

表 1

|                |                        | 実施例              |                  |                  |                  |                  | 比較例   |
|----------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|
|                |                        | 1                | 2                | 3                | 4                | 5                | 1     |
| 不飽和性オレフィン系共重合体 | 共重合体(a)                | 30               | —                | —                | —                | —                | —     |
|                | 共重合体(b)                | —                | 30               | —                | —                | —                | —     |
|                | 共重合体(c)                | —                | —                | 30               | —                | —                | —     |
|                | 共重合体(d)                | —                | —                | —                | 30               | —                | —     |
|                | 共重合体(e)                | —                | —                | —                | —                | —                | 100   |
|                | 共重合体(f)                | —                | —                | —                | —                | 30               | —     |
| 系ジゴエンム         | NR                     | 70               | 70               | 70               | 70               | 70               | —     |
| カーボンブラック       |                        | 75               | 75               | 75               | 75               | 75               | 75    |
| 加硫剤（硫黄）        |                        | 2.0              | 2.0              | 2.0              | 2.0              | 2.0              | 2.0   |
| 物性             | T <sub>B</sub> (MPa)   | 16               | 19               | 20               | 20               | 14               | 12    |
|                | E <sub>B</sub> (%)     | 500              | 600              | 640              | 580              | 480              | 500   |
|                | H <sub>s</sub> (JIS A) | 56               | 58               | 57               | 56               | 54               | 55    |
|                | 伸長率40%(回)              | >10 <sup>5</sup> | >10 <sup>6</sup> | >10 <sup>5</sup> | >10 <sup>5</sup> | >10 <sup>5</sup> | 45000 |
|                | 伸長率80%(回)              | 35000            | 42000            | 66000            | 51000            | 34000            | 9400  |
|                | 伸長率150%(回)             | 12000            | 18000            | 35000            | 28000            | 11000            | 4100  |
|                | tan $\delta$ (25℃)     | 0.08             | 0.07             | 0.05             | 0.06             | 0.10             | 0.15  |

### 合成例 6

(不飽和性オレフィン系共重合体(A')の重合)

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の1リットル反応装置を窒素で十分に置換し、トルエン495ml、スチレン5ml、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン(EMN)5mlを仕込み、攪拌しながらエチレンで飽和させた。次いで系内を35℃に昇温し、メチルアルミノキサン(東ソーアクゾ社製、10wt%トルエン溶液)9mM、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリドを0.03mM(0.01mMトルエン溶液)添加した。エチレン100Nリットル/hrを連続的に供給しながら40℃で、60分間重合した。重合終了後、イソブチルアルコール250ml、塩酸水10mlを加えて80℃で30分間加熱攪拌した。その後イソブチルアルコールを含む反応液を分液ロートに移し、水250mlで2回洗浄し油水分離した。次いで油層部を3リットルのメタノールに添加し、ポリマーを析出させた。析出したポリマーを130℃で12時間真空乾燥した。収量は7.4gであった。

得られた不飽和性オレフィン系共重合体〔共重合ゴム(g)〕を構成するエチレンとスチレンとのモル比(エチレン/スチレン)は98/2であり、ヨウ素価は18であった、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は4.5dl/gであった。結果を表2にまとめる。

### 合成例 7～10

モノマーの仕込量を表2に示す量に変更した以外は合成例6と同

様に行い、不飽和性オレフィン系共重合体〔共重合ゴム（h）～（k）〕を得た、結果を表2に示す。

### 合成例 11

公知の方法で合成したイソプロピリデン-ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドに触媒を変更したこと以外は合成例6と同様に行い、不飽和性オレフィン系共重合体〔共重合ゴム（l）〕を得た、結果を表2に示す。

表 2

| 共重合ゴム            | (g)  | (h)  | (i)   | (j)   | (k)   | (l)  |
|------------------|------|------|-------|-------|-------|------|
| 重合条件             |      |      |       |       |       |      |
| 仕込トルエン (ml)      | 495  | 480  | 470   | 400   | 450   | 495  |
| 仕込スチレン (ml)      | 5    | 20   | 30    | 100   | 50    | 5    |
| 仕込ポリエン (ml)      | 5    | 8    | 5     | 3     | —     | 5    |
| 反応温度 (°C)        | 40   | 30   | 30    | 30    | 40    | 40   |
| 反応時間 (分)         | 60   | 75   | 75    | 75    | 60    | 60   |
| 収量 (g)           | 7.4  | 5.2  | 5.0   | 9.5   | 15    | —    |
| ゴム物性             |      |      |       |       |       |      |
| エチレン/スチレン (mol)  | 98/2 | 91/9 | 88/12 | 60/40 | 77/23 | 98/2 |
| ポリエン種            | EMN  | EMN  | ENB   | ENB   | —     | EMN  |
| ヨウ素価 (g/100g 1L) | 18   | 33   | 22    | 8     | 0     | 17   |
| 極限粘度 (dl/g)      | 4.5  | 2.5  | 1.8   | 1.3   | 1.1   | 4.0  |

ENB : 5-エチリデンノルボルネン

EMN : 8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン

実施例 6 ～ 11、比較例 2 ～ 6

合成例 6 ～ 11 の共重合ゴム〔(g) ～ (ℓ)〕を表 3 または表 4 に従い配合し、8 インチオープンロールにより混練して、150 °C で 20 分間加硫し、得られた加硫ゴムの物性を測定した。

ゴム特性は上記の試験方法で評価した、すなわち、強度特性は引張強さ ( $T_b$ ) により、耐摩耗性はランボーンの方法により、湿潤路面での制動性能 (ウェットスキッド) はスペクトロメーターによる 0 °C での  $\tan \delta$  により、また転がり抵抗についてはスペクトロメーターに 50 °C で  $\tan \delta$  により評価した。

表 3

配合量：重量部

|                        | 実施例   |       |       | 比較例   |       |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                        | 6     | 7     | 8     | 2     | 3     |
| 共重合ゴム (A') *1          |       |       |       |       |       |
| (g)                    | 30    | —     | —     | —     | —     |
| (h)                    | —     | 30    | —     | —     | —     |
| (i)                    | —     | —     | 30    | —     | —     |
| (j)                    | —     | —     | —     | 30    | —     |
| (k)                    | —     | —     | —     | —     | 30    |
| E P D M *2             | —     | —     | —     | —     | —     |
| ポリ系ゴム (B)              |       |       |       |       |       |
| N R *3                 | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    |
| S B R *4               | —     | —     | —     | —     | —     |
| カーボンブラック *5            | 45    | 45    | 45    | 45    | 45    |
| 亜鉛華                    | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |
| イオウ                    | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   |
| 加硫促進剤 *6               | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
| 物性                     |       |       |       |       |       |
| T <sub>B</sub> (M P a) | 237   | 228   | 192   | 188   | 175   |
| ラバー摩擦                  | 0.049 | 0.050 | 0.057 | 0.063 | 0.088 |
| tan δ (0℃) *7          | 0.28  | 0.30  | 0.31  | 0.48  | 0.41  |
| tan δ (50℃) *8         | 0.055 | 0.061 | 0.066 | 0.15  | 0.13  |

表 4

配合量：重量部

|                      | 実施例   |       |       | 比較例   |       |       |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                      | 9     | 10    | 11    | 4     | 5     | 6     |
| 共重合ゴム (A') *1        |       |       |       |       |       |       |
| (g)                  | 20    | —     | —     | —     | —     | —     |
| (h)                  | —     | 20    | —     | —     | —     | —     |
| (i)                  | —     | —     | —     | —     | 60    | —     |
| (j)                  | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| (k)                  | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| (l)                  | —     | —     | 30    | —     | —     | —     |
| EPDM *2              | —     | —     | —     | —     | —     | 30    |
| ゴム系ゴム (B)            |       |       |       |       |       |       |
| NR *3                | 50    | 50    | 70    | 100   | 40    | 70    |
| SBR *4               | 30    | 30    | —     | —     | —     | —     |
| カーボンブラック *5          | 45    | 45    | 45    | 45    | 45    | 45    |
| 亜鉛華                  | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |
| イオウ                  | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   |
| 加硫促進剤 *6             | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
| 物性                   |       |       |       |       |       |       |
| T <sub>g</sub> (MPa) | 252   | 246   | 235   | 220   | 181   | 181   |
| ラバー摩擦耗               | 0.046 | 0.047 | 0.050 | 0.051 | 0.075 | 0.085 |
| tan δ (0℃) *7        | 0.32  | 0.34  | 0.29  | 0.14  | 0.53  | 0.14  |
| tan δ (50℃) *8       | 0.045 | 0.047 | 0.056 | 0.045 | 0.095 | 0.060 |

## 表 3、表 4 の注

- \*1 合成例 6 ~ 11 参照
- \*2 エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム
- \*3 天然ゴム、RSS # 3
- \*4 スチレン・ブタジエン共重合ゴム、日本合成ゴム（株）製ニッポール 1502（商標）
- \*5 N339、旭カーボン社製、商標
- \*6 N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド
- \*7  $\tan \delta$ （0℃）の値が大きいほどブレーキ制動性に優れる。
- \*8  $\tan \delta$ （50℃）の値が小さいほど転がり抵抗が小さいため燃費に優れる。



## 請 求 の 範 囲

1.

(A) (i) エチレンと、

(ii) 芳香族ビニル化合物と、

(iii) 非共役ポリエンと、必要に応じて

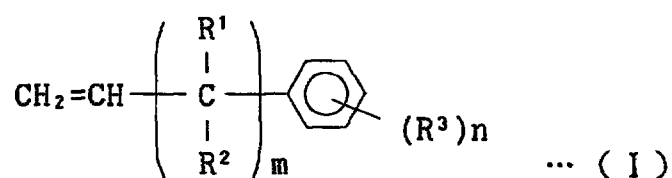
(iv) 炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンと

から得られ、エチレン(i)から導かれる構成単位と炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィン(iv)から導かれる構成単位とのモル比〔(i)/(iv)〕が100/0～40/60の範囲にあり、エチレン(i)から導かれる構成単位と炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィン(iv)から導かれる構成単位との合計量と、芳香族ビニル化合物(ii)から導かれる構成単位とのモル比〔{(i)+(iv)}/(ii)〕が98/2～60/40の範囲にあり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0～6.0 dl/gの範囲にあり、ヨウ素価が10～50の範囲にある不飽和性オレフィン系共重合体、および

(B) ジエン系ゴムを含有してなることを特徴とするタイヤサイドウォール用ゴム組成物。

2.

前記(ii)芳香族ビニル化合物が、下記一般式(I)で表される芳香族ビニル化合物である請求の範囲第1項に記載のタイヤサイドウォール用ゴム組成物；



(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1～8 のアルキル基を示し、 $\text{R}^3$  は、炭素原子数が 1～8 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アシルオキシ置換アルキル基、水酸基またはハロゲン原子を示し、 $m$  は 0～5 の整数、 $n$  は 0～2 の整数である。)

3.

前記 (A) 不飽和性オレフィン系共重合体および (B) ジエン系ゴムに加えてさらに、(C) カーボンブラックおよび/または (D) 加硫剤を含有してなることを特徴とする請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のタイヤサイドウォール用ゴム組成物。

4.

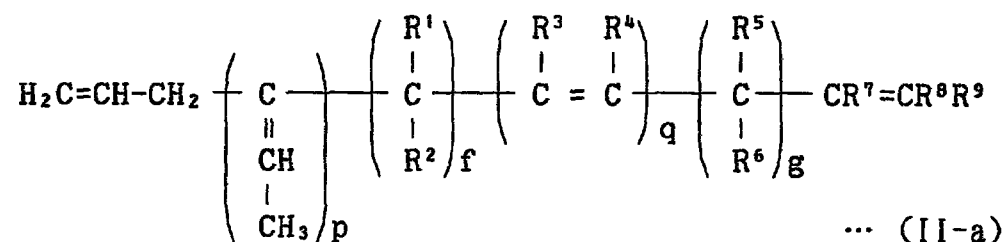
前記不飽和性オレフィン系共重合体 (A) およびジエン系ゴム (B) の合計量 100 重量部に対して、不飽和性オレフィン系共重合体 (A) の含有量が 20～80 重量部であり、ジエン系ゴム (B) の含有量が 20～80 重量部である請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれかに記載のタイヤサイドウォール用ゴム組成物。

5.

前記 (iii) 非共役ポリエンは、下記一般式 (II-a) で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が下記一般式 (II-b) で表される化合物および、下記一般式 (III-a) で表され、かつ該

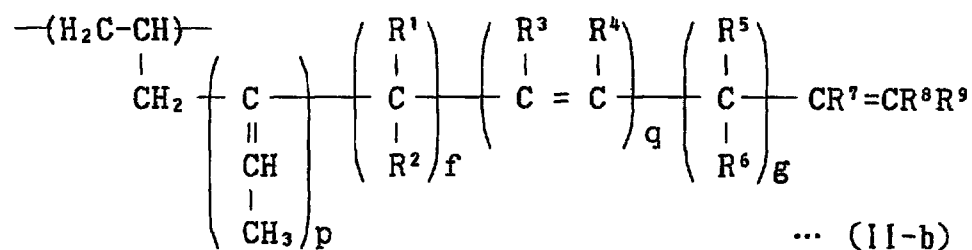


非共役ポリエンから導かれる構成単位が下記一般式 (III-b) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の非共役トリエンまたはテトラエンである請求の範囲第 1 項ないし第 4 項のいずれかに記載のタイヤサイドウォール用ゴム組成物；

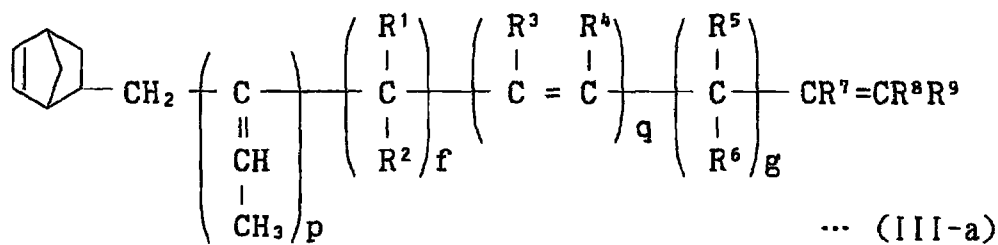


(式中、 $p$  および  $q$  は、互いに同一でも異なってもよく、0 または 1 であり (但し、 $p$  と  $q$  は同時に 0 ではない)、 $f$  は 0 ～ 5 の整数であり (但し、 $p$  と  $q$  が共に 1 の場合は 0 ではない)、 $g$  は 1 ～ 6 の整数であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 $\text{R}^8$  は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 $\text{R}^9$  は水素原子、炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基または  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CR}^{10}=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$  で表される基 (ここで、 $n$  は 1 ～ 5 の整数であり、 $\text{R}^{10}$  および  $\text{R}^{11}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 $\text{R}^{12}$  は炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示す) を示す (但し、 $p$  と  $q$  が共に 1 の場合、 $\text{R}^9$  は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基である) 。

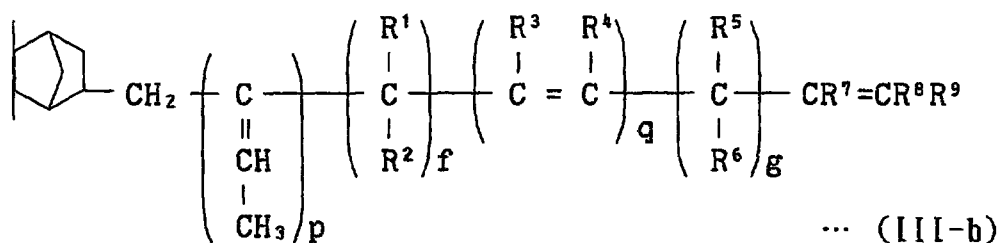




(式中、p、q、f、g、R<sup>1</sup> ~ R<sup>9</sup> は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)



(式中、p、q、f、g、R<sup>1</sup> ~ R<sup>9</sup> は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)



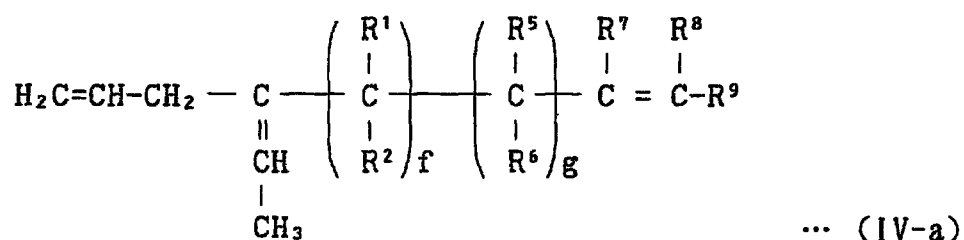
(式中、p、q、f、g、R<sup>1</sup> ~ R<sup>9</sup> は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

6.

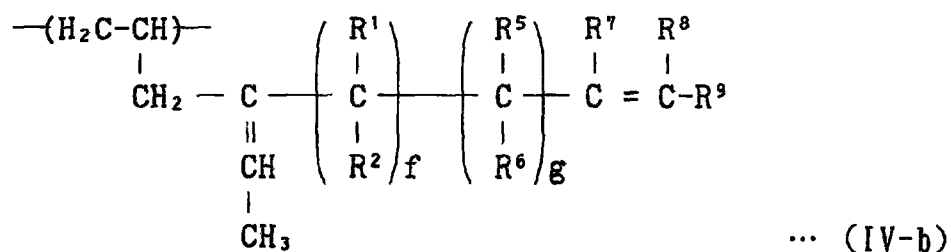
前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、下記一般式 (IV-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテ



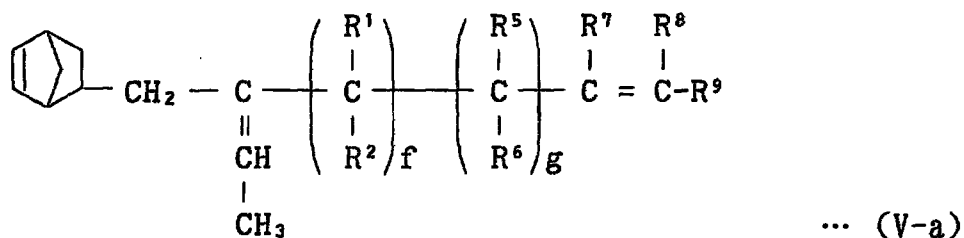
トラエンから導かれる構成単位が下記一般式 (IV-b) で表される化合物であり、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、下記一般式 (V-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位が下記一般式 (V-b) で表される化合物である請求の範囲第 5 項に記載のタイヤサイドウォール用ゴム組成物；



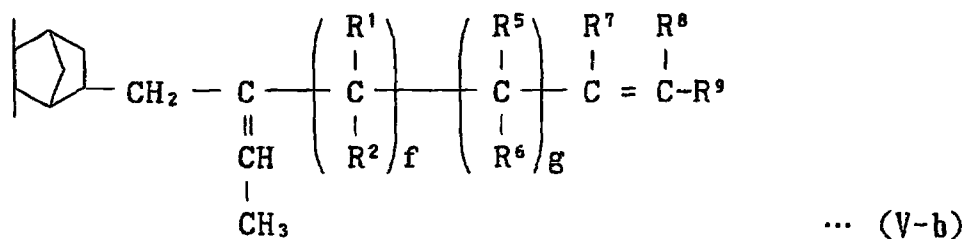
(式中、 $f$  は 0 ～ 5 の整数であり、 $g$  は 1 ～ 6 の整数であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 $\text{R}^8$  は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 $\text{R}^9$  は水素原子、炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基または  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CR}^{10}=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$  で表される基 (ここで、 $n$  は 1 ～ 5 の整数であり、 $\text{R}^{10}$  および  $\text{R}^{11}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 $\text{R}^{12}$  は炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示す) を示す。)



(式中、 $f$ 、 $g$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5 \sim R^9$  は、前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)



(式中、 $f$ 、 $g$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5 \sim R^9$  は、前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)



(式中、 $f$ 、 $g$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5 \sim R^9$  は、前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)

7.

前記 (iii) 非共役ポリエンは、前記一般式 (II-a) で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が前記一般式 (II-b) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の非共役トリエンまたはテトラエンである請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のタイヤサイドウォール用ゴム組成物。

8.

前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエン



は、前記一般式 (IV-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位が前記一般式 (IV-b) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の非共役トリエンまたはテトラエンである請求の範囲第 7 項に記載のタイヤサイドウォール用ゴム組成物。

9.

前記 (B) ジエン系ゴムは、天然ゴム、イソプレングム、スチレン-ブタジエンゴムおよびブタジエンゴムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のゴムである請求の範囲第 1 項ないし第 8 項のいずれかに記載のタイヤサイドウォール用ゴム組成物。

10.

(A') (i) エチレンと、

(ii) 芳香族ビニル化合物と、

(iii) 非共役ポリエンと、必要に応じて

(iv) 炭素原子数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィンと

から得られ、エチレン (i) から導かれる構成単位と炭素原子数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン (iv) から導かれる構成単位とのモル比  $\{(i)/(iv)\}$  が  $100/0 \sim 40/60$  の範囲にあり、エチレン (i) から導かれる構成単位と炭素原子数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィン (iv) から導かれる構成単位との合計量と、芳香族ビニル化合物 (ii) から導かれる構成単位とのモル比  $\{ \{(i) + (iv) \} / (ii) \}$  が  $99/1 \sim 85/15$  の範囲にある不飽和性オレフィン系共重合体、および

(B) ジエン系ゴムを含み、



不飽和性オレフィン系共重合体 (A') とジエン系ゴム (B) との重量比  $[(A') / (B)]$  が  $1 / 99 \sim 50 / 50$  であるタイヤトレッド用ゴム組成物。

1 1 .

前記不飽和性オレフィン系共重合体 (A') の  $135^{\circ}\text{C}$  のデカリン溶媒中で測定した極限粘度  $[\eta]$  が  $1 \sim 10 \text{ dl/g}$  である請求の範囲第 10 項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

1 2 .

前記不飽和性オレフィン系共重合体 (A') のヨウ素価が  $1 \sim 50$  である請求の範囲第 10 項または第 11 項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

1 3 .

前記不飽和性オレフィン系共重合体 (A') を構成する非共役ポリエン (iii) が炭化水素のトリエンまたはテトラエンである請求の範囲第 10 項ないし第 12 項のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

1 4 .

前記不飽和性オレフィン系共重合体 (A') を構成する非共役ポリエン (iii) が前記一般式 (II-a) または (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンである請求の範囲第 10 項ないし第 12 項のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

1 5 .

前記不飽和性オレフィン系共重合体 (A') を構成する非共役ポリエン (iii) が前記一般式 (IV-a) または (V-a) で表される非共



役トリエンまたはテトラエンである請求の範囲第10項ないし第12項のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

16.

前記非共役トリエンまたはテトラエンが、一分子中に含まれる全ての炭素-炭素二重結合に隣接した全ての炭素原子に直接結合している水素原子の合計が9個以上の非共役トリエンまたはテトラエンである請求の範囲第13項ないし第15項のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物、

17.

前記ジエン系ゴム(B)が、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴムまたはこれらの混合物である請求の範囲第10項ないし第16項のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

