

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・イソプレンゴ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、

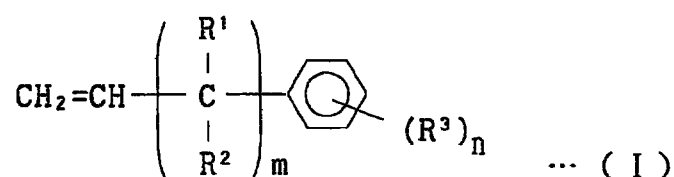
(iii) 非共役ポリエンと、必要に応じて

(iv) 炭素原子数が3以上の α -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 α -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 α -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。



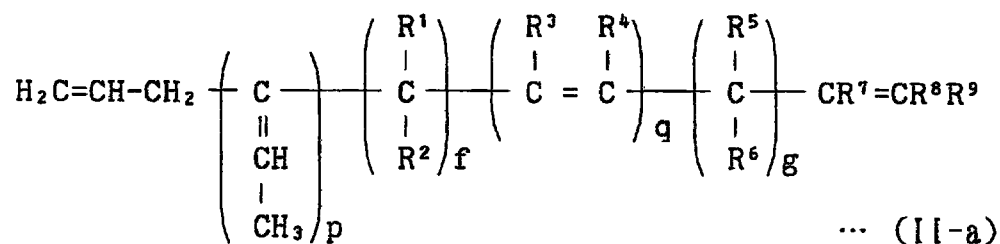
(式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、炭素原子数が1～8のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アシルオキシ置換アルキル基、水酸基またはハロ

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。

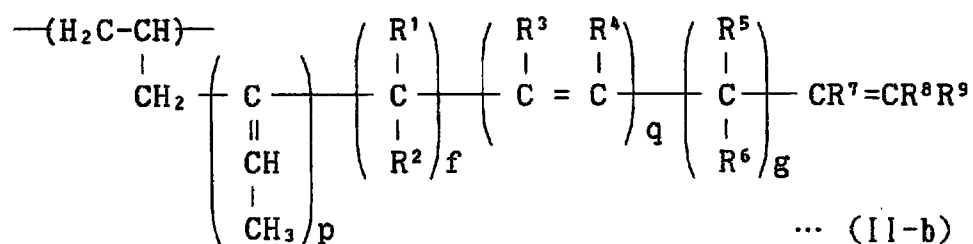
本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物では、前記不飽和性オレフィン系共重合体（A）およびジエン系ゴム（B）の合計量100重量部に対して、不飽和性オレフィン系共重合体（A）の含有量が20～80重量部であり、ジエン系ゴム（B）の含有量が20～80重量部であることが好ましい。

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。

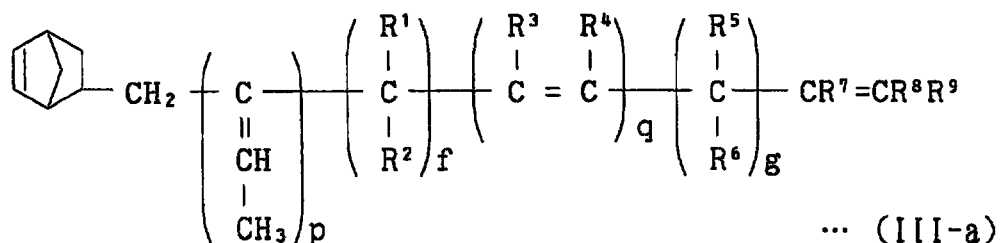


（式中、 p および q は、互いに同一でも異なってもよく、0または1であり（但し、 p と q は同時に0ではない）、 f は0～5の整数であり（但し、 p と q が共に1の場合は0ではない）、 g は1

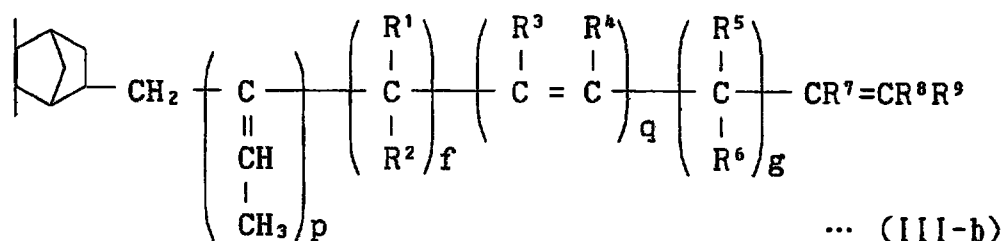
～6の整数であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 R^8 は水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 R^9 は水素原子、炭素原子数が1～5のアルキル基または $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$ で表される基（ここで、 n は1～5の整数であり、 R^{10} および R^{11} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素原子数が1～5のアルキ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

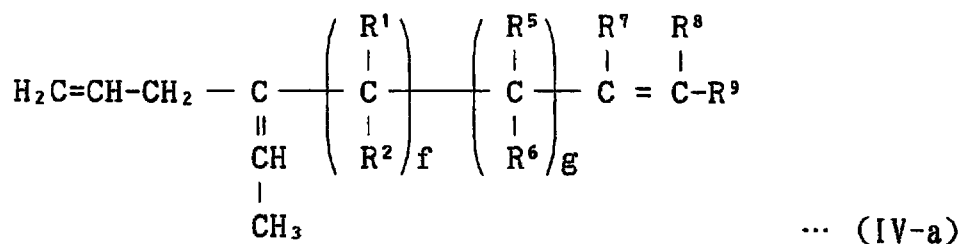


（式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。）



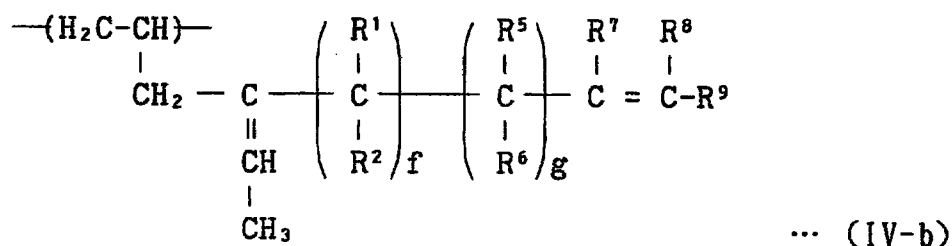
(式中、p、q、f、g、R¹ ~ R⁹ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

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。

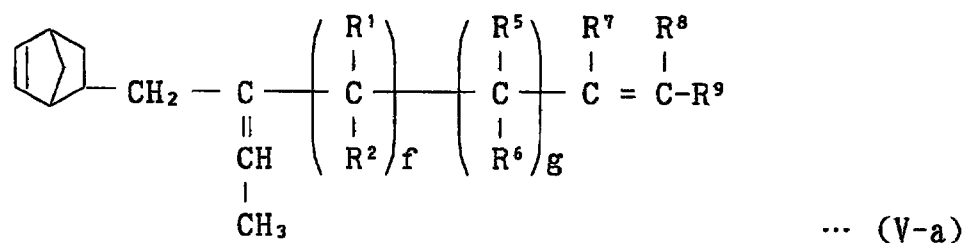


(式中、f は 0 ~ 5 の整数であり、g は 1 ~ 6 の整数であり、R¹、R²、R⁵、R⁶ および R⁷ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ~ 5 のアルキル基を示し、R⁸ は水素原子または炭素原子数が 1 ~ 5 のアルキル基を示し、R⁹ は水素原子、炭素原子数が 1 ~ 5 のアルキル基または -(CH₂)_n-

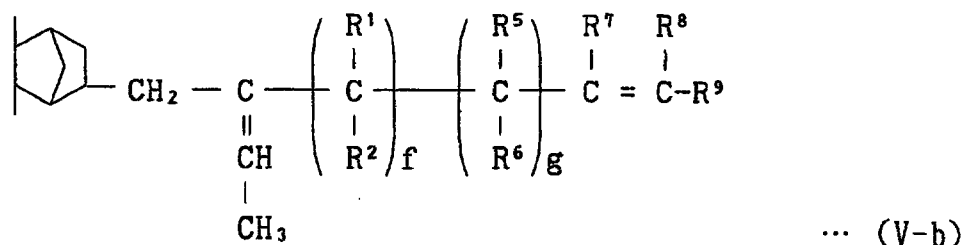
$CR^{10} = CR^{11}R^{12}$ で表される基（ここで、 n は1～5の整数であり、 R^{10} および R^{11} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素原子数が1～5のアルキル基を示す）を示す。）



（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、スチレンー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 α -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 α -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 α -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°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。

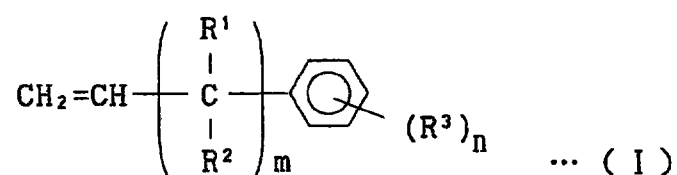
まず、本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物およびタイヤトレッド用ゴム組成物に用いられる各成分について説明する。

（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 α -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、 R^1 および 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、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。

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》

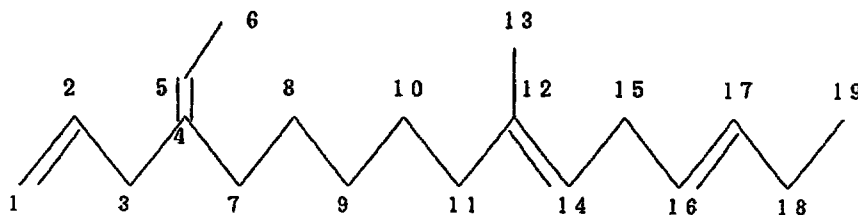
(iii) 非共役ポリエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-

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。

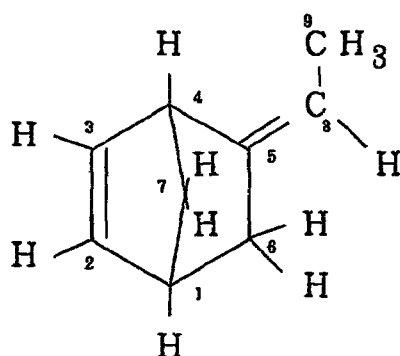
非共役トリエンまたはテトラエンには、ビニル基または5-ノルボルネン-2-イル基を含めて3個（トリエンの場合）または4個（テトラエンの場合）の炭素-炭素二重結合（ $C=C$ ）が含まれているが、この非共役トリエンまたはテトラエン1分子中に含まれる全て

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。

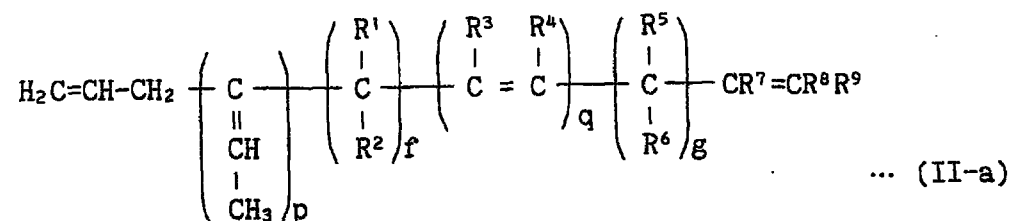


また下記式の化合物（5-エチリデン-2-ノルボルネン）では、全ての炭素－炭素二重結合は、2－3炭素および5－8炭素の2個である。そして、これらの炭素－炭素二重結合に隣接する全ての炭素原子は、付番1、4、6および9となる（付番7の炭素は含まれない）。従って全ての炭素－炭素二重結合に隣接する全ての炭素原子に結合している水素数の合計は、付番1番に1個、4番に1個、6番に2個、および9番に3個であるから、7個となる。



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）。

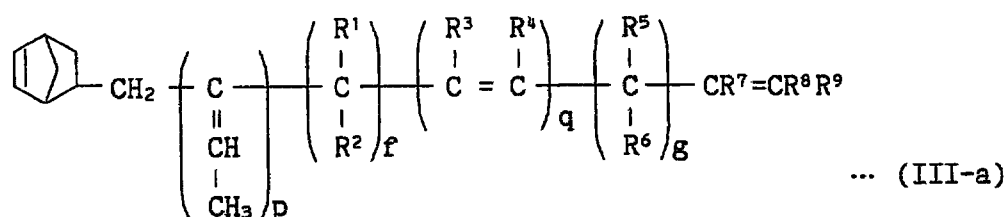
g は 1 ～ 6 の整数であり、好ましくは 1 ～ 3 の整数である。

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、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^3 、 R^4 、 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。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、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチルなどが挙げられる。

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。

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、 R^{10} および R^{11} は、互いに同一でも異なってもよく

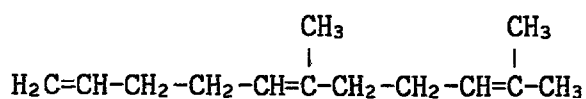
く、水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素原子数が1～5のアルキル基を示す)を示し、好ましくは水素原子、炭素原子数が1～3のアルキル基または $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$ で表される基(ここで、 n は1～3の整数であり、 R^{10} および R^{11} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～3のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素原子数が1～3のアルキル基を示す)である。但し、 p と q が共に1の場合、 R^9 は水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基である。



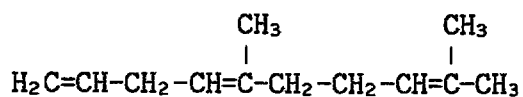
(式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式(II-a)の場合と同じ意味である。)

(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。

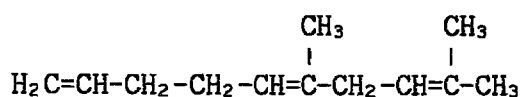
このような前記一般式(II-a)で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして具体的には、以下のような化合物が挙げられる。



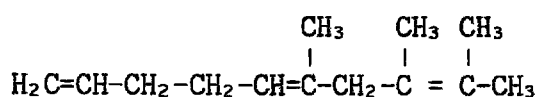
6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン (DMUT)



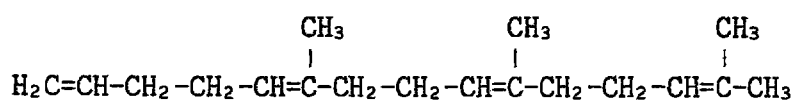
5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン (DMDT)



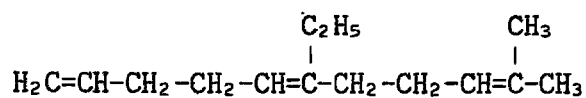
6,9-ジメチル-1,5,8-デカトリエン



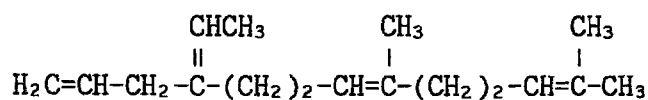
6,8,9-トリメチル-1,5,8-デカトリエン



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

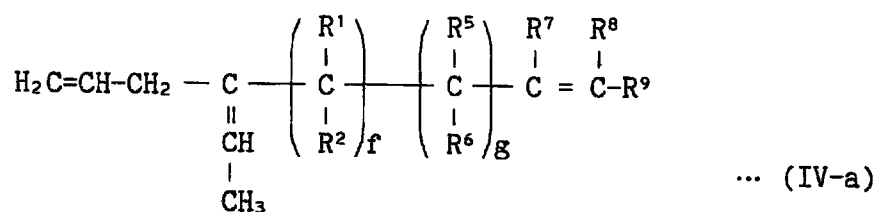


4-エチリデン-8,12-ジメチル-1,7,11-トリデカトリエン (EDT)

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。

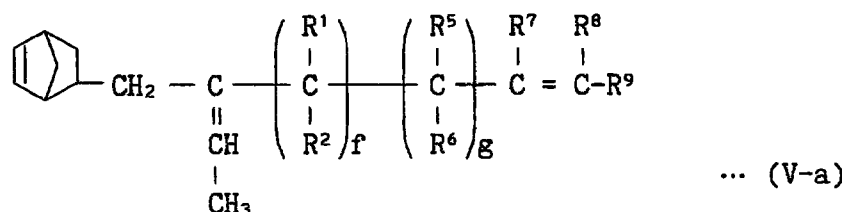
g は、1 ～ 6 の整数であり、好ましくは 1 ～ 3 の整数である。

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 および 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R¹、R²、R⁵およびR⁶が水素原子でありR⁷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。R¹、R²、R⁵およびR⁶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。

R⁸ 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。

R⁹ 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。

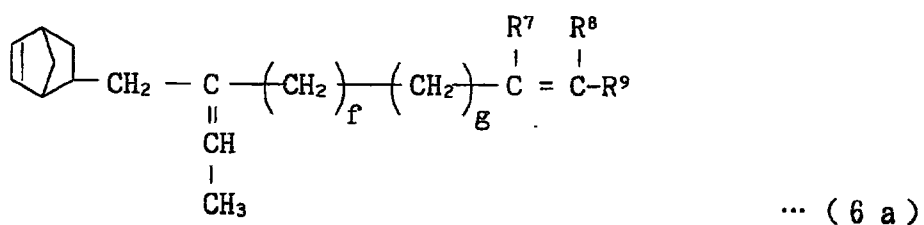
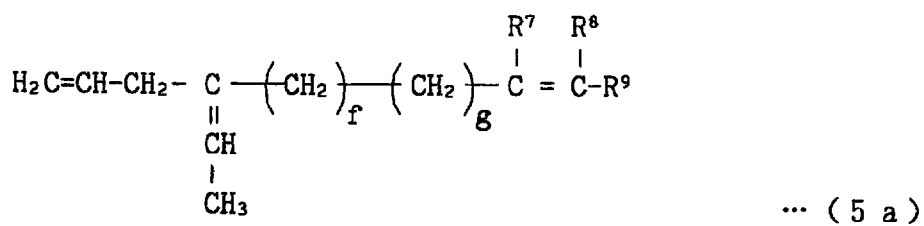
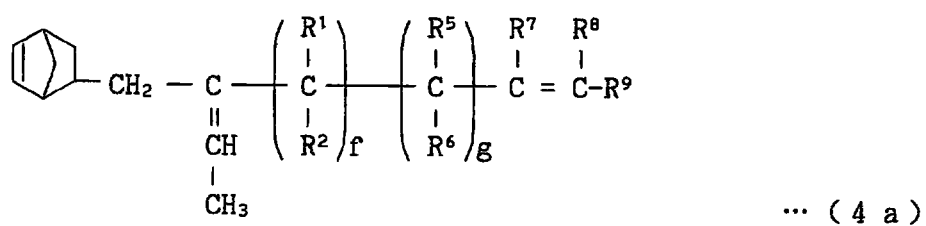
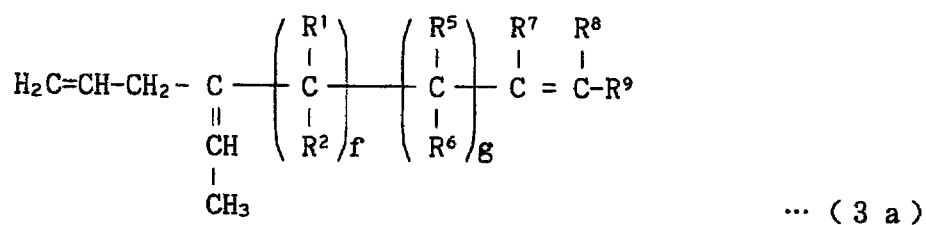
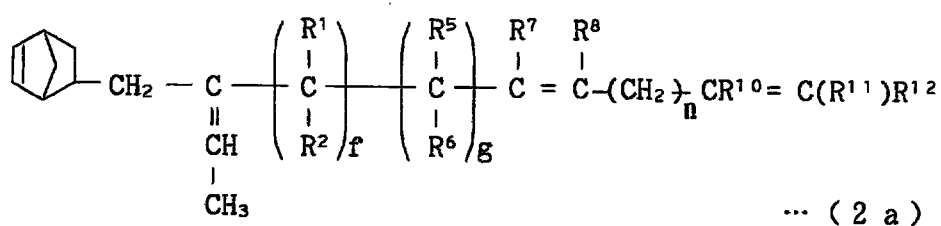
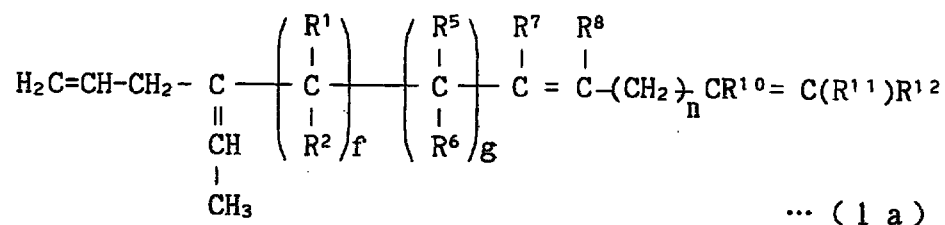


(式中、 f 、 g 、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^9$ は、前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)

(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 (1 a) または (2 a) で表される非共役テトラエンまたは下記一般式 (3 a) または

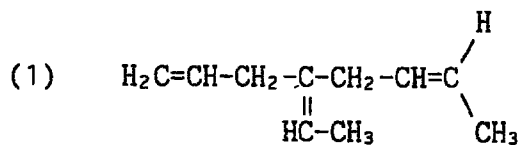
(4 a) で表される非共役トリエンが挙げられる。これらの中では、特に R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 が全て水素原子である非共役トリエンまたはテトラエンが好ましい、 R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 が全て水素原子である場合、重合反応性に優れ、しかも加硫速度および熱安定性に優れた不飽和性オレフィン系共重合体 (A) および (A') が得られる。 R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 が全て水素原子である非共役トリエンの例を下記一般式 (5 a) または (6 a) に示す。



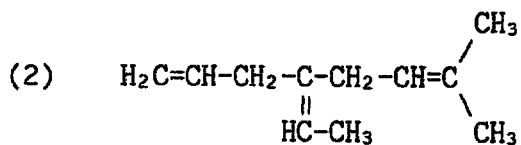
〔一般式(1a)または(2a)中、 f は0～5の整数、 g は1～6の整数、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 および R^7 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、 R^8 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、 n は1～5の整数、 R^{10} および R^{11} は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、 R^{12} は炭素原子数1～5のアルキル基である。一般式(3a)または(4a)中、 f は0～5の整数、 g は1～6の整数、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 および R^7 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、 R^8 は水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)のものと同じである。 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。

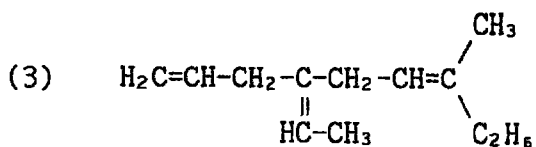
25



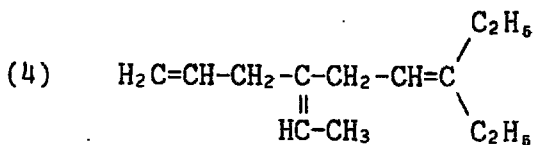
4-エチリデン-1,6-オクタジエン



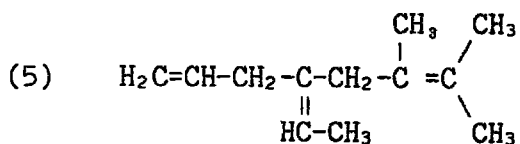
7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン



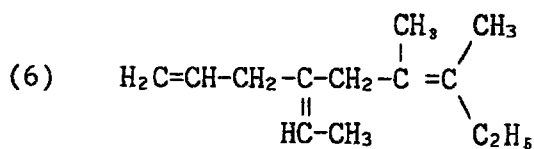
7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン



7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン

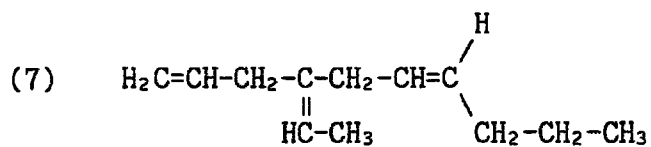


6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン

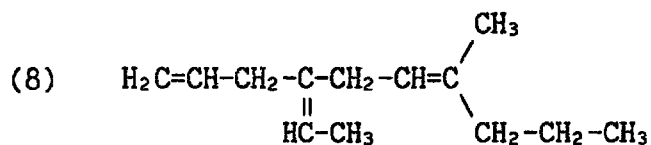


6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン

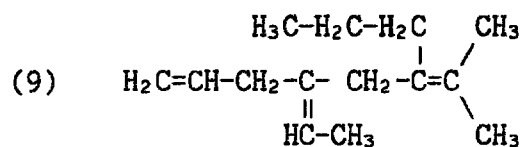
26



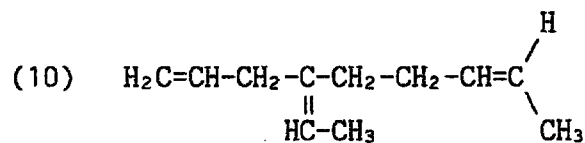
4-エチリデン-1,6-デカジエン



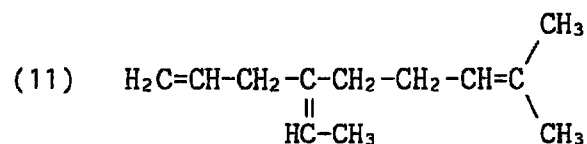
7-メチル-4-エチリデン-1,6-デカジエン



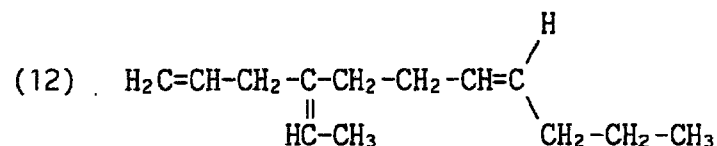
7-メチル-6-プロピル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン



4-エチリデン-1,7-ノナジエン

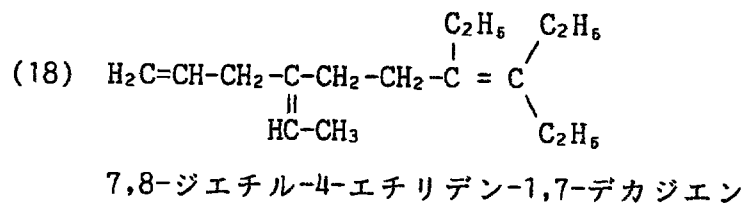
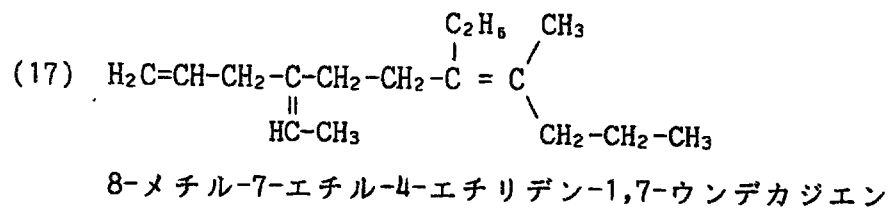
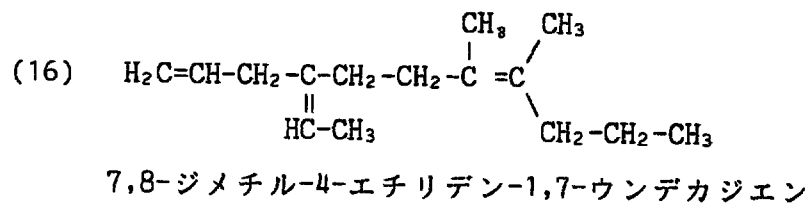
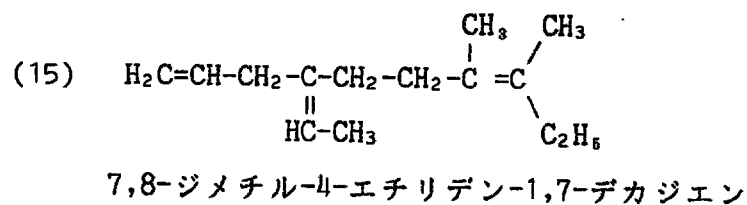
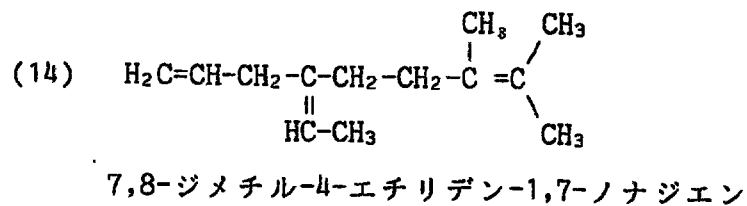
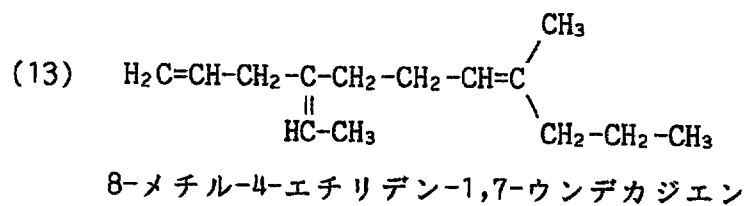


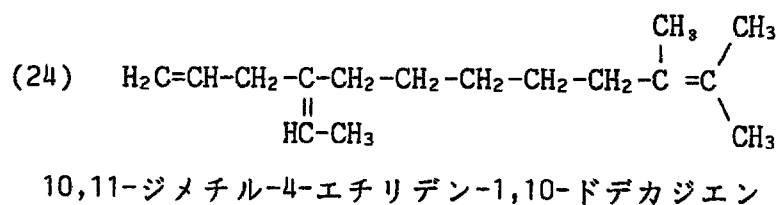
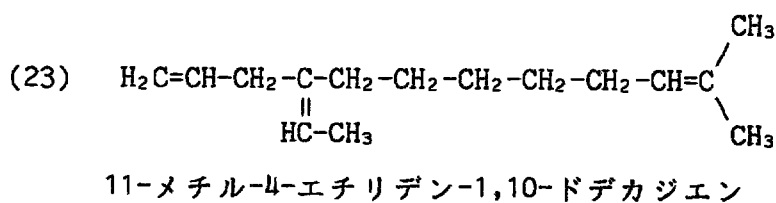
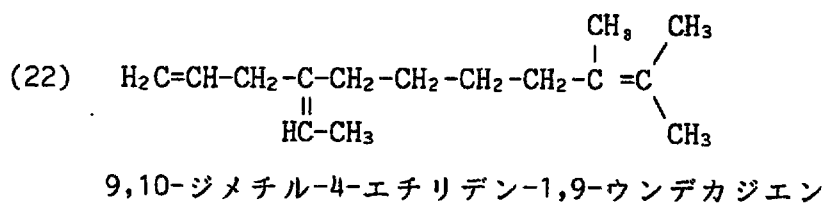
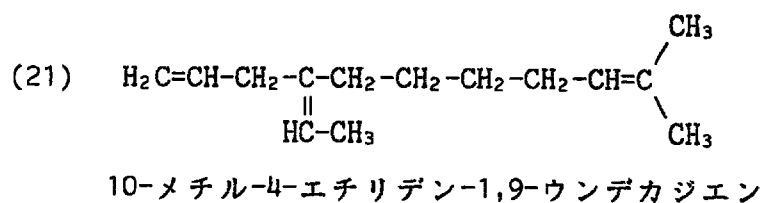
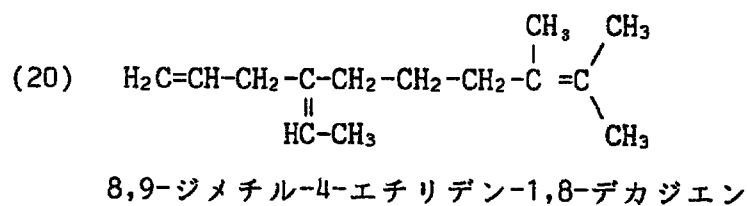
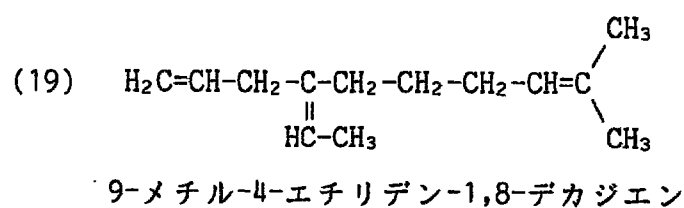
8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン (EMN)



4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン

27





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。

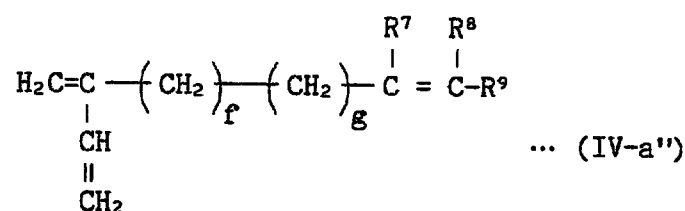
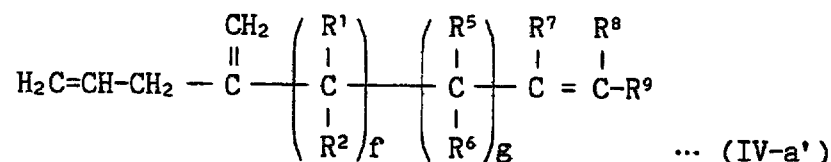
非共役トリエンまたはテトラエンの構造は、質量分析、赤外線吸収スペクトル、プロトンNMRスペクトル等を測定することにより決定することができる。

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、R¹、R² および R⁵ ~ R⁹ 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/cm²、ゲージ圧）、好ましくは0.98～9.8MPa（1～100kgf/cm²、ゲージ圧）、さらに好ましくは0.49～6.9MPa（5～70kgf/cm²、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^{2,5}.1^{7,10}]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 α , ω -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 α -オレフィン》

(iv) 炭素原子数が3以上の α -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 α -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 α -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 α -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もよい。

(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 α -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。この共重合体を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 α -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 α -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 α -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。

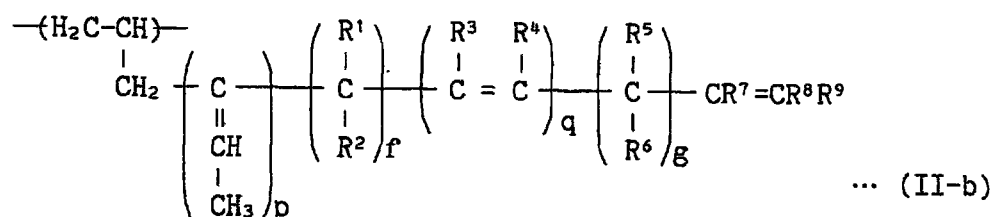
本発明では(A) 不飽和性オレフィン系共重合体は、各構成単位の実モル比、極限粘度 $[\eta]$ およびヨウ素価のうち、少なくとも1つが前記範囲内にあることが好ましく、2つ以上が前記範囲内にあることがより好ましく、特に各構成単位の実モル比、極限粘度 $[\eta]$ およびヨウ素価のすべてが前記範囲内にあることが好ましい。

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 α -オレフィン(iv)から導かれる構成単位との実モル比 $\{(i)/(iv)\}$ 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 α -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実モル比 $\{(i)+(iv)/(ii)\}$ 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 α -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実モ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}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。

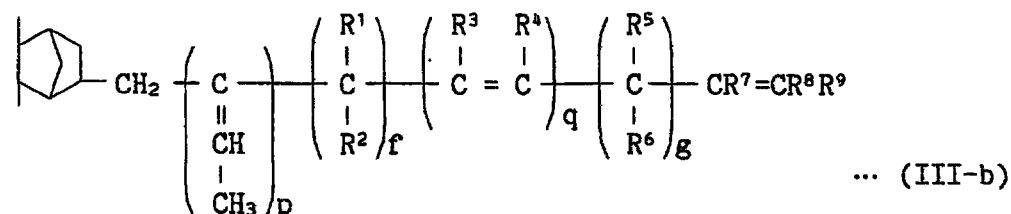
このような不飽和性オレフィン系共重合体(A)および(A')において(iii)非共役ポリエンが前記一般式(II-a)で表される場合には、不飽和性オレフィン系共重合体(A)および(A')中においては該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位は、下記一般式(II-b)で表される構造を有している。



(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。)

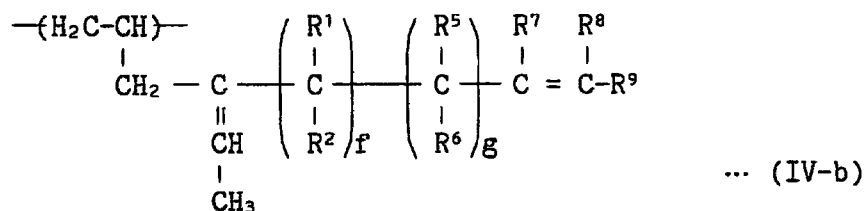
また、(iii)非共役ポリエンが前記一般式(III-a)で表される場合には、不飽和性オレフィン系共重合体(A)および(A')中

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。



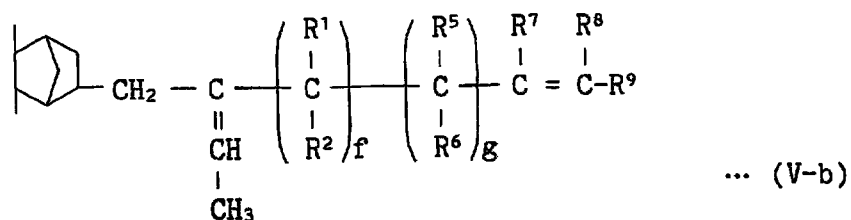
(式中、p、q、f、g、R¹ ~ R⁹ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

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。



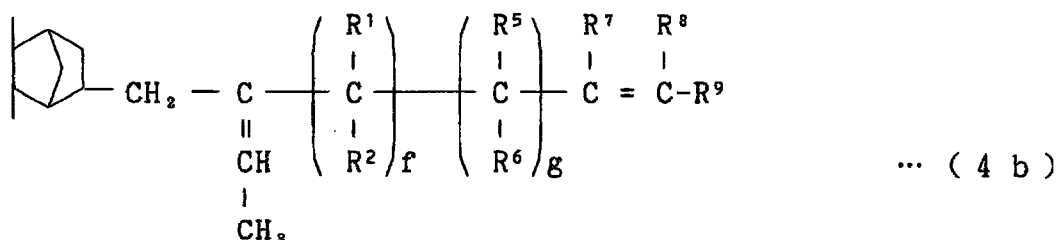
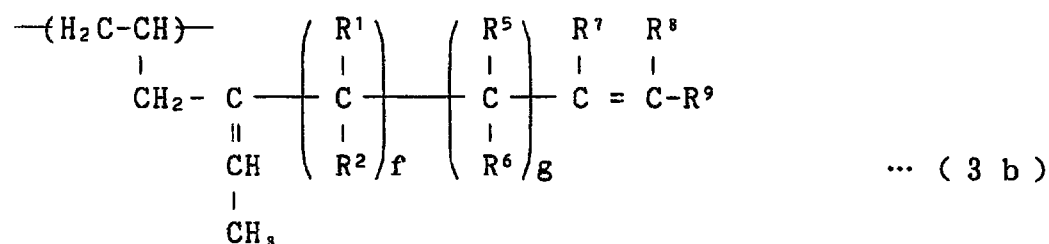
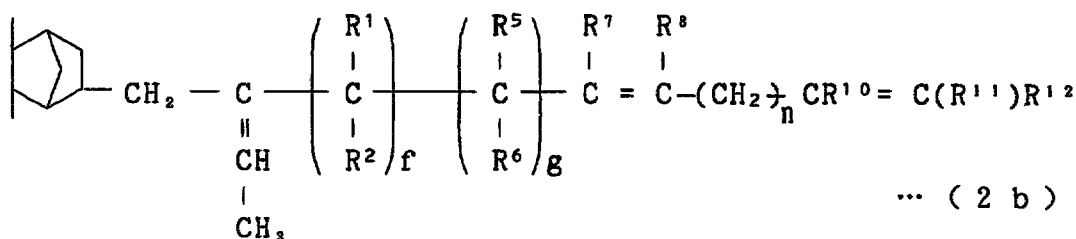
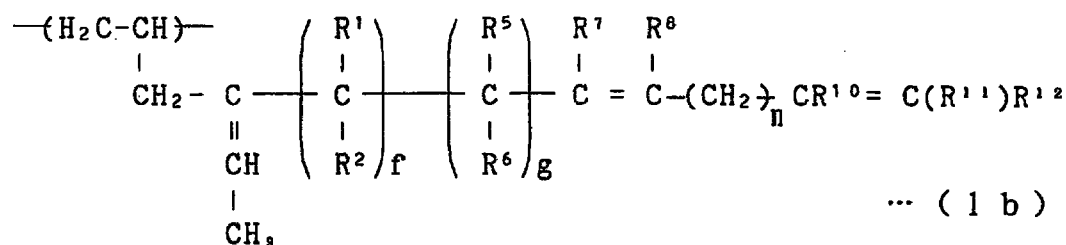
(式中、f、g、R¹、R²、R⁵ ~ R⁹ は前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)

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 、 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。)

また非共役トリエンまたはテトラエンが前記一般式(1a)、(2a)、(3a)または(4a)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(1b)、(2b)、(3b)または(4b)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}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 α -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 (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

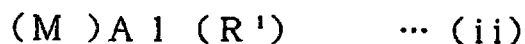
ムなどの他の反応試薬の存在下に接触させてもよい。

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、



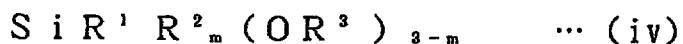
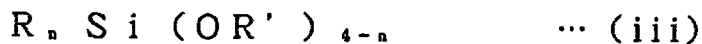
〔式中、 R^1 および R^2 は炭素原子を通常1～15個、好ましくは1～4個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 X はハロゲン原子である。 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも $m + n + p + q = 3$ である。〕

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。



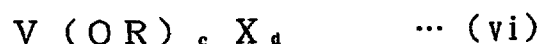
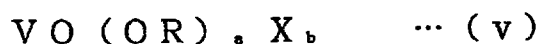
〔一般式(iii)中、 R および R' は炭化水素基、 n は $0 < n < 4$ を満たす数である。一般式(iv)中、 R^1 はシクロペンチル基、またはアルキル基を有するシクロペンチル基、 R^2 はアルキル基、シ

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 α -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 α -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 α -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 α -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 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 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。

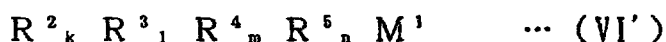
シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子（シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子）L としては、炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基（ $-SO_2R^a$ ）、ハロゲン原子または水素原子（ここで、 R^a はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、またはハロゲン原子もしくはアルキル基で置換されたアリール基である。）などが挙げられる。

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 ($-SO_3R^a$) 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、 $k + l + m + n = 4$ 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、

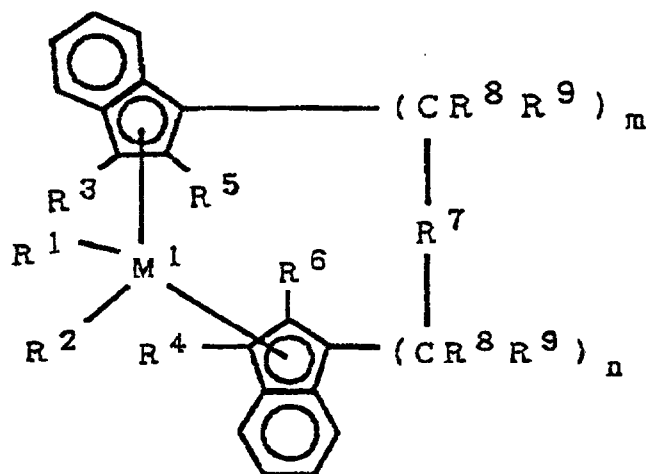
rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(β -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、M¹ 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。

R¹ および R² 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。

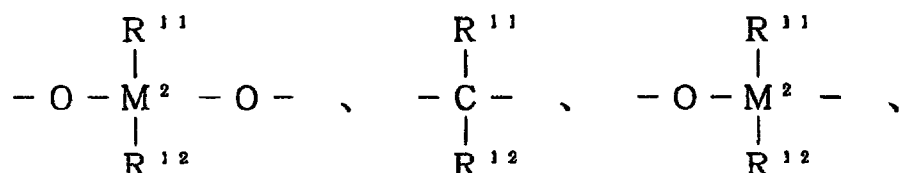
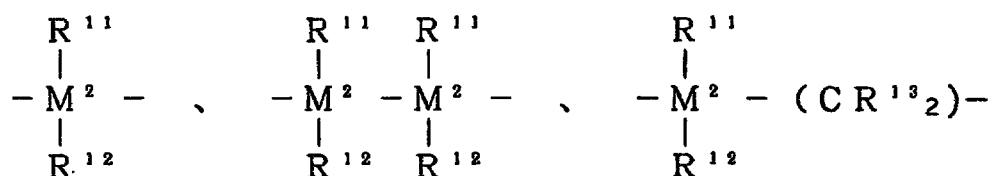
R^3 および R^4 は、互いに同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子好ましくは弗素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルキル基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基、 $-NR^{10}_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR^{10}_3$ 、 $-SiR^{10}_3$ または $-PR^{10}_2$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子、好ましくは塩素原子、または、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルキル基、または炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のア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

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。

R⁷ は、下記：



=B R¹¹、=A 1 R¹¹、-G e-、-S n-、-O-、-S-、=S O、=S O₂、=N R¹¹、=C O、=P R¹¹または=P (O) R¹¹であり、その際R¹¹、R¹²およびR¹³は互いに同じでも異なってもよく、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C F₃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「R¹¹とR¹²」または「R¹¹とR¹³」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。

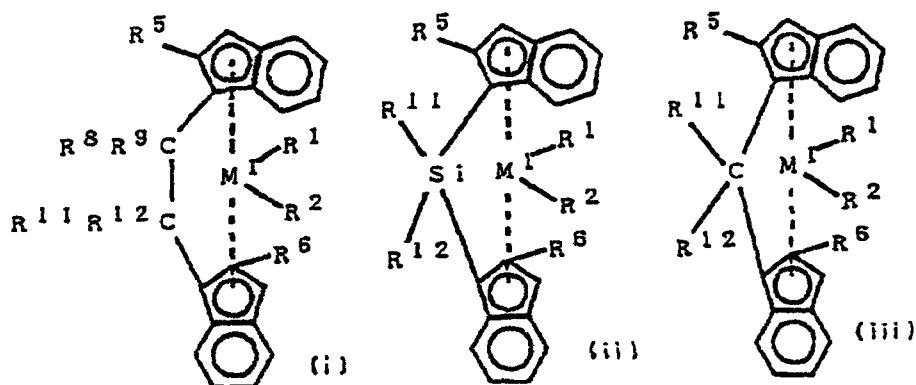
M^2 はケイ素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。

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、

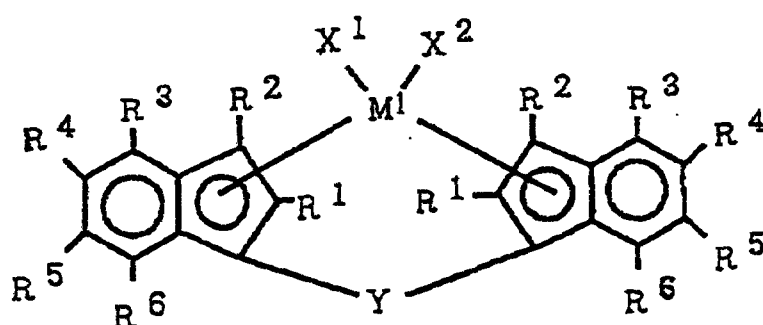
rac-ジフェニル-シリレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

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、M¹ 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。

R¹ および R² 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

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。

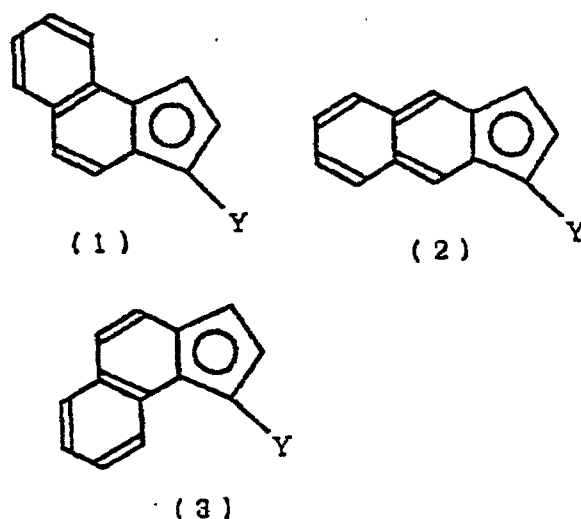
これらのうち R^1 は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が 1～3 の炭化水素基であることが好ましい。また R^2 は水素、炭化水素基が好ましく、特に水素あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数が 1～3 の炭化水素基であることが好ましい。

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、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ホネート、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；

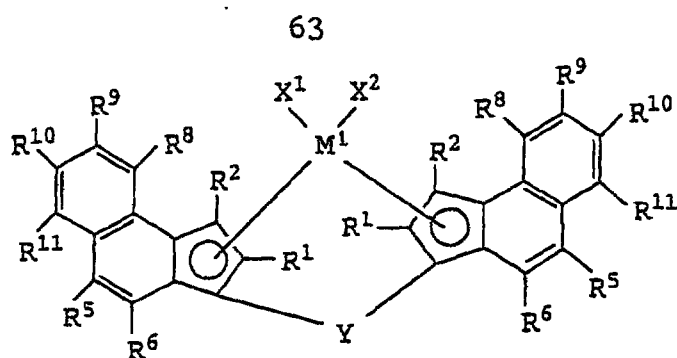
上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

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。

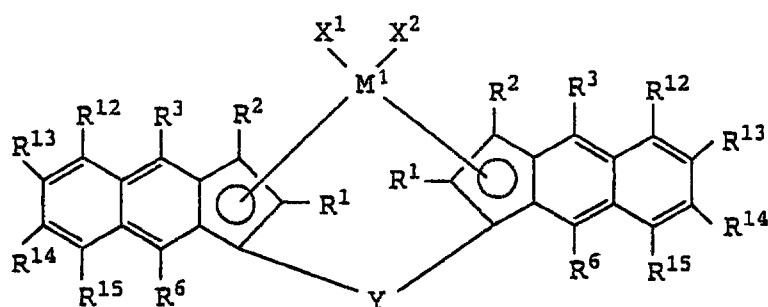


R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	Y	X ¹	X ²	M ¹
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMePh	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(p-tolyl) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(pClPh) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	GeMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SnMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Br	Br	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	OSO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	SO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Ti
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Hf
C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
Ph	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Cl	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Ph	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ ^{*1}	CH ₃	H	H	H	CH ₂ ^{*1}	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	Ph	SiMe ₂	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。

64

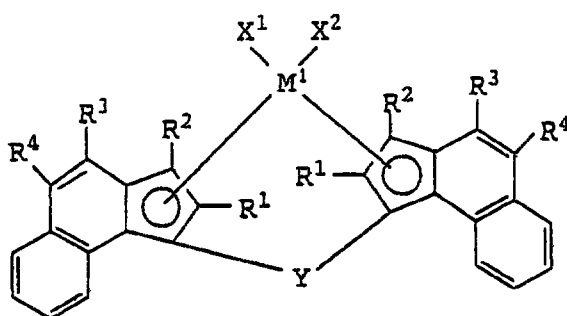


R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	Y	X ¹	X ²	M ¹
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	H	H	CH ₂ ^{*2}	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

* 2 : R³ と R¹²、および R⁶ と R¹⁵ 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



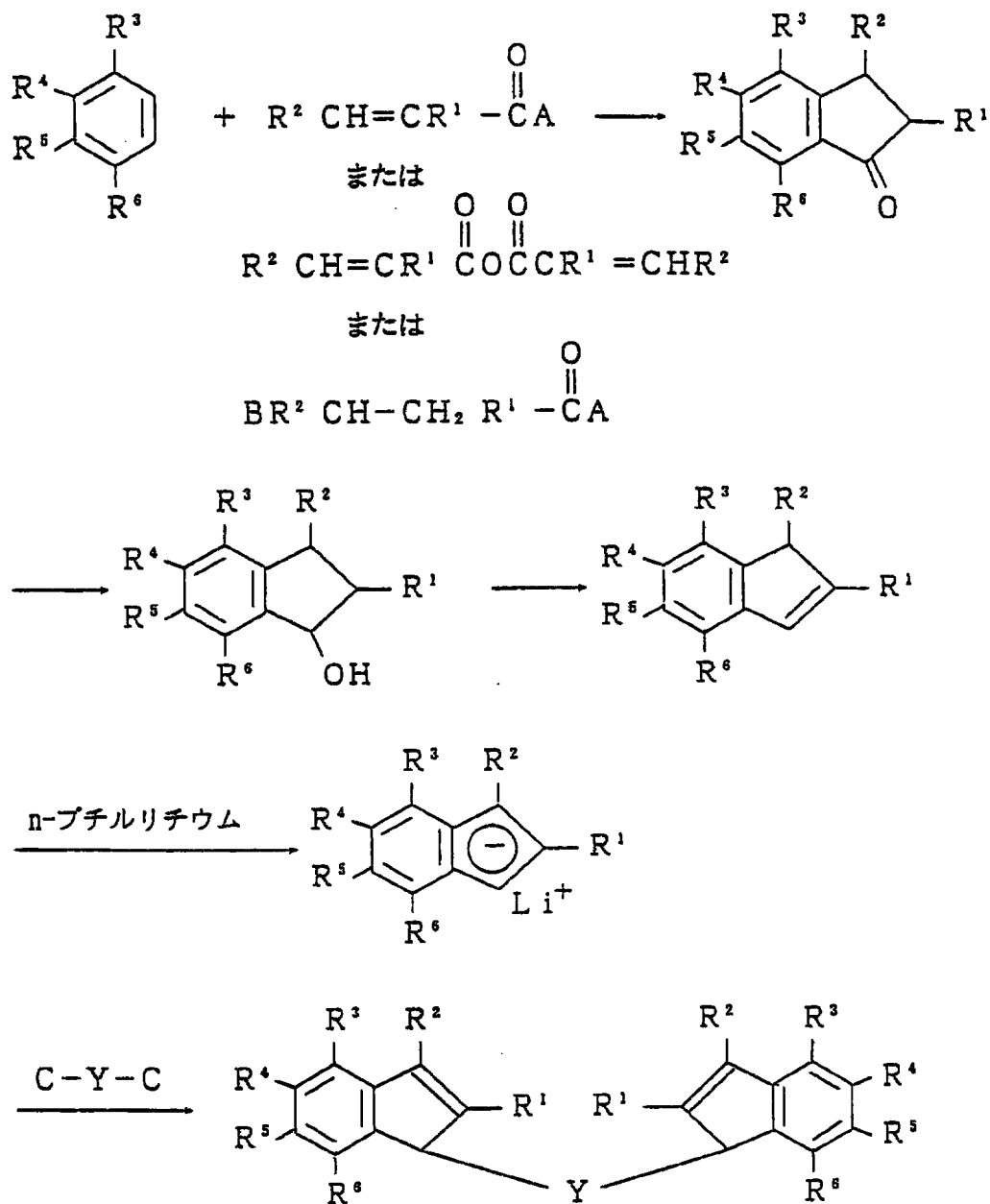
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M ¹
H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

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。

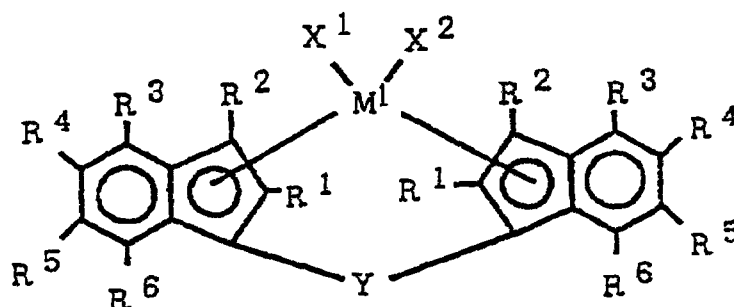
このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば下記の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。



(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)ジルコニウムジプロミド、

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。

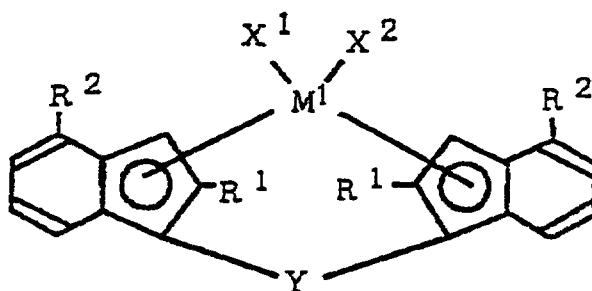
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

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、 α -ナフチル、 β -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-（ α -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-（ β -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)ジルコニウムジブロミド、

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、

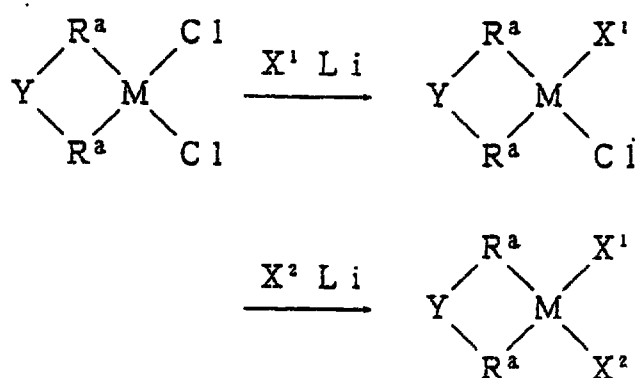
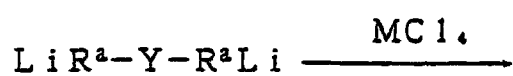
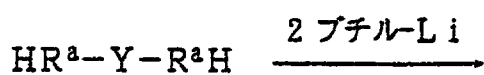
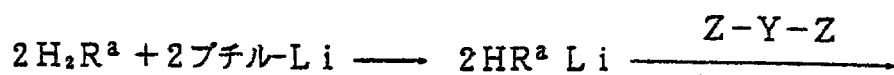
rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムメチルクロリド、

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 SO_2Me 、

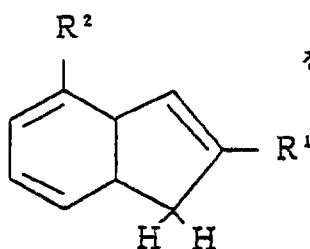
rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムクロリド OSO_2Me など。

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、 σ -トシル基を示し、

H_2R^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。

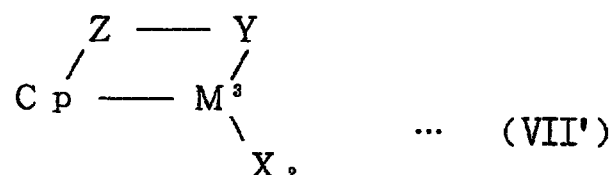


M^3 は、周期表第 4 族またはランタニド系列の金属であり、

L^2 は、非局在化 π 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。

C_p は M^3 に π 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- η^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- η^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。

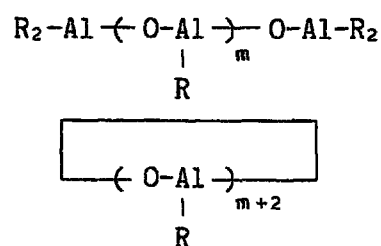
このような粒子状担体としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO などの無機担体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を用いることができる。これらの粒子状担体は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

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つてもよい。

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(R¹))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(R²))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、R¹およびR²はRと同様の炭化水素基であり、R¹およびR²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、BR₃(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、たとえばトルフルオロボロン、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、トリアル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にもできる。

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-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（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） α -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、 α -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、 α -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-オレフィンと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/cm²、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて4.9MPa(50kgf/cm²、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) 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 $-50 \sim +100^{\circ}\text{C}$ 、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 MPa (50 kgf/cm^2 、ゲージ圧) 以下、好ましくは 0 を超えて 2.0 MPa (20 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) 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 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、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 kg/cm^2 、好ましくは 0 を超えて 50 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) α -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) α -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、グリーンブック (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 [ML₁₊₄ (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 [ML₁₊₄ (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 [ML₁₊₄ (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化物も使用することができ、有機過酸化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-(ベ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、 α , α -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 사용할ことができる。

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イド、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

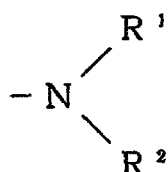
本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、上記のような（A'）不飽和性オレフィン系共重合体と（B）ジエン系ゴムとを含有してなるが、該不飽和性オレフィン系共重合体（A'）は、不飽和性オレフィン系共重合体（A'）に極性モノマーをグラフト重合させることにより、変性して用いることもできる。グラフト変性された不飽和性オレフィン系共重合体（A'）（以下、グラフト変性不飽和性オレフィン系共重合体（A'）という場合がある）は、ラジカル開始剤の存在下あるいは不存在下に、不飽和性オレフィン系共重合体（A'）と、極性モノマーとを反応させることにより得ることができる。

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릴エーテル、ア릴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、 R^1 は水素原子、メチル基またはエチル基、 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TM）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、バ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、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、通常のゴ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、微粉ケイ酸等のゴム補強剤；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') およびジエン系ゴム (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、上記のような末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_A) 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 (kg/cm^2) と動的損失弾性率 (kg/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/cm² に

なるように導入した。次いで攪拌しながら系内を40℃に昇温しエチレンを8 kg/cm²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 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- η^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 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 kg/cm²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、5 ml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℃、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、14 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℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.2 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 ml、スチレン40 ml、EMND4.5 mlを仕込んだ。さらにプロピレンを3.0 kg/cm²になるように導入した。次いで攪拌しながら

系内を 40 °C に昇温しエチレンを 10 kg/cm² になるように導入した。

その後、重合中系内の圧力を 10 kg/cm² 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 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 °C、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 3.3 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 ml、スチレン 35 ml、EMND 8 ml を仕込んだ。さらに 1-ブテンを 1.7 kg/cm² になるように導入した。次いで攪拌しながら系内を 40 °C に昇温しエチレンを 10 kg/cm² になるように導入した。

その後、重合中系内の圧力を 10 kg/cm² 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 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/cm²になるように導入した。

その後、重合中系内の圧力を 10 kg/cm²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- η^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（RSS1号（マレーシア産））、亜鉛華、ステアリン酸、N-339カーボンブラック（旭#75TM（旭カーボン社製））、ナフテン系オイル（サンセン4240TM（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-NATM（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

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共重合体系	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	—
系ジゴエムン	N R	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 _B (MPa)	16	19	20	20	14	12
	E _B (%)	500	600	640	580	480	500
	H _s (JIS A)	56	58	57	56	54	55
	伸長率40%(回)	>10 ⁵	>10 ⁶	>10 ⁵	>10 ⁵	>10 ⁵	45000
	伸長率80%(回)	35000	42000	66000	51000	34000	9400
	伸長率150%(回)	12000	18000	35000	28000	11000	4100
	tan δ (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- η^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〔 η 〕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						
エチン/スチン (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/100gdl)	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℃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℃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℃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
EPDM *2	—	—	—	—	—
ポリエステル (B)					
NR *3	70	70	70	70	70
SBR *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 _B (MPa)	237	228	192	188	175
ランボーン摩耗	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
ポリ系ゴム (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 _g (MPa)	252	246	235	220	181	181
ランボル摩耗	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 ~ 1 1 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 1 5 0 2（商標）
- *5 N 3 3 9、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

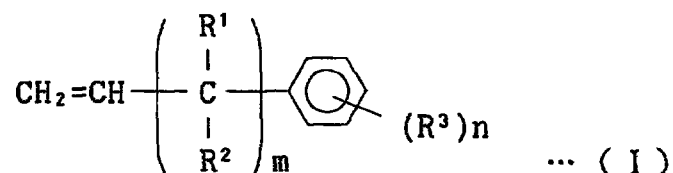
(iv) 炭素原子数が3以上の α -オレフィンと

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 α -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 α -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、 R^1 および 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、 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.

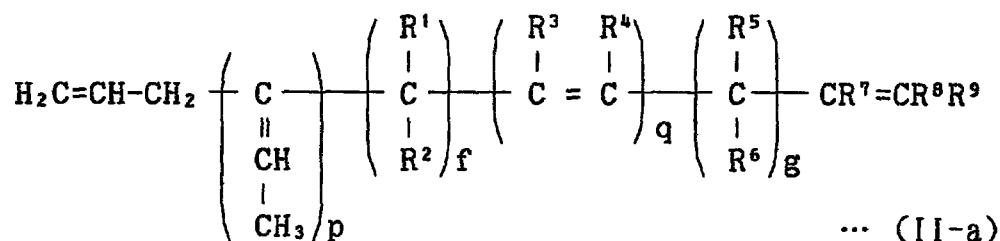
前記不飽和性オレフィン系共重合体 (A) およびジエン系ゴム (B) の合計量 100 重量部に対して、不飽和性オレフィン系共重合体 (A) の含有量が 20～80 重量部であり、ジエン系ゴム (B) の含有量が 20～80 重量部である請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれかに記載のタイヤサイドウォール用ゴム組成物。

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

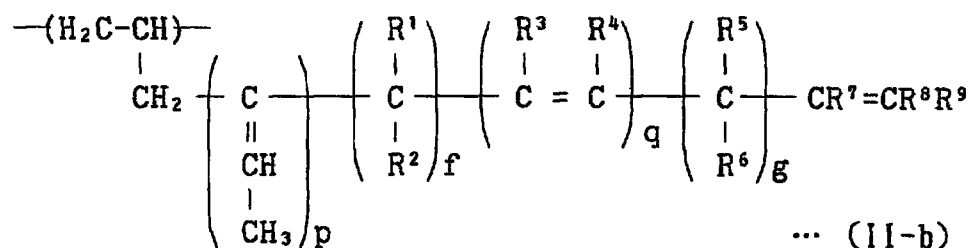


非共役ポリエンから導かれる構成単位が下記一般式 (III-b) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の非共役トリエンまたはテトラエンである請求の範囲第 1 項ないし第 4 項のいずれかに記載のタイヤサイドウォール用ゴム組成物；

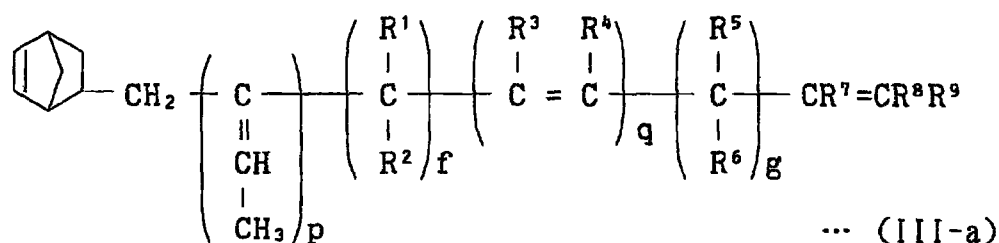


(式中、 p および q は、互いに同一でも異なっていてもよく、0 または 1 であり (但し、 p と q は同時に 0 ではない)、 f は 0 ～ 5 の整数であり (但し、 p と q が共に 1 の場合は 0 ではない)、 g は 1 ～ 6 の整数であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R^8 は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R^9 は水素原子、炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基または $-(\text{CH}_2)_n-\text{CR}^{10}=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$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

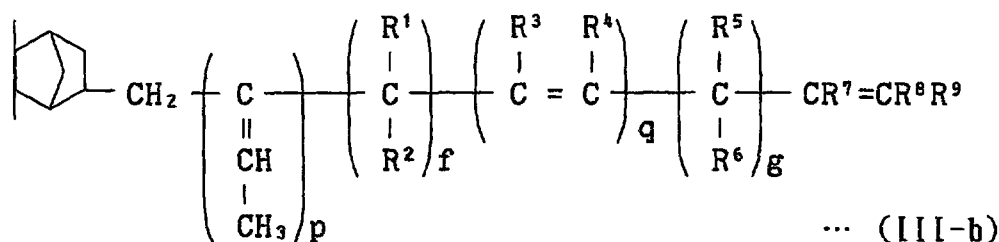




(式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)



(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。)



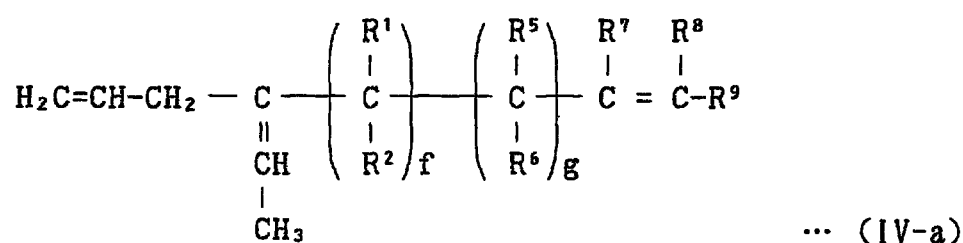
(式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

6.

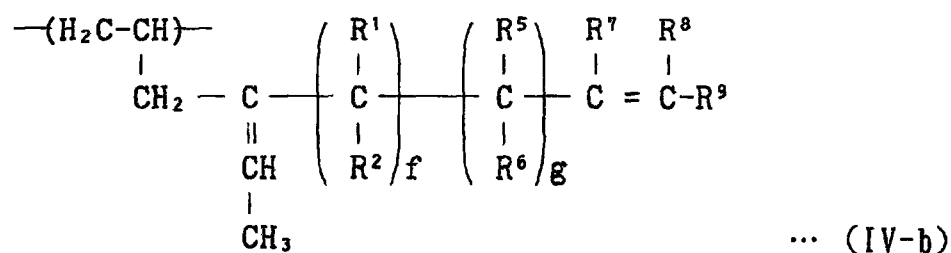
前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、下記一般式 (IV-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテ



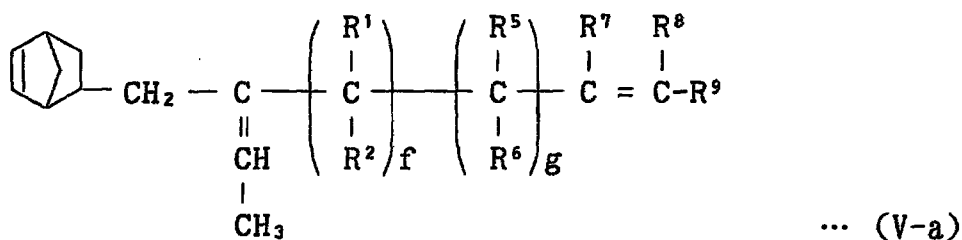
トラエンから導かれる構成単位が下記一般式 (IV-b) で表される化合物であり、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、下記一般式 (V-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位が下記一般式 (V-b) で表される化合物である請求の範囲第5項に記載のタイヤサイドウォール用ゴム組成物；



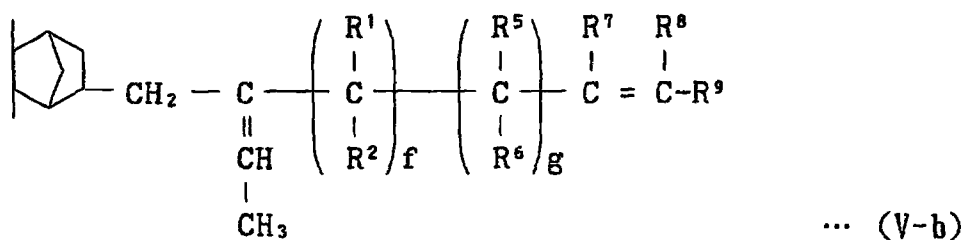
(式中、 f は 0 ～ 5 の整数であり、 g は 1 ～ 6 の整数であり、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R^8 は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R^9 は水素原子、炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基または $-(\text{CH}_2)_n-\text{CR}^{10}=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$ で表される基 (ここで、 n は 1 ～ 5 の整数であり、 R^{10} および R^{11} は、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

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 α -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 α -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 α -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°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。



TIRE RUBBER COMPOSITION

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

5 The present invention relates to a rubber composition for a tire, and more particularly, a rubber composition suitable for a tire side wall and a rubber composition suitable for a tire tread.

10 Description of the Related Art

It is said that the role of a side wall part of a pneumatic tire is protection of a carcass part and relaxation of stress or strain of a tire tread part during driving using the tire, and especially, the role of a side wall part of a radial tire is more important than that of a bias tire. As properties required for the side wall part for the protection of a carcass part, weather resistance, scratch resistance during driving on a bad road and adhesion to a carcass part are listed. As a property of the side wall required for the relaxation of stress and strain of a tread part, bending resistance is mentioned. Namely, the pneumatic tire is required to have various properties as described above since it is used under various circumstances and conditions. Of the above-

20

25 described properties, the scratch resistance, bending resistance and weather resistance are highly required in particular, since maintenance of a road has improved and

tire life has been further elongated with spreading of a radial tire.

On the other hand, there are problems described below from the view point of appearance. Namely, since a diene rubber used in a tire side wall has insufficient weather resistance, an amine-based antioxidant, paraffin wax and the like have been added. However, a diene rubber compounded with an amine-based antioxidant or paraffin wax has problems that the amine-based antioxidant or paraffin wax bleeds out of the surface with a lapse of time and the surface discolours to red to lower commercial value, and the amine-based antioxidant or paraffin wax is diffused during driving, and ozone crack is formed on the surface of a tire, and the like. For a formulation with which an antioxidant and the like are not compounded, there is known application of EPT having high ozone resistance. However, a tire side wall comprising this EPT and a diene rubber has to further be improved in strength properties.

To solve the above-described problems, a rubber composition comprising natural rubber and EPDM using peroxide vulcanization has also been developed. However, such a peroxide vulcanization provides poor crack growth resistance required as property of a tire side wall, and provides not excellent bending resistance, and therefore, it should be further improved.

Therefore, there is required a rubber material for a tire side wall, which is excellent in strength property and bending resistance and provides low fuel consumption.

Further, styrene/butadiene copolymer rubber is conventionally used as rubber for tire tread of an automobile (rubber for a tire tread part). However, a tire tread comprising as a rubber component solely

5 styrene/butadiene copolymer rubber has problems that rolling resistance is high and abrasion resistance is poor since impact resilience at from 50 to 70°C is low, though braking ability on wet road surface (wet skid) is relatively excellent.

10 Therefore, as a rubber material for a tire tread of an automobile, a blend of styrene/butadiene copolymer rubber with natural rubber is generally used. However, there is desired a tire having excellent balance from viewpoint of safety, namely having high braking ability even on wet road
15 surface, in addition to lower fuel consumption and abrasion resistance accompanying recent energy conservation, and the conventional blend of styrene/butadiene copolymer rubber with natural rubber can not satisfy these abilities.

As a rubber composition which can improve abrasion
20 resistance of a tire and braking ability of an automobile in wet condition and can lower rolling resistance, raw material rubber for a tire tread, comprising a blend of polybutadiene and halogen-containing polyisobutylene/isoprene rubber is described in Japanese
25 Patent Laid-Open Application (JP-A) No. 56-93738. However, even when the above-described blend is used, abrasion resistance, braking ability and rolling resistance are not satisfactory.

Therefore, a rubber material for a tire tread is required, which has excellent abrasion resistance equivalent to or more than that of natural rubber and is excellent in strength property, further, has more excellent braking property than that of natural rubber, and has low rolling resistance and can improve fuel consumption.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

The rubber composition for a tire side wall of the present invention comprises

(A) an unsaturated olefin copolymer prepared from

- (i) ethylene,
- (ii) an aromatic vinyl compound,
- (iii) a non-conjugated polyene, and optionally
- (iv) an α -olefin having 3 or more carbon atoms,

in which the molar ratio [(i)/(iv)] of constituent units derived from ethylene (i) to constituent units derived from the α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) is in the range of from 100/0 to 40/60, the molar ratio

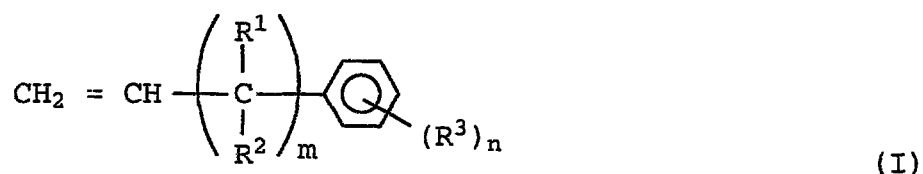
[((i)+(iv))/(ii)] of the sum of constituent units derived from ethylene (i) and constituent units derived from the α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) to constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is in the range of from 98/2 to 60/40, the intrinsic viscosity

$[\eta]$ measured in decalin at 135°C is in the range of from 1.0 to 6.0 dl/g, and the iodine number is in the range of from 10 to 50; and

(B) a diene rubber.

In the present invention, the above-described (ii) aromatic vinyl compound is preferably an aromatic vinyl compound represented by the following general formula (I).

5



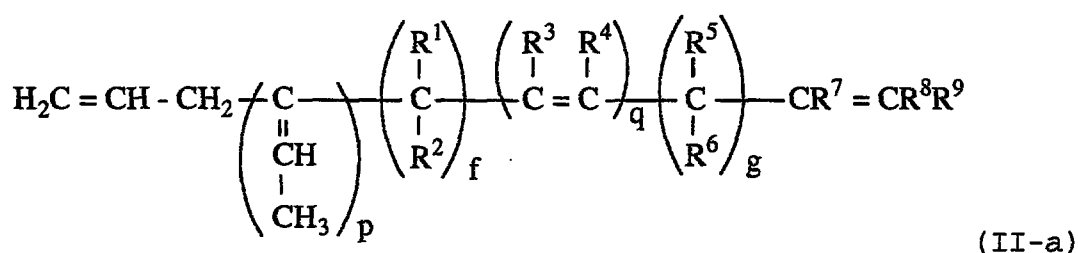
wherein R^1 and R^2 may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 8 carbon atoms;

10 R^3 is an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, alkoxy group, carboxyl group, acyloxy group, acyloxy-substituted alkyl group, hydroxyl group or halogen atom; m is an integer of from 0 to 5; and n is an integer of from 0 to 2.

The rubber composition for a tire side wall of the
15 present invention may further comprise (C) carbon black and/or (D) a vulcanizing agent in addition to the above-described unsaturated olefin copolymer (A) and the diene rubber (B).

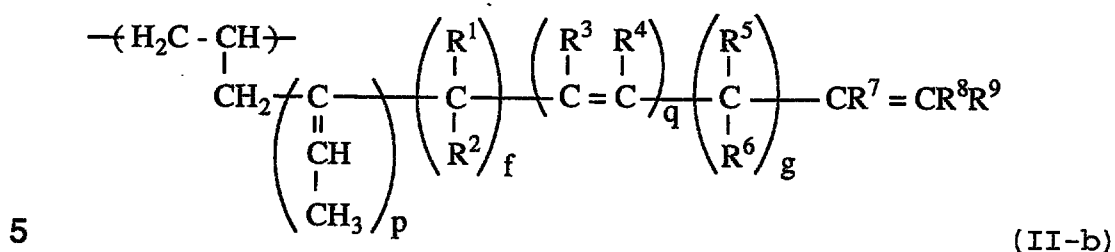
In the rubber composition for a tire side wall of the
20 present invention, it is preferable that the content of the unsaturated olefin copolymer (A) is from 20 to 80 parts by weight and the content of the diene rubber (B) is from 20 to 80 parts by weight based on 100 parts by weight of the total amount of the above-described unsaturated olefin
25 copolymer (A) and the diene rubber (B).

In the present invention, as the above-described non-conjugated polyene (iii), there can be mentioned at least one non-conjugated triene or tetraene selected from compounds represented by the following general formula (II-a) wherein constituent units derived from said non-conjugated polyene are represented by the following general formula (II-b) and compounds represented by the following general formula (III-a) wherein constituent units derived from said non-conjugated polyene are represented by the following general formula (III-b).

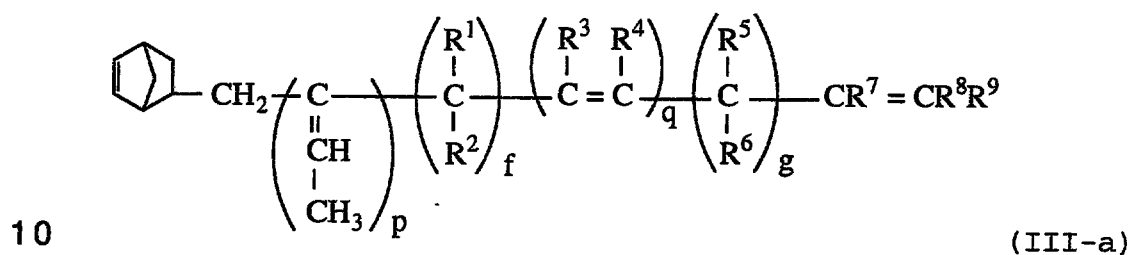


wherein p and q may be the same as or different from each other, and are each 0 or 1, with the proviso that each of p and q is not 0 at the same time; f is an integer of 0 to 5, with the proviso that f is not 0 when p and q are each 1; g is an integer of 1 to 6; R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; R⁸ is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; and R⁹ is a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms or a group represented by -(CH₂)_n-CR¹⁰=CR¹¹R¹² (n is an integer of 1 to 5, R¹⁰ and R¹¹ may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon

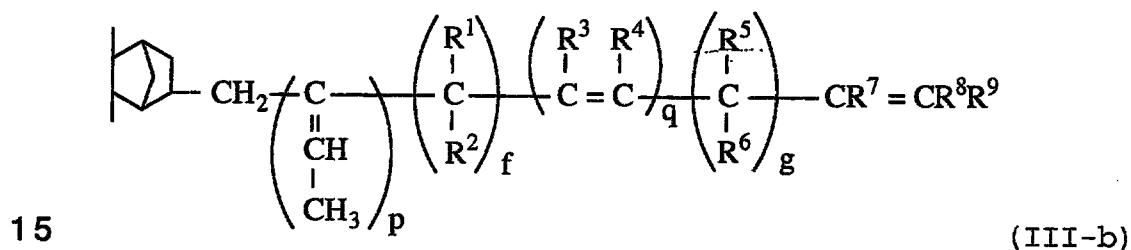
atoms, and R^{12} is an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms), with the proviso that when p and q are each 1, R^9 is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms.



wherein p , q , f , g , and R^1 to R^9 have the same meanings as in the formula (II-a).

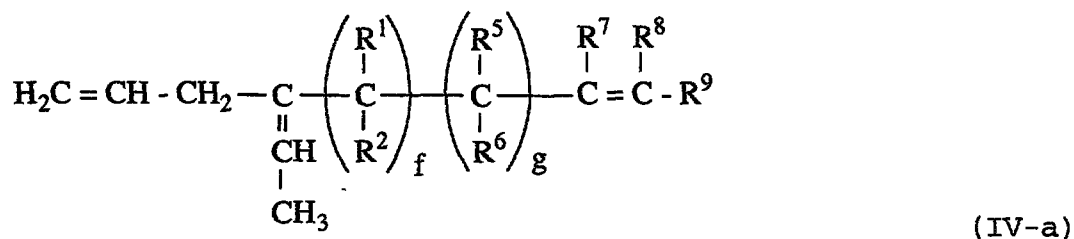


wherein p , q , f , g , and R^1 to R^9 have the same meanings as in the formula (II-a).

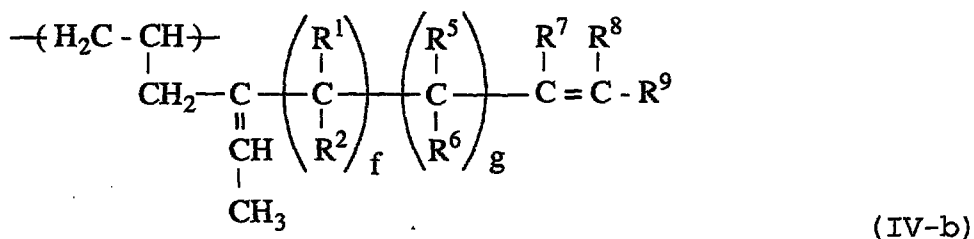


wherein p , q , f , g , and R^1 to R^9 have the same meanings as in the formula (II-a).

The non-conjugated triene or tetraene represented by the general formula (II-a) is preferably a compound represented by the following general formula (IV-a) wherein constituent units derived from said non-conjugated triene or tetraene are represented by the following general formula (IV-b), and the non-conjugated triene or tetraene represented by the general formula (III-a) is preferably a compound represented by the following general formula (V-a) wherein constituent units derived from said non-conjugated triene or tetraene are represented by the following general formula (V-b).

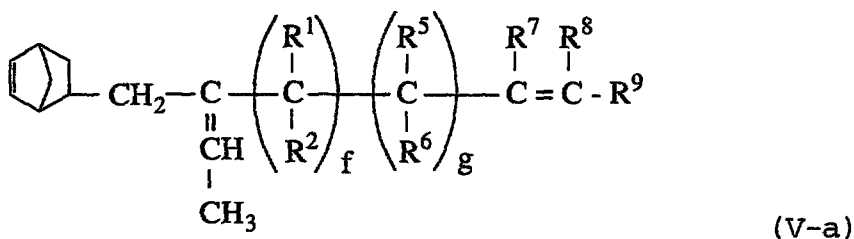


wherein f is an integer of 0 to 5; g is an integer of 1 to 6; R^1 , R^2 , R^5 , R^6 and R^7 may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; R^8 is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; and R^9 is a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms or a group represented by $-(\text{CH}_2)_n-\text{CR}^{10}=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$ (n is an integer of 1 to 5, R^{10} and R^{11} may be the same as or different from each other and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, and R^{12} is an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms).



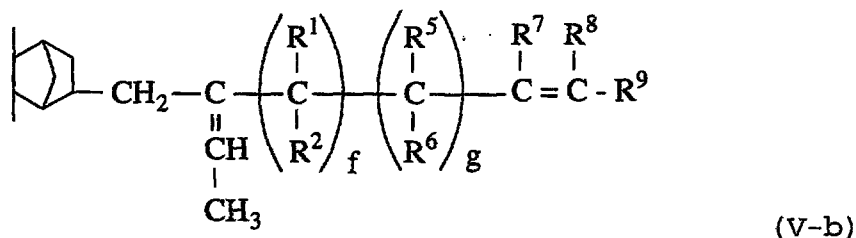
wherein f, g, R¹, R², and R⁵ to R⁹ have the same meanings as in the formula (IV-a).

5



wherein f, g, R¹, R², and R⁵ to R⁹ have the same meanings as in the formula (IV-a).

10



wherein f, g, R¹, R², and R⁵ to R⁹ have the same meanings as in the formula (IV-a).

15

In the present invention, the above-described non-conjugated polyene (iii) is preferably at least one non-conjugated triene or tetraene selected from compounds represented by the general formula (II-a) wherein constituent units derived from said non-conjugated polyene

are represented by the general formula (II-b), and particularly, is preferably at least one non-conjugated triene or tetraene selected from compounds represented by the general formula (IV-a) wherein constituent units
5 derived from said non-conjugated polyene are represented by the general formula (IV-b).

In the present invention, the above-described diene rubber (B) is preferably at least one rubber selected from the group consisting of natural rubber, isoprene rubber,
10 styrene-butadiene rubber and butadiene rubber.

The rubber composition for a tire side wall of the present invention is formed into given shapes, then subjected to vulcanization to obtain a tire side wall.

Examples of the rubber composition for a tire tread of
15 the present invention include the following compositions:

(1) A rubber composition for a tire tread wall comprising

(A') an unsaturated olefin copolymer prepared from

- 20 (i) ethylene,
(ii) an aromatic vinyl compound,
(iii) a non-conjugated polyene, and optionally
(iv) an α -olefin having 3 or more carbon atoms,

in which the molar ratio [(i)/(iv)] of constituent units derived from ethylene (i) to constituent units derived from
25 the α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) is in the range of from 100/0 to 40/60, and the molar ratio [(i)+(iv))/(ii)] of the sum of constituent units derived from ethylene (i) and constituent units derived from the α -

olefin having 3 or more carbon atoms (iv) to constituent units derived from aromatic vinyl compound (ii) is in the range of from 99/1 to 85/15, and

(B) a diene rubber,

5 wherein the weight ratio [(A')/(B)] of the unsaturated olefin copolymer (A') to the diene rubber (B) is from 1/99 to 50/50.

(2) The rubber composition for a tire tread according to the above-described (1), wherein the intrinsic viscosity
10 $[\eta]$ of the unsaturated olefin copolymer (A') measured in decalin at 135°C is from 1 to 10 dl/g.

(3) The rubber composition for a tire tread according to the above-described (1) or (2), wherein the iodine number of the unsaturated olefin copolymer (A') is from 1
15 to 50.

(4) The rubber composition for a tire tread according to any of the above-described (1) to (3), wherein the non-conjugated polyene (iii) constituting the unsaturated olefin copolymer (A') is a triene or tetraene of a
20 hydrocarbon.

(5) The rubber composition for a tire tread according to any of the above-described (1) to (3), wherein the non-conjugated polyene (iii) constituting the unsaturated olefin copolymer (A') is a non-conjugated triene or
25 tetraene represented by the above-described general formula (II-a) or (III-a).

(6) The rubber composition for a tire tread according to any of the above-described (1) to (3), wherein the non-

conjugated polyene (iii) constituting the unsaturated olefin copolymer (A') is a non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (IV-a) or (V-a).

5 (7) The rubber composition for a tire tread according to any of the above-described (4) to (6), wherein the above-described non-conjugated triene or tetraene is a non-conjugated triene or tetraene having a total of 9 or more hydrogen atoms directly bonded to all the carbon atoms
10 adjacent to all the carbon-carbon double bonds in one molecule.

(8) The rubber composition for a tire tread according to any of the above-described (1) to (7), wherein the diene rubber (B) is natural rubber, isoprene rubber,
15 styrene/butadiene copolymer rubber, butadiene rubber or a mixture thereof.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The rubber composition for a tire side wall of the
20 present invention comprises (A) a specific unsaturated olefin copolymer and (B) diene rubber, and optionally (C) carbon black and/or (D) a vulcanizing agent.

The rubber composition for a tire tread of the present invention contains (A') a specific unsaturated olefin
25 copolymer and (B) diene rubber.

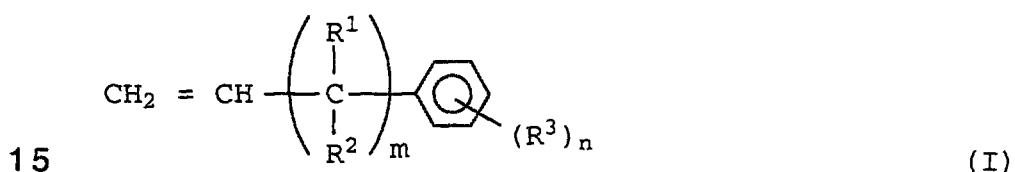
First, respective components used in the rubber composition for a tire side wall and the rubber composition for a tire tread of the present invention are explained.

(A) unsaturated olefin copolymer and(A') unsaturated olefin copolymer

The (A) unsaturated olefin copolymer and (A') unsaturated olefin copolymer are each a random copolymer of
 5 (i) ethylene, (ii) an aromatic vinyl compound and (iii) a non-conjugated polyene, or a random copolymer of (i) ethylene, (ii) an aromatic vinyl compound, (iii) a non-conjugated polyene and (iv) an α -olefin having 3 or more carbon atoms.

10 (ii) Aromatic vinyl compound

As the aromatic vinyl compound (ii), a compound represented by the following general formula (I) is specifically used.



wherein R^1 and R^2 may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, preferably a hydrogen atom or an alkyl group having
 20 1 to 3 carbon atoms;

R^3 is an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, alkoxy group, carboxyl group, acyloxy group, acyloxy-substituted alkyl group, hydroxyl group or halogen atom,

m is an integer of from 0 to 5, preferably from 0 to
 25 3; and

n is an integer of from 0 to 2, preferably 0 or 1.

Examples of the aromatic vinyl compounds as described above include styrene; mono- or polyalkylstyrenes such as methylstyrene, dimethylstyrene, ethylstyrene and the like; functional group-containing styrene derivatives such as methoxystyrene, ethoxystyrene, vinylbenzoic acid, methyl vinylbenzoate, vinylbenzyl acetate, hydroxystyrene, chlorostyrene, divinylbenzene and the like; and phenyl-substituted alkenes such as allyl benzene, 4-phenylbutene-1, 3-phenylbutene-1, 4-(4-methylphenyl)butene-1, 4-(3-methylphenyl)butene-1, 4-(2-methylphenyl)butene-1, 4-(4-ethylphenyl)butene-1, 4-(4-butylphenyl)butene-1, 5-phenylpentene-1, 4-phenylpentene-1, 3-phenylpentene-1, 5-(4-methylphenyl)pentene-1, 4-(2-methylphenyl)pentene-1, 3-(4-methylphenyl)pentene-1, 6-phenylhexene-1, 5-phenylhexene-1, 4-phenylhexene-1, 3-phenylhexene-1, 6-(4-methylphenyl)hexene-1, 5-(2-methylphenyl)hexene-1, 4-(4-methylphenyl)hexene-1, 3-(2-methylphenyl)hexene-1, 7-phenylheptene-1, 6-phenylheptene-1, 5-phenylheptene-1, 4-phenylheptene-1, 8-phenyloctene-1, 7-phenyloctene-1, 6-phenyloctene-1, 5-phenyloctene-1, 4-phenyloctene-1, 3-phenyloctene-1, 10-phenyldecene-1 and the like. Of these aromatic vinyl compounds, styrene, allylbenzene, 4-phenylbutene-1 are preferable, and particularly, styrene is preferably used. The aromatic vinyl compounds can be used alone or in combination of two or more kinds.

(iii) Non-conjugated polyene

Examples of the non-conjugated polyene (iii) include diene compounds such as dicyclopentadiene, 1,4-hexadiene,

cyclooctadiene, methylenenorbornene, ethylidenenorbornene, vinylnorbornene, 7-methyl-1,6-octadiene and the like, non-conjugated trienes or tetraenes having one vinyl group in one molecule, and non-conjugated trienes or tetraenes having one 5-norbornene-2-yl group in one molecule. The total carbon atom number of this non-conjugated triene or tetraene (when two or more non-conjugated trienes or tetraenes are present, average carbon atom number) is not specifically limited, and it is desirable that the number is preferably from 9 to 30, more preferably from 10 to 25, and particularly preferably from 10 to 22. A non-conjugated triene or tetraene of which carbon atom number is in such a range is advantageous since handling thereof such as purification and the like is easy. In this specification the term "triene" indicates a hydrocarbon compound having 3 carbon-carbon double bonds ($C=C$) in one molecule, and the term "tetraene" indicates a hydrocarbon compound having 4 carbon-carbon double bonds ($C=C$) in one molecule. This carbon-carbon double bond include a carbon-carbon double bond of a vinyl group and a carbon-carbon double bond of a 5-norbornene-2-yl group. When the non-conjugated triene or tetraene as described above is used, there is obtained a rubber composition for a tire tread more excellent in abrasion resistance, braking property, rolling resistance and strength.

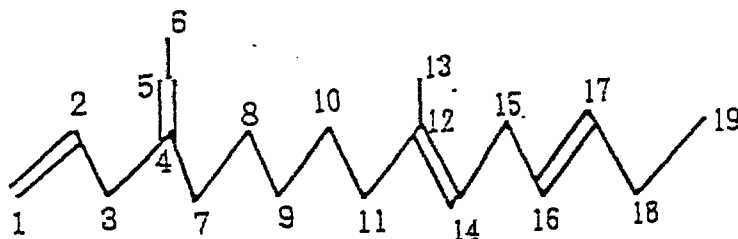
The non-conjugated triene or tetraene contains 3 (in the case of triene) or 4 (in the case of tetraene) carbon-carbon double bonds ($C=C$) including a vinyl group or 5-

norbornene-2-yl group. The total number of hydrogen atoms directly bonded to the carbon atoms adjacent to all the carbon-carbon double bonds contained in one molecule of this non-conjugated triene or tetraene is not specifically limited, and it is desirable that the number is preferably from 9 to 33, more preferably from 12 to 33, and particularly preferably from 14 to 33. It is preferable that the total number of hydrogen atoms is in this range, since a copolymer having high cross-linking reaction rate is obtained. Further, when the total number of hydrogen atoms is in this range, a rubber composition for a tire side wall or a rubber composition for a tire tread excellent in strength property is obtained. When the non-conjugated triene or tetraene used is a mixture of two or more, this hydrogen atom number is represented by an average value of these hydrogen atom numbers.

The counting method of "the number of hydrogen atoms" as described above is explained specifically. In the following compound, there are four carbon-carbon double bonds in total, namely a 1-2 carbon bond (vinyl group), 4-5 carbon bond, 12-14 carbon bond and 16-17 carbon bond. The carbon atoms adjacent to these carbon-carbon double bonds are number 3, 6, 7, 11, 13, 15 and 18 carbons (excluding Nos. 8, 9, 10 and 19 carbons). Therefore, the sum of hydrogen atoms bonded to all the carbon atoms adjacent to all the carbon-carbon double bonds is 16 since there are two hydrogen atoms on No. 3 carbon atom, three on No. 6,

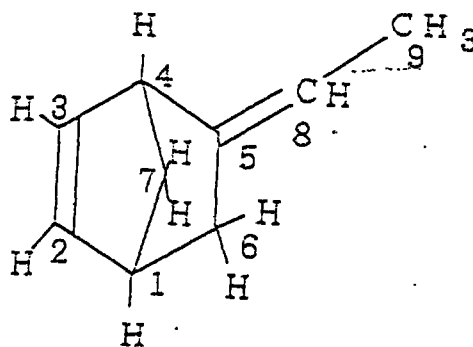
two on No. 7, two on No. 11, three on No. 13, two on No. 15, and two on No. 18.

5



A compound represented by the following formula (5-ethylidene-2-norbornene) has two carbon-carbon double bonds, namely, a 2-3 carbon bond and a 5-8 carbon bond. The carbon atoms adjacent to these carbon-carbon double bonds are Nos. 1, 4, 6 and 9 carbon atoms (excluding No. 7 carbon atom). Therefore, the sum of hydrogen atoms bonded to all the carbon atoms adjacent to all the carbon-carbon double bonds is 7 since there are one hydrogen atom on No. 1 carbon atom, one on No. 4, two on No. 6, and three on No. 9.

20

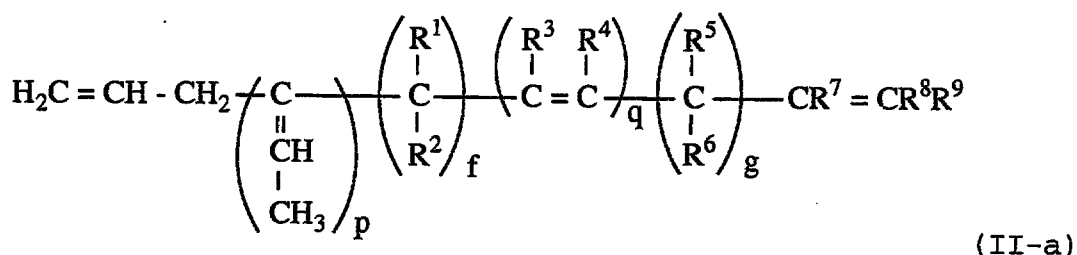


25

In the present invention, of the non-conjugated trienes or tetraenes, a non-conjugated triene or tetraene

in which one linear hydrocarbon group and two hydrogen atoms are bonded to a carbon atom adjacent to a vinyl group or 5-norbornene-2-yl group is preferred. Namely, a non-conjugated triene or tetraene in which a vinyl group or 5-norbornene-2-yl group are bonded to a methylene group (-CH₂-) is preferred.

Of these non-conjugated trienes or tetraenes, compounds represented by the following general formulae (II-a) or (III-a) are preferred.



In the above formula, p and q may be the same or different, and are each 0 or 1, with the proviso that each of p and q is not 0 at the same time.

f is an integer of 0 to 5, preferably 0 or an integer of 1 or 2, with the proviso that f is not 0 when p and q are each 1.

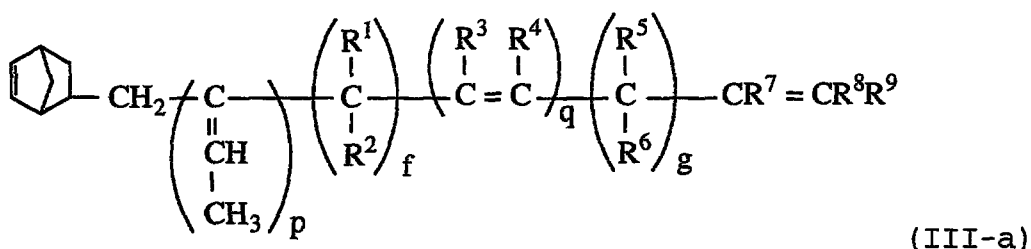
g is an integer of 1 to 6, preferably an integer of 1 to 3.

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ may be the same as or different from each other, and they are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, preferably they are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms, and more preferably R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶

are each a hydrogen atom and R^7 is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms.

R^8 is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, preferably a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms, more preferably an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms.

R^9 is a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms or a group represented by $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$ (n is an integer of 1 to 5, R^{10} and R^{11} may be the same as or different from each other and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, and R^{12} is an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms), preferably a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms or a group represented by $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$ (n is an integer of 1 to 3, R^{10} and R^{11} may be the same as or different from each other and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms, and R^{12} is an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms), with the proviso that when p and q are each 1, R^9 is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms.

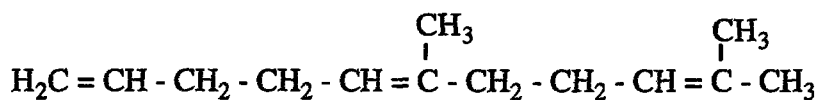


wherein p , q , f , g , and R^1 to R^9 have the same meanings as in the above formula (II-a).

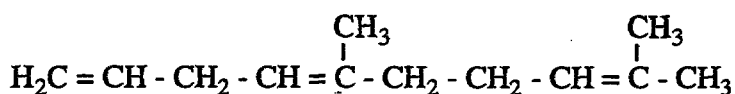
When the non-conjugated polyene (iii) is a non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (II-a) or (III-a), the composition has higher vulcanization rate, and a tire side wall and tire tread obtained from the composition has excellent strength property.

Specific examples of the non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (II-a) include the following compounds.

10

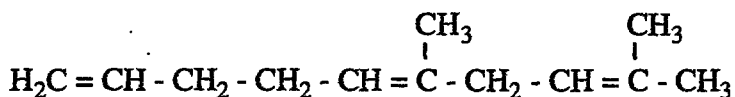


6,10-dimethyl-1,5,9-undecatriene (DMUT)



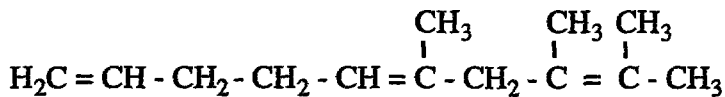
15

5,9-dimethyl-1,4,8-decatriene (DMDT)

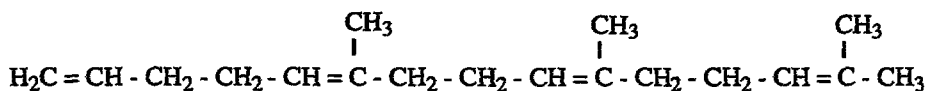


6,9-dimethyl-1,5,8-decatriene

20

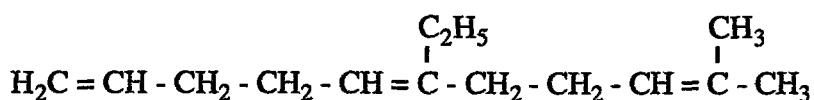


6,8,9-trimethyl-1,5,8-decatriene

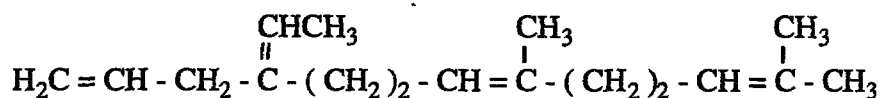


6,10,14-trimethyl-1,5,9,13-pentadecatetraene

25



6-ethyl-10-methyl-1,5,9-undecatriene



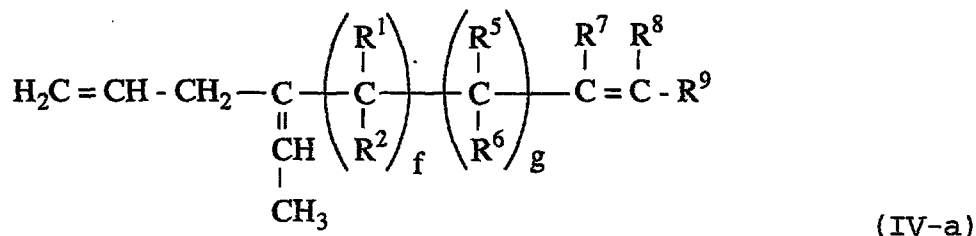
5 4-ethylidene-8,12-dimethyl-1,7,11-tridecatriene (EDT)

Specific examples of the non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (III-a) include compounds in which a vinyl group of the
 10 compounds exemplified as the non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (II-a) is substituted by a 5-norbornene-2-yl group.

Of the non-conjugated trienes or tetraenes represented by the above-described general formula (II-a), non-
 15 conjugated trienes or tetraenes represented by the following general formula (IV-a) are preferred. These non-conjugated trienes or tetraenes are compounds corresponding to the non-conjugated trienes or tetraenes represented by the above-described general formula (II-a), wherein p is 1,
 20 and q is 0.

Of the non-conjugated trienes or tetraenes represented by the above-described general formula (III-a), non-
 conjugated trienes or tetraenes represented by the following general formula (V-a) are preferred. These non-
 25 conjugated trienes or tetraenes are compounds corresponding to the non-conjugated trienes or tetraenes represented by

the above-described general formula (III-a), wherein p is 1, and q is 0.



5

In the above formula, f is an integer of 0 to 5, preferably 0 or an integer of 1 or 2.

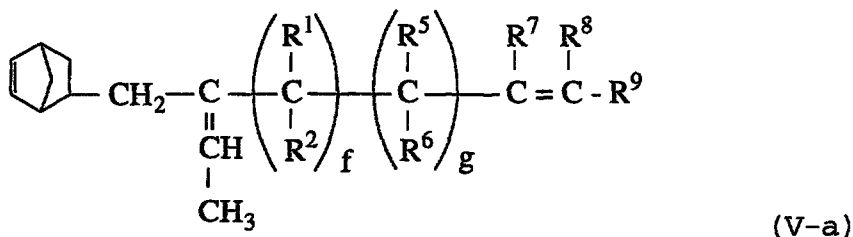
g is an integer of 1 to 6, preferably an integer of 1 to 3.

10 R^1 , R^2 , R^5 , R^6 and R^7 may be the same or different, and they are each the same as in the formula (II-a), preferably they are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms, and more preferably R^1 , R^2 , R^5 and R^6 are each a hydrogen atom and R^7 is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms.

15

R^8 is the same as in the formula (II-a), preferably a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms, more preferably an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms.

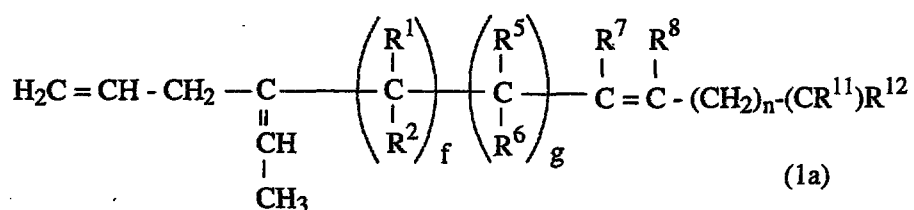
20 R^9 is the same as in the formula (II-a), preferably a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms.

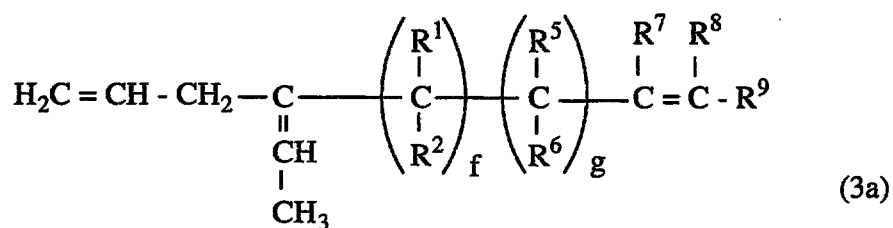
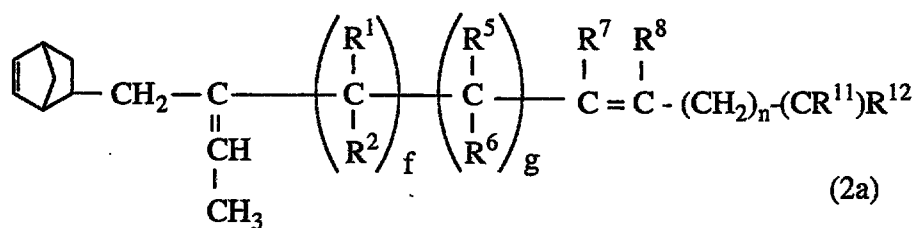


In the above formula, f, g, R¹, R², and R⁵ to R⁹ have the same meanings as in the formula (IV-a).

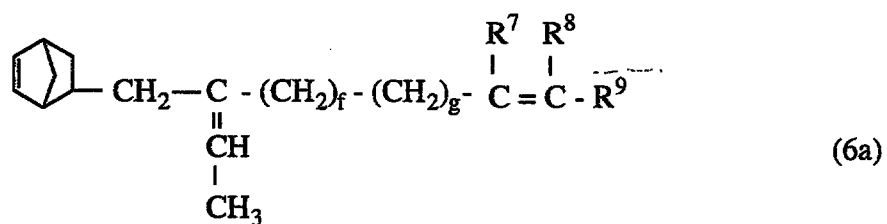
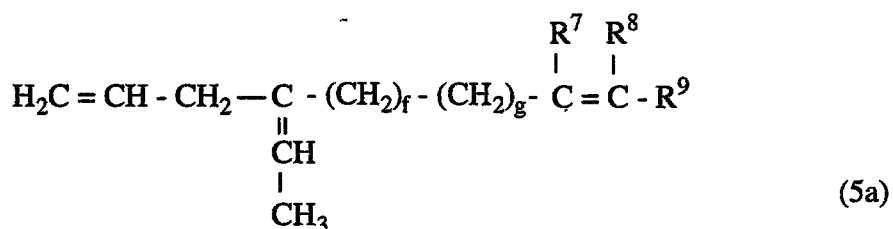
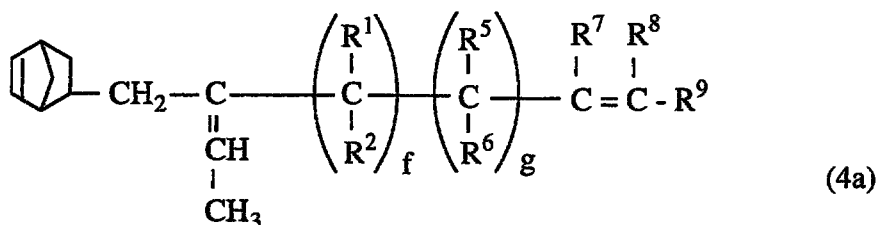
When the non-conjugated polyene (iii) is a non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (IV-a) or (V-a), the composition has higher vulcanization rate, and a tire side wall and tire tread obtained from the composition has excellent strength property.

Specific examples of the non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (IV-a) or (V-a) include non-conjugated trienes represented by the following general formula (1a) or (2a) or non-conjugated trienes represented by the following general formula (3a) or (4a). Of these compounds, non-conjugated trienes or tetraenes, wherein R¹, R², R⁵ and R⁶ all are a hydrogen atom, are preferred. When R¹, R², R⁵ and R⁶ all are a hydrogen atom, there are obtained unsaturated olefin compounds (A) and (A') excellent in polymerization reactivity and further excellent in vulcanization rate and thermal stability. Examples of non-conjugated trienes, wherein R¹, R², R⁵ and R⁶ all are a hydrogen atom, are represented by the following general formula (5a) or (6a).





5



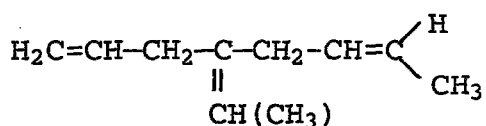
10

In the general formula (1a) or (2a), f is an integer of from 0 to 5, g is an integer from 1 to 6, R^1 , R^2 , R^5 , R^6 and R^7 are each a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, R^8 is an alkyl group having 1 to 5

carbon atoms, n is an integer of from 1 to 5, R^{10} and R^{11} are each a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, R^{12} is an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms. In the general formula (3a) or (4a), f is an integer of from 0 to 5, g is an integer of from 1 to 6, R^1 , R^2 , R^5 , R^6 and R^7 are each a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, R^8 is an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, and R^9 is an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms. In the general formula (5a) or (6a), f , g , R^7 and R^8 are as defined in the general formula (3a) or (4a). Preferable definitions of R^7 and R^8 are the same as in the general formula (IV-a) or (V-a). R^9 is a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, preferably having 1 to 3 carbon atoms.

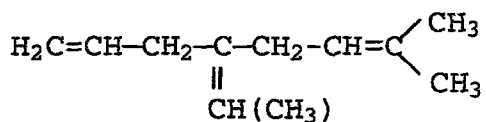
Specific examples of the non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (IV-a) include the following compounds. Of these compounds, compounds (5), (6), (9), (11), (14), (19) and (20) are preferred.

(1)



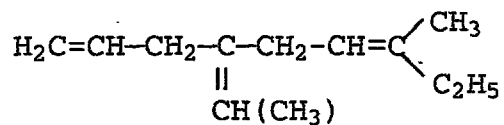
4-ethylidene-1,6-octadiene

(2)



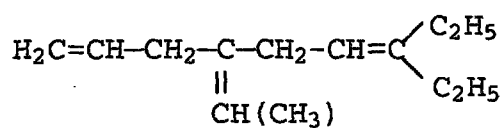
7-methyl-4-ethylidene-1,6-octadiene

(3)



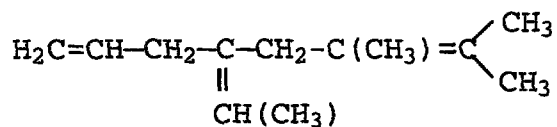
7-methyl-4-ethylidene-1,6-nonadiene

5 (4)



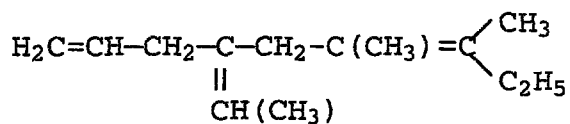
7-ethyl-4-ethylidene-1,6-nonadiene

(5)



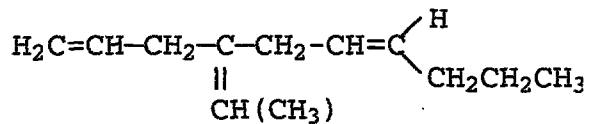
10 6,7-dimethyl-4-ethylidene-1,6-octadiene

(6)



6,7-dimethyl-4-ethylidene-1,6-nonadiene

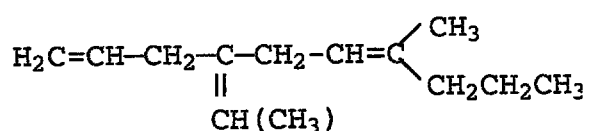
(7)



15

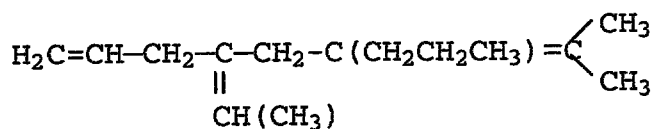
4-ethylidene-1,6-decadiene

(8)



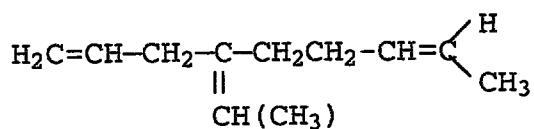
7-methyl-4-ethylidene-1,6-decadiene

(9)



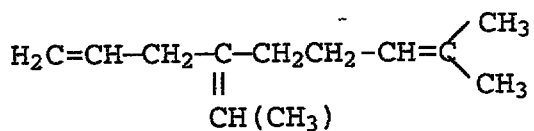
5 7-methyl-6-propyl-4-ethylidene-1,6-octadiene

(10)



4-ethylidene-1,7-nonadiene

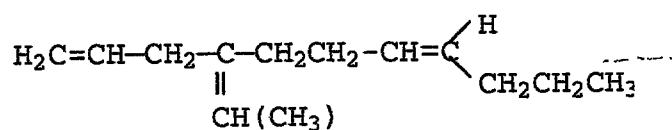
(11)



10

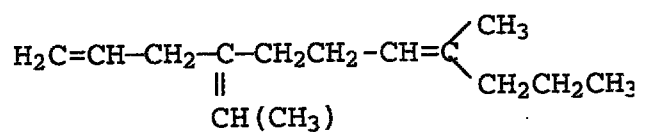
8-methyl-4-ethylidene-1,7-nonadiene (EMN)

(12)



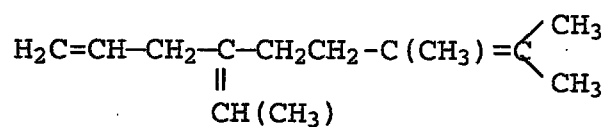
4-ethylidene-1,7-undecadiene

15 (13)



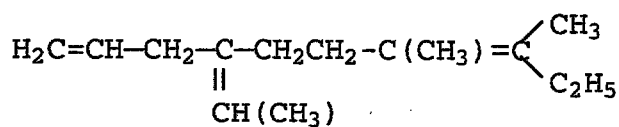
8-methyl-4-ethylidene-1,7-undecadiene

(14)



7,8-dimethyl-4-ethylidene-1,7-nonadiene

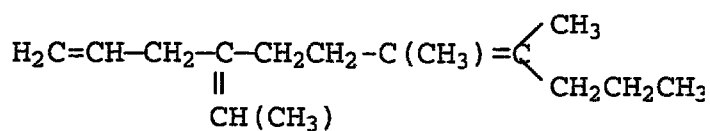
(15)



5

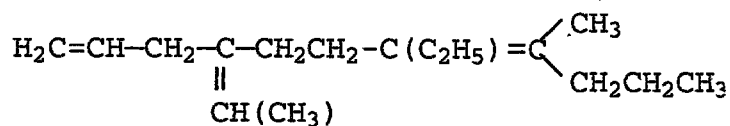
7,8-dimethyl-4-ethylidene-1,7-decadiene

(16)



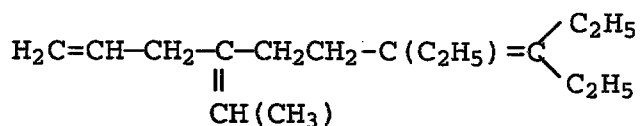
7,8-dimethyl-4-ethylidene-1,7-undecadiene,

10 (17)



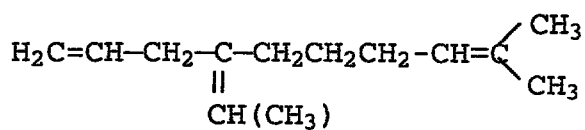
8-methyl-7-ethyl-4-ethylidene-1,7-undecadiene

(18)



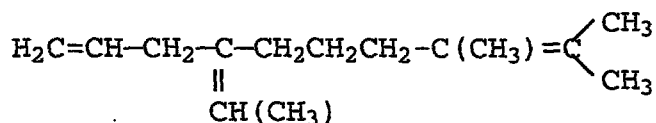
15 7,8-dimethyl-4-ethylidene-1,7-decadiene

(19)



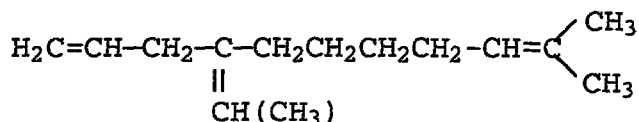
9-methyl-4-ethylidene-1,8-decadiene

(20)



8,9-dimethyl-4-ethylidene-1,8-decadiene

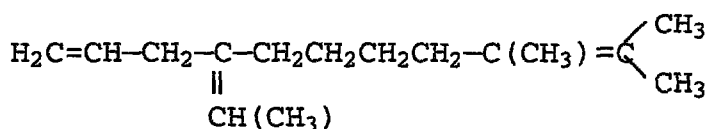
(21)



5

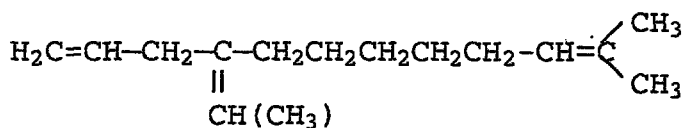
10-methyl-4-ethylidene-1,9-undecadiene,

(22)



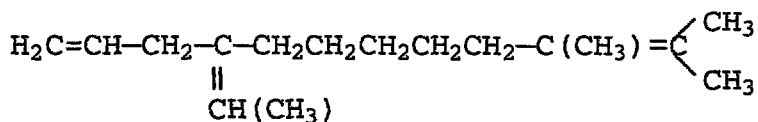
9,10-dimethyl-4-ethylidene-1,9-undecadiene

10 (23)



11-methyl-4-ethylidene-1,10-dodecadiene

(24)



15 10,11-dimethyl-4-ethylidene-1,10-dodecadiene

Specific examples of the non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (V-a) include compounds in which a vinyl group of the compounds exemplified as the non-conjugated triene or

20

tetraene represented by the above-described general formula (IV-a) is substituted by a 5-norbornene-2-yl group.

In the present invention, the non-conjugated polyene (iii) is preferably a compound represented by the above-described general formula (II-a), more preferably a
5 compound represented by the above-described general formula (IV-a) or (V-a), and particularly preferably a compound represented by the above-described general formula (IV-a).

When the non-conjugated polyene (iii) is a non-
10 conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (II-a), the composition has higher vulcanization rate, and a tire side wall and tire tread obtained from the composition has excellent strength property.

15 It is preferable that the non-conjugated polyene (iii) is a non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (IV-a) from the viewpoints of mechanical strength, thermal stability and low temperature property, and when it is a non-conjugated
20 triene or tetraene represented by the above-described general formula (IV-a), a tire side wall and tire tread obtained from the composition are particularly excellent in cold resistance, low temperature property and vulcanization strength of vulcanized products.

25 The above-described non-conjugated triene or tetraene may be a mixture of a trans body and cis body or may be a single trans body or a single cis body. The structural

formula in this specification does not limit the steric structure.

These non-conjugated polyenes (iii) may be used alone or in combination of two or more kinds. For example, a
5 non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (II-a) or (III-a) may be used in combination of two or more kinds, a non-conjugated tetraene represented by the above-described general formula (1a) and a non-conjugated triene represented by the above-described
10 general formula (3a) or (5a) may be used in combination, and a non-conjugated tetraene represented by the above-described general formula (1a) and a non-conjugated triene represented by the above-described general formula (4a) may be used in combination.

15 Structure of a non-conjugated triene or tetraene can be determined by measuring mass spectrum, infrared absorption spectrum, protone NMR spectrum and the like.

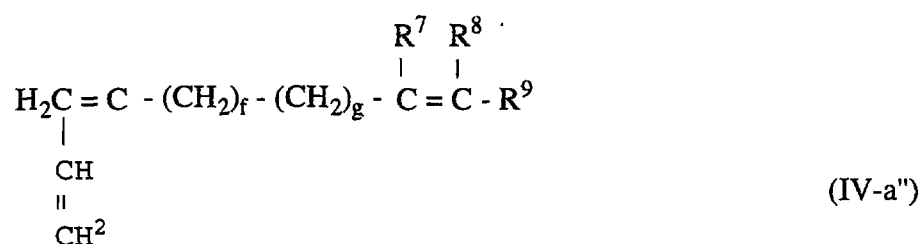
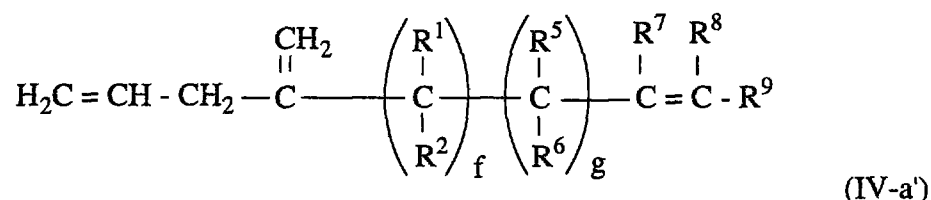
A non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (II-a) or (III-a) can be
20 prepared, for example, by conventionally known methods as disclosed in EP0691354A1 and WO96/20150.

Specifically, a vinyl-containing halogenated compound (for example, halogenated allyl or halogenated vinyl) is first reacted with metal Mg to prepare a Grignard reagent
25 (allyl-MgX or vinyl-MgX), then, this Grignard reagent is reacted with a halogenated compound of a non-conjugated double bond-containing hydrocarbon (for example, halogenated geranyl) to produce a non-conjugated triene or

tetraene represented by the above-described general formula (II-a) or (III-a) through a free radical reaction.

A non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (IV-a) can be prepared, for example, by a method disclosed in Japanese Patent Laid-Open Application (JP-A) No. Hei 6-154952 applied by the present applicant, namely, it can be synthesized by reacting ethylene with a conjugated diene compound represented by the following general formula (IV-a') or (IV-a'').

10



15 In the general formulae (IV-a') and (IV-a''), f, g, R¹, R² and R⁵ to R⁹ are as defined in the general formulae (IV-a).

Examples of non-conjugated diene compounds represented by the general formulae (IV-a'') include the following compounds.

20 3-methylene-1,5-heptadiene, 6-methyl-3-methylene-1,5-heptadiene, 6-methyl-3-methylene-1,5-octadiene, 6-ethyl-3-methylene-1,5-octadiene, 5,6-dimethyl-3-methylene-1,5-

heptadiene, 5,6-dimethyl-3-methylene-1,5-octadiene, 3-methylene-1,5-nonadiene, 6-methyl-3-methylene-1,5-nonadiene, 6-methyl-5-propyl-3-methylene-1,5-heptadiene, 3-methylene-1,6-octadiene, 7-methyl-3-methylene-1,6-octadiene, 3-methylene-1,6-decadiene, 7-methyl-3-methylene-1,6-decadiene, 6,7-dimethyl-3-methylene-1,6-decadiene, 6,7-dimethyl-3-methylene-1,6-nonadiene, 6,7-dimethyl-3-methylene-1,6-decadiene, 7-methyl-6-ethyl-3-methylene-1,6-decadiene, 6,7-diethyl-3-methylene-1,6-nonadiene, 8-methyl-3-methylene-1,7-nonadiene, 7,8-dimethyl-3-methylene-1,7-nonadiene, 9-methyl-3-methylene-1,8-decadiene, 8,9-dimethyl-3-methylene-1,8-decadiene, 10-methyl-3-methylene-1,9-undecadiene and 9,10-dimethyl-3-methylene-1,9-undecadiene.

15 The reaction of a conjugated diene compound with ethylene is conducted, though it varies depending on the kind of the conjugated diene compound, at a temperature usually of from 50 to 200°C, preferably from 70 to 150°C, at an ethylene pressure of 0.049 to 9.8 Mpa (0.5 to 100

20 kgf/cm², gage pressure), preferably 0.98 to 9.8 Mpa (1 to 100 kgf/cm², gage pressure), more preferably 0.49 to 6.9 Mpa (5 to 70 kgf/cm², gage pressure), for 0.5 to 30 hours. Ethylene may be added to a reaction vessel continuously or intermittently.

25 This reaction may be conducted in an inert gas atmosphere such as nitrogen and argon. Though this reaction can be conducted without using a solvent, it can also be conducted in the presence of an inert hydrocarbon

type solvent such as hexane, heptane, octane, nonane, decane, undecane, dodecane, tridecane, toluene, xylene and the like.

In the above-described reaction, an intended non-
5 conjugated triene or tetraene is usually obtained in the form of a mixture of a trans body and cis body, however, one steric isomer may be obtained singularly. The mixture can be separated into the trans body and the cis body by distillation. Further, both bodies can be subjected to
10 polymerization without separation.

The reaction of a conjugated diene compound with ethylene is usually conducted in the presence of a catalyst. Especially when this reaction is conducted in the presence of a catalyst composed of a transition metal
15 compound and an organoaluminum compound, an intended non-conjugated triene or tetraene is efficiently obtained.

Further, the non-conjugated triene or tetraene represented by the general formula (IV-a) obtained as described above is reacted with dicyclopentadiene through
20 Diels-Alder reaction to obtain a non-conjugated triene or tetraene represented by the general formula (V-a).

Examples of other non-conjugated polyene than the above-described non-conjugated triene or tetraene include aliphatic non-conjugated dienes or alicyclic non-conjugated
25 dienes having one copolymerizable carbon-carbon double bond in one molecule, non-conjugated dienes having two copolymerizable carbon-carbon double bonds in one molecule, and the like. These non-conjugated dienes can be used

alone or in combination of two or more kinds, or combined with the above-described non-conjugated triene or tetraene.

- Examples of the above-described aliphatic non-conjugated diene include 1,4-hexadiene, 1,5-heptadiene,
- 5 1,6-octadiene, 1,7-nonadiene, 1,8-decadiene, 1,12-tetradecadiene,
- 3-methyl-1,4-hexadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 4-ethyl-1,4-hexadiene, 3,3-dimethyl-1,4-hexadiene,
- 10 5-methyl-1,4-heptadiene, 5-ethyl-1,4-heptadiene, 5-methyl-1,5-heptadiene, 6-methyl-1,5-heptadiene, 5-ethyl-1,5-heptadiene,
- 4-methyl-1,4-octadiene, 5-methyl-1,4-octadiene, 4-ethyl-1,4-octadiene, 5-ethyl-1,4-octadiene, 5-methyl-1,5-octadiene,
- 15 octadiene, 6-methyl-1,5-octadiene, 5-ethyl-1,5-octadiene, 6-ethyl-1,5-octadiene, 6-methyl-1,6-octadiene, 7-methyl-1,6-octadiene, 6-ethyl-1,6-octadiene, 6-propyl-1,6-octadiene, 6-butyl-1,6-octadiene, 7-methyl-1,6-octadiene,
- 4-methyl-1,4-nonadiene, 5-methyl-1,4-nonadiene, 4-ethyl-1,4-nonadiene, 5-ethyl-1,4-nonadiene, 5-methyl-1,5-nonadiene,
- 20 nonadiene, 6-methyl-1,5-nonadiene, 5-ethyl-1,5-nonadiene, 6-ethyl-1,5-nonadiene, 6-methyl-1,6-nonadiene, 7-methyl-1,6-nonadiene, 6-ethyl-1,6-nonadiene, 7-ethyl-1,6-nonadiene, 7-methyl-1,7-nonadiene, 8-methyl-1,7-nonadiene,
- 25 7-ethyl-1,7-nonadiene,
- 5-methyl-1,4-decadiene, 5-ethyl-1,4-decadiene, 5-methyl-1,5-decadiene, 6-methyl-1,5-decadiene, 5-ethyl-1,5-decadiene, 6-ethyl-1,5-decadiene, 6-methyl-1,6-decadiene,

6-ethyl-1,6-decadiene, 7-methyl-1,6-decadiene, 7-ethyl-1,6-decadiene, 7-methyl-1,7-decadiene, 8-methyl-1,7-decadiene, 7-ethyl-1,7-decadiene, 8-ethyl-1,7-decadiene, 8-methyl-1,8-decadiene, 9-methyl-1,8-decadiene, 8-ethyl-1,8-decadiene,

- 5 6-methyl-1,6-undecadiene, 9-methyl-1,8-undecadiene, and the like. Of the compounds, 7-methyl-1,6-octadiene and the like are preferred. These may be used alone or in combination of two or more kinds.

- Examples of the above-described alicyclic non-
10 conjugated diene include 5-ethylidene-2-norbornene, 5-propylidene-2-norbornene, 5-butyldiene-2-norbornene, 2-methyl-2,5-norbornadiene, 2-ethyl-2,5-norbornadiene and the like. Of these compounds, 5-ethylidene-2-norbornene is preferred. These may be used alone or in combination of
15 two or more kinds.

- Examples of the above-described non-conjugated diene having two carbon-carbon double bonds in one molecule include 5-alkenyl-2-norbornenes such as 5-vinyl-2-norbornene, 5-allyl-2-norbornene and the like; alicyclic
20 dienes such as 2,5-norbornadiene, dicyclopentadiene, norbornadiene, tetracyclo[4.4.0.1²,5.1⁷,10]deca-3,8-diene and the like; α,ω -dienes such as 1,7-octadiene, 1,9-decadiene, and the like. Of these compounds, 5-alkenyl-2-norbornenes, dicyclopentadiene, 2,5-norbornadiene, 1,7-
25 octadiene, 1,9-decadiene and the like are preferred, and 5-vinyl-2-norbornene is particularly preferred. These may be used alone or in combination of two or more kinds.

In the present invention, it is preferable that the non-conjugated polyene is a non-conjugated triene or tetraene from the viewpoints of processability (vulcanization rate) and strength after vulcanization, that
5 the non-conjugated polyene is a non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (II-a) or (III-a) from the above-described two viewpoints, and further that the non-conjugated polyene is a non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (IV-a) or (V-a). Further, it is
10 preferable that the non-conjugated polyene is a non-conjugated triene or tetraene represented by the above-described general formula (V-a) from the viewpoints of cold resistance, low temperature property and mechanical
15 strength.

(iv) α -olefin having 3 or more carbon atoms

Specific examples of the α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) include α -olefins having 3 to 20 carbon atoms such as propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-
20 methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicocene and the like.

25 For the unsaturated olefin copolymer (A), α -olefins having 4 or more carbon atoms among them are preferred, and 1-butene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene are particularly preferred.

For the unsaturated olefin copolymer (A'), propylene, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene and 1-decene are preferred among them.

These α -olefins can be used alone or in combination of
5 two or more kinds.

The unsaturated olefin copolymer (A) and unsaturated olefin copolymer (A') used in the present invention can contain other copolymerizable monomers in addition to the above-described monomers in a range not prejudicial to the
10 object of the present invention.

The unsaturated olefin copolymer (A) and unsaturated olefin copolymer (A') are a copolymer in which constituent units derived from ethylene (i), constituent units derived from an aromatic vinyl compound (ii) and constituent units
15 derived from a non-conjugated polyene (iii) are randomly arranged and bonded, a branch structure derived from the non-conjugated polyene (iii) is contained, and the main chain has substantially liner structure, or a copolymer in which constituent units derived from ethylene (i),
20 constituent units derived from an aromatic vinyl compound (ii), constituent units derived from a non-conjugated polyene (iii) and constituent units derived from an α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) are randomly arranged and bonded, a branch structure derived from the
25 non-conjugated polyene (iii) is contained. The fact that this copolymer has a substantially linear structure and contains substantially no gell crosslinked polymer can be confirmed by the fact that the copolymer is dissolved in an

organic solvent and contains substantially no insoluble component. It can be confirmed, for example, by the fact that the copolymer is completely dissolved in decalin at 135°C when the intrinsic viscosity $[\eta]$ is measured.

- 5 In the unsaturated olefin copolymer (A) used in the rubber composition for a tire side wall, it is desirable that the molar ratio $[(i)/(iv)]$ of constituent units derived from ethylene (i) to constituent units derived from the α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) is in the
- 10 range from 100/0 to 40/60, preferably from 95/5 to 55/45, more preferably from 90/10 to 60/40, and further preferably from 80/20 to 60/40, and the molar ratio $[(i)+(iv))/(ii)]$ of the sum of constituent units derived from ethylene (i) and constituent units derived from the α -olefin having 3 or
- 15 more carbon atoms (iv) to constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is in the range from 98/2 to 60/40, preferably from 97/3 to 70/30, and more preferably from 96/4 to 80/20.

- When the molar ratio $[(i)/(iv)]$ of constituent units
- 20 derived from ethylene (i) to constituent units derived from the α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) is within the range from 95/5 to 55/45, a tire side wall obtained from the rubber composition for tire side wall of the present invention is excellent in low temperature property.
- 25 Further, when the ratio of constituent units derived from an aromatic vinyl compound (ii) is less than the above-described range, a tire side wall obtained from the rubber composition for tire side wall of the present invention may

sometimes be inferior in scratch resistance, bending resistance, vibration resistance, and on the other hand, when the ratio of the constituent units derived from an aromatic vinyl compound (ii) is over the above-described range, the tire side wall may sometimes be inferior in strength property, low temperature property and the like.

In the unsaturated olefin copolymer (A), it is desirable that the content of constituent units derived from a non-conjugated polyene (iii) is usually from 0.01 to 30% by mol, preferably from 0.05 to 25% by mol, more preferably from 0.1 to 20% by mol.

Further, it is desirable that the iodine number of the unsaturated olefin copolymer (A) is usually from 10 to 50, preferably from 15 to 40, more preferably from 20 to 35. When the iodine number of the unsaturated olefin copolymer (A) is within the above-described range, the rubber composition for a tire side wall has high vulcanization rate and the resulted tire side wall has excellent thermal resistance.

It is desirable that the unsaturated olefin copolymer (A) has an intrinsic viscosity $[\eta]$ measured in decalin at 135°C is within the range of usually from 1.0 to 6.0 dl/g, preferably from 2.0 to 5.5 dl/g, more preferably from 3.0 to 5.0 dl/g. When the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the unsaturated olefin copolymer (A) is within the above-described range, the copolymer (A) is excellent in kneading property with the diene rubber (B), and the resulted tire side wall is excellent in strength property.

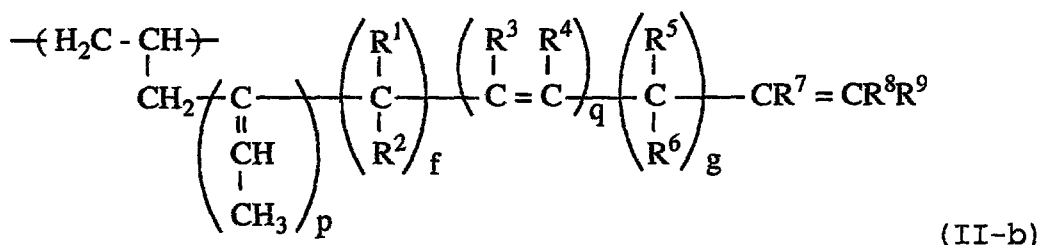
In the unsaturated olefin copolymer (A) of the present invention, it is preferable that at least one of the molar ratio of constituent units, the intrinsic viscosity $[\eta]$ and the iodine number is within the above-described range, and
5 more preferably two or more of them are within the above-described ranges, and particularly, it is preferable that all the molar ratio of constituent units, the intrinsic viscosity $[\eta]$ and the iodine number are within the above-described ranges.

10 In the unsaturated olefin copolymer (A') used in the rubber composition for a tire tread rubber, the molar ratio $[(i)/(iv)]$ of constituent units derived from ethylene (i) to constituent units derived from the α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) is in the range of from 100/0 to
15 40/60, preferably from 100/0 to 55/45, more preferably from 100/0 to 70/30, and particularly preferably from 100/0 to 90/10, and the molar ratio $[(i)+(iv)]/(ii)$ of the sum of constituent units derived from ethylene (i) and constituent units derived from the α -olefin having 3 or more carbon
20 atoms (iv) to constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is in the range of from 99/1 to 85/15, preferably from 99/1 to 90/10, and particularly preferably from 99/1 to 95/5. When the molar ratio of the sum of constituent units derived from ethylene (i) and constituent
25 units derived from the α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) to constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is within the above-described range, the unsaturated olefin copolymer (A') excellent in

mechanical strength and abrasion resistance is obtained, and consequently, a tire tread rubber excellent in mechanical strength and abrasion resistance is obtained. The above-described molar ratios and the following monomer contents are obtained by measuring ^{13}C -NMR spectra.

It is desirable that the content of the non-conjugated polyene (iii) of the unsaturated olefin copolymer (A') is from 0.01 to 30% by mol, preferably from 0.05 to 25% by mol, and particularly preferably from 0.1 to 20% by mol, and the iodine number is from 1 to 50, preferably from 3 to 50, and particularly preferably from 5 to 40. These characteristic values are criteria when the unsaturated olefin copolymer (A') is vulcanized using sulfur or a peroxide.

When the non-conjugated polyene (iii) is represented by the above-described general formula (II-a) in these unsaturated olefin copolymers (A) and (A'), the constituent units derived from the non-conjugated triene or tetraene in these copolymers (A) and (A') have a structure represented by the following general formula (II-b)

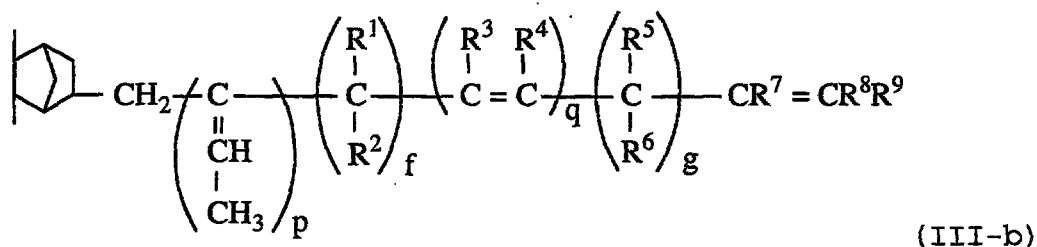


wherein p, q, f, g, R¹ to R⁹ are as defined in the general formula (II-a).

When the non-conjugated polyene (iii) is represented by the above-described general formula (III-a), the

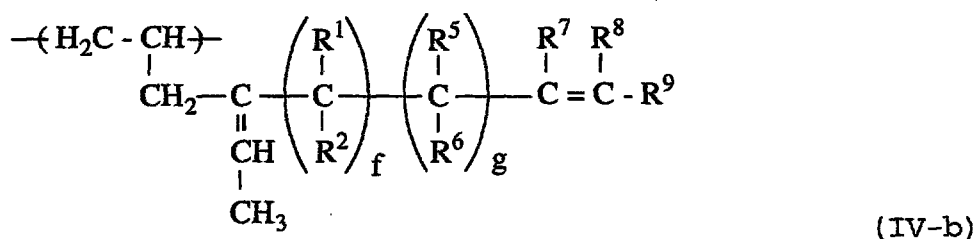
5 constituent units derived from the non-conjugated triene or tetraene in these unsaturated olefin copolymers (A) and (A') have a structure represented by the following general formula (III-b)

10



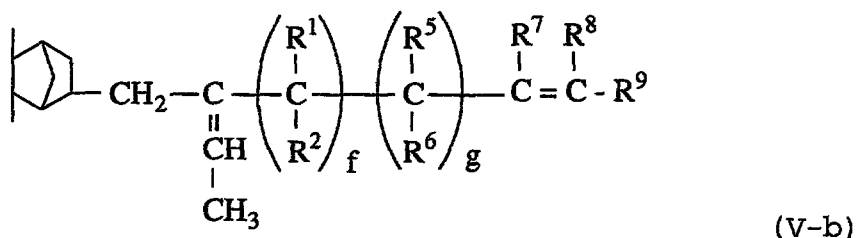
wherein p, q, f, g, R¹ to R⁹ are as defined in the general formula (II-a).

15 Further, when the non-conjugated polyene (iii) is represented by the above-described general formula (IV-a), the constituent units derived from the non-conjugated triene or tetraene in these unsaturated olefin copolymers (A) and (A') have a structure represented by the following
20 general formula (IV-b)



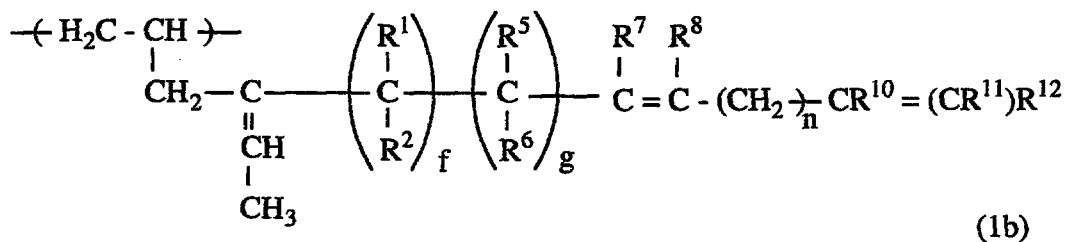
wherein f , g , R^1 , R^2 , R^5 to R^9 are as defined in the general formula (IV-a).

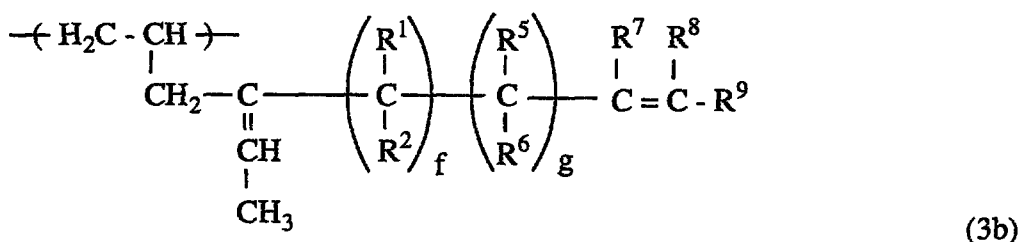
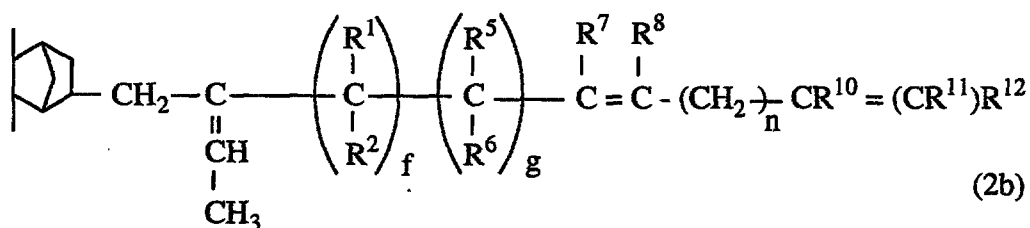
Further, when the non-conjugated polyene (iii) is represented by the above-described general formula (V-a), the constituent units derived from the non-conjugated triene or tetraene in these unsaturated olefin copolymers (A) and (A') have a structure represented by the following general formula (V-b)



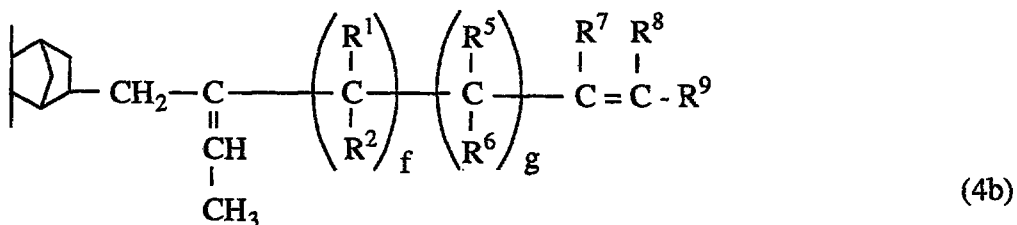
wherein f , g , R^1 , R^2 , R^6 to R^9 are as defined in the general formula (IV-a).

Further, the non-conjugated triene or tetraene is represented by the above-described general formula (1a), (2a), (3a) or (4a), it is assumed that the constituent units derived from these monomers have respective structures substantially represented by the following general formula (1b), (2b), (3b) or (4b).





5



The fact that the constituent units derived from the non-conjugated polyene (iii) have the above-described structures in the unsaturated olefin copolymers (A) and (A') can be confirmed by measuring ^{13}C -NMR spectra of the copolymer.

Production of unsaturated olefin copolymers (A) and (A')

The unsaturated olefin copolymers (A) and (A') as described above can be obtained by copolymerization of ethylene (i), an aromatic vinyl compound (ii) and a non-conjugated polyene (iii), and optionally an α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv), in the presence of a catalyst for olefin polymerization.

As the catalyst for olefin polymerization, a catalyst composed of (a) a compound of a transition metal such as vanadium, zirconium, titanium and the like and (b) an organoaluminum compound (organoaluminum-oxy compound) and/or an ionizing ionic compound, and the like can be used. Specifically, (1) a titanium catalyst composed of a solid titanium catalyst component and an organoaluminum compound, (2) a vanadium catalyst composed of a soluble vanadium compound and an organoaluminum compound, (3) a metallocene catalyst composed of a metallocene compound of transition metal selected from Group IV of Periodic Table and an organoaluminum oxy compound and/or an ionizing ionic compound, and the like. Of these, a metallocene catalyst is particularly preferable. The metallocene catalyst has high activity, and the resulting unsaturated olefin copolymers (A) and (A') have a narrow molecular weight distribution and a narrow composition distribution, and further, the catalyst has high conversion of the aromatic vinyl compound (ii) and the non-conjugated polyene (iii).

The above-described titanium catalyst component can be prepared by contacting a titanium compound, magnesium compound and electron donor as described below. As the titanium compound, a trivalent titanium compound or tetravalent titanium compound is used, and the tetravalent titanium compound is preferable. The tetravalent titanium compounds include, for example, those compound represented by $Ti(OR)_jX_{4-j}$ (R is a hydrocarbon group, X is a halogen

atom, and $0 \leq j \leq 4$). Among them, preferred are halogen-containing titanium compounds, more preferred are tetrahalogenated titanium, and particularly preferred is titanium tetrachloride.

- 5 A magnesium compound used for preparation of the solid titanium catalyst component may be a magnesium compound having reducing property, or may be a magnesium compound having no reducing property. As the magnesium compound having reducing property, a magnesium compound having
- 10 magnesium-carbon bond and magnesium-hydrogen bond, and the like are mentioned. As the magnesium compound having no reducing property, a compound derived from the above-described magnesium compound having reducing property, a compound derived when a catalyst component is prepared, and
- 15 the like can be used. A complex compound of this magnesium compound with other metal, composite compound or a mixture with other metal compound can also be used. The magnesium compound may be a mixture of two or more kinds. As the
- 20 magnesium compound, a magnesium compound having no reducing property is preferable, and a halogen-containing magnesium compound is further preferable, and particularly, magnesium chloride, alkoxy magnesium chloride and aryloxy magnesium chloride are preferred.

- As the electron donor used for preparing a solid
- 25 titanium catalyst component, an organic carboxylate, polyvalent carboxylate and the like are mentioned. The solid catalyst component can be produced by contacting the titanium compound, magnesium compound (or metal magnesium)

and electron donor as described above. For producing the solid titanium catalyst component, there are adopted known methods for preparing a titanium catalyst component having high activity from a titanium compound, magnesium compound
 5 and electron donor. The above-described components may be contacted in the presence of other reaction reagents such as silicon, phosphorus, aluminum and the like.

As the above-described organoaluminum compound forming the above-described titanium catalyst, a compound
 10 having at least one Al-carbon bond in the molecule can be used. As this compound, there are mentioned an organoaluminum compound represented by the following general formula (i)



15 wherein R^1 and R^2 are each a hydrocarbon group having usually from 1 to 15, preferably from 1 to 4 carbon atoms, and they may be the same or different, X is an halogen atom, m, n, p and q are numbers satisfying the conditions of $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$ and $m+n+p+q=3$.

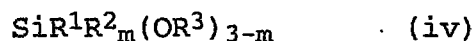
20 Further, a complex alkyl compound composed of a Group I metal and aluminum is also mentioned, and can be represented by the following general formula (ii)



wherein M is Li, Na or K, and R^1 is as defined in the
 25 general formula (i).

For preparation of the titanium catalyst, an electron donor can optionally be used. As such an electron donor,

organosilicon compounds are mentioned, and can be represented by the following general formula (iii) or (iv).



- 5 In the general formula (iii), R and R' are each a hydrocarbon group, n is a number satisfying $0 < n < 4$. In the general formula (iv), R¹ is a cyclopentyl group or a cyclopentyl group having an alkyl group, R² is an alkyl group, a cyclopentyl group or a cyclopentyl group having an
10 alkyl group, R³ is a hydrocarbon group, and m is a number satisfying $0 \leq m \leq 2$.

As the cyclopentyl group R¹ having an alkyl group in the above-described general formula (iv), 2-methylcyclopentyl group, 3-methylcyclopentyl group, 2-
15 ethylcyclopentyl group, 2,3-dimethylcyclopentyl group and the like are mentioned.

In the catalyst component forming the titanium catalyst, an α -olefin may be prepolymerized. In the prepolymerization, it is desirable that the α -olefin is
20 prepolymerized in an amount of from 0.1 to 500 g, preferably from 0.3 to 300 g, and particularly preferably from 1 to 100 g per 1 g of the catalyst for olefin polymerization. It is preferable that the prepolymerization is conducted under mild conditions with
25 adding an olefin and the above-described catalyst components to an inactive hydrocarbon medium. The α -olefin used in the prepolymerization may be the same as or

different from an α -olefin used for polymerization to obtain the unsaturated olefin copolymer (A) or (A').

As the soluble vanadium compound forming the vanadium catalyst, vanadium compounds represented by the following
5 general formula (v) or (vi), and the like are mentioned.



In the general formulae (v) and (vi), R is a hydrocarbon group, X is a halogen atom, and a, b, c and d
10 are numbers respectively satisfying $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 3$, $2 \leq a+b \leq 3$, $0 \leq c \leq 4$, $0 \leq d \leq 4$, $3 \leq c+d \leq 4$.

As the soluble vanadium compound, an electron donor adduct of a soluble vanadium compound obtained by contacting the both with each other can also be used. As
15 the organoaluminum compound forming the vanadium catalyst, the same compound as the organoaluminum compound forming the titanium catalyst can be used.

The metallocene compound of transition metal selected from Group IV of Periodic Table forming the metallocene
20 catalyst is specifically represented by the following formula (VI).



wherein M^1 is a transition metal selected from Group IV of Periodic Table, particularly, zirconium, titanium or
25 hafnium, x is a valence of the transition metal M^1 , and is a number of ligands L^1 coordinated to the transition metal, and

L^1 is a ligand coordinated to the transition metal, wherein at least one ligand L^1 is a ligand having a cyclopentadienyl skeleton which may have a substituent.

Examples of the ligand L^1 having a cyclopentadienyl skeleton include cyclopentadienyl group, alkyl or cycloalkyl substituted cyclopentadienyl groups such as methylcyclopentadienyl group, ethylcyclopentadienyl group, n- or i- propylcyclopentadienyl group, n-, i-, sec- or t-butylcyclopentadienyl group, dimethylcyclopentadienyl group, methylpropylcyclopentadienyl group, methylbutylcyclopentadienyl group, methylbenzylcyclopentadienyl group and the like, and further, indenyl group, 4,5,6,7-tetrahydroindenyl group and fluorenyl group and the like. The above-described group having a cyclopentadienyl skeleton may be substituted by a halogen atom, trialkylsilyl group or the like.

When the compound represented by the general formula (VI) contains two or more groups having a cyclopentadienyl skeleton as the ligand L^1 , two of the groups having a cyclopentadienyl group may be connected via an alkylene group such as ethylene, propylene and the like; a substituted alkylene group such as isopropylidene or diphenylmethylene and the like; a silylene group or a substituted silylene group such as dimethylsilylene group, diphenylsilylene group, methylphenylsilylene group and the like, to form a metallocene compound of bridge type.

As other ligand L^1 than the ligand having a cyclopentadienyl skeleton (ligand having no

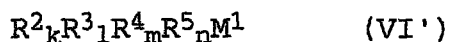
cyclopentadienyl group), hydrocarbon groups having 1 to 12 carbon atoms, alkoxy groups, aryloxy groups, sulfonic acid-containing group ($-\text{SO}_3\text{R}^a$ wherein R^a is an alkyl group, alkyl group substituted with a halogen atom, aryl group, or
 5 aryl group substituted with a halogen atom or alkyl group), halogen atoms or hydrogen atom and the like are mentioned.

As the hydrocarbon group having 1 to 12 carbon atoms (ligand L^1), an alkyl group, cycloalkyl group, aryl group, aralkyl group and the like are mentioned. More
 10 specifically, alkyl groups such as methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, isobutyl group, sec-butyl group, t-butyl group, pentyl group, hexyl group, octyl group, decyl group, dodecyl group and the like; cycloalkyl groups such as a cyclopentyl
 15 group, cyclohexyl group and the like; aryl groups such as phenyl group, tolyl group and the like; aralkyl groups such as benzyl group, neophil group and the like, are mentioned.

As the alkoxy group (ligand L^1), methoxy group, ethoxy group, n-propoxy group and the like are mentioned. As the
 20 aryloxy group, a phenoxy group and the like are mentioned. As the sulfonic acid-containing group ($-\text{SO}_3\text{R}^a$), methanesulfonato group, p-toluenesulfonato group, trifluoromethanesulfonato group, p-chlorobenzenesulfonato group and the like are mentioned. As the halogen atom,
 25 fluorine, chlorine, bromine, iodine and the like are mentioned.

The metallocene compound represented by the general formula (VI), where the valence of the transition metal is

for example 4, is more specifically represented by the following general formula (VI').



In the general formula (VI'), M^1 is a transition metal as in the general formula (VI), R^2 is a group having a cyclopentadienyl skeleton (ligand), R^3 , R^4 and R^5 are each independently a group having cyclopentadienyl group or having no cyclopentadienyl group (ligand), k is an integer of 1 or more, and $k+l+m+n=4$.

The metallocene compounds comprising two ligands having a cyclopentadienyl skeleton in which M^1 is zirconium are exemplified below.

- bis(cyclopentadienyl)zirconium monochloride monohydride,
- bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride,
- bis(1-methyl-3-butylcyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),
- bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
- ethylene-bis(indenyl)dimethylzirconium,
- ethylene-bis(indenyl)zirconium dichloride,
- isopropylidene(cyclopentadienyl-fluorenyl)zirconium dichloride,
- diphenylsilylene-bis(indenyl)zirconium dichloride,
- methylphenylsilylene-bis(indenyl)zirconium dichloride,
- rac-ethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-dimethylsilylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-dimetylsilylene-bis(4,7-dimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-dimetylsilylene-bis(2,4,7-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

5 rac-dimetylsilylene-bis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-dimetylsilylene-bis(4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

10 rac-dimetylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

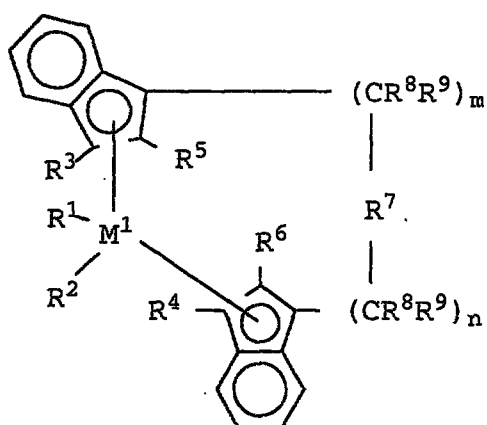
rac-dimetylsilylene-bis(2-methyl-4-(α -naphthyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-dimetylsilylene-bis(2-methyl-4-(β -naphthyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

15 rac-dimetylsilylene-bis(2-methyl-4-(1-anthryl)-1-indenyl)zirconium dichloride, and the like.

There can also be exemplified metallocene compounds wherein in the above-described compounds, the zirconium metal is replaced by titanium metal or hafnium metal.

20 As the metallocene compound of bridge type, metallocene compounds represented by the following formula [A] are mentioned.



(A)

In the formula (A), M^1 represents a metal of Group IV of Periodic Table, for example, titanium, zirconium and hafnium.

R^1 and R^2 may be the same or different, and are each a hydrogen atom, an alkyl group having from 1 to 10, preferably from 1 to 3 carbon atoms, an alkoxy group having from 1 to 10, preferably from 1 to 3 carbon atoms, an aryl group having from 6 to 10, preferably from 6 to 8 carbon atoms, an aryloxy group having from 6 to 10, preferably from 6 to 8 carbon atoms, an alkenyl group having from 2 to 10, preferably from 2 to 4 carbon atoms, an arylalkyl group having from 7 to 40, preferably 7 to 10 carbon atoms, an alkylaryl group having from 7 to 40, preferably from 7 to 12 carbon atoms, an arylalkenyl group having from 8 to 40, preferably from 8 to 12 carbon atoms, or halogen atom, preferably chlorine atom.

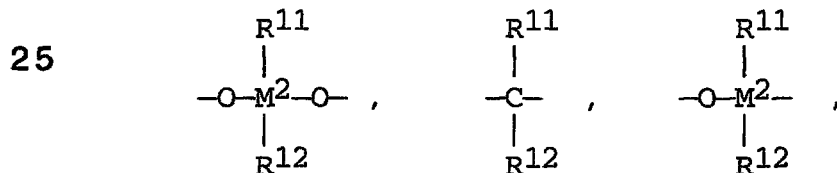
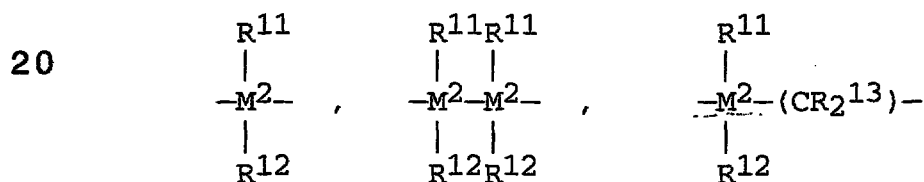
R^3 and R^4 may be the same or different, and are each a hydrogen atom, a halogen atom, preferably fluorine atom, chlorine atom or bromine atom, an alkyl group, which may be

halogenated, having from 1 to 10, preferably from 1 to 4 carbon atoms, an aryl group having from 6 to 10, preferably from 6 to 8 carbon atoms, $-\text{NR}^{10}_2$, $-\text{SR}^{10}$, $-\text{OSiR}^{10}_3$, $-\text{SiR}^{10}_3$ or $-\text{PR}^{10}_2$ group, where R^{10} is a halogen atom, preferably chlorine atom, or an alkyl group having from 1 to 10, preferably from 1 to 3 carbon atoms, or an aryl group having from 6 to 10, preferably from 6 to 8 carbon atoms.

R^3 and R^4 are particularly preferably a hydrogen atom.

R^5 and R^6 may be the same or different, preferably the same, and have the same definitions as for R^3 and R^4 providing that R^5 and R^6 are not a hydrogen atom. R^5 and R^6 are preferably an alkyl group, which may be halogenated, having 1 to 4 carbon atoms, specifically, methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, isobutyl group, trifluoromethyl group and the like, and preferably a methyl group.

R^7 is



$=\text{BR}^{11}$, $=\text{AlR}^{11}$, $-\text{Ge}-$, $-\text{Sn}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $=\text{SO}$, $=\text{SO}_2$, $=\text{NR}^{11}$, $=\text{CO}$, $=\text{PR}^{11}$ or $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{11}$, where R^{11} , R^{12} and R^{13} may be the same or

- different, and are each a hydrogen atom, halogen atom, an alkyl group having from 1 to 10, preferably from 1 to 4 carbon atoms, and more preferably methyl group, a fluoroalkyl group having from 1 to 10 carbon atoms,
- 5 preferably CF₃ group, an aryl group having from 6 to 10, preferably from 6 to 8 carbon atoms, a fluoroaryl group having from 6 to 10 carbon atoms, preferably pentafluorophenyl group, an alkoxy group having from 1 to 10, preferably from 1 to 4 carbon atoms, particularly
- 10 preferably methoxy group, an alkenyl group having from 2 to 10, preferably from 2 to 4 carbon atoms, an arylalkyl group having from 7 to 40, preferably from 7 to 10 carbon atoms, an arylalkenyl group having from 8 to 40, preferably from 8 to 12 carbon atoms, or an alkylaryl group having from 7 to
- 15 40, preferably from 7 to 12 carbon atoms, and R¹¹ and R¹², or R¹¹ and R¹² may form together with the carbon atoms to which they are bonded a ring,

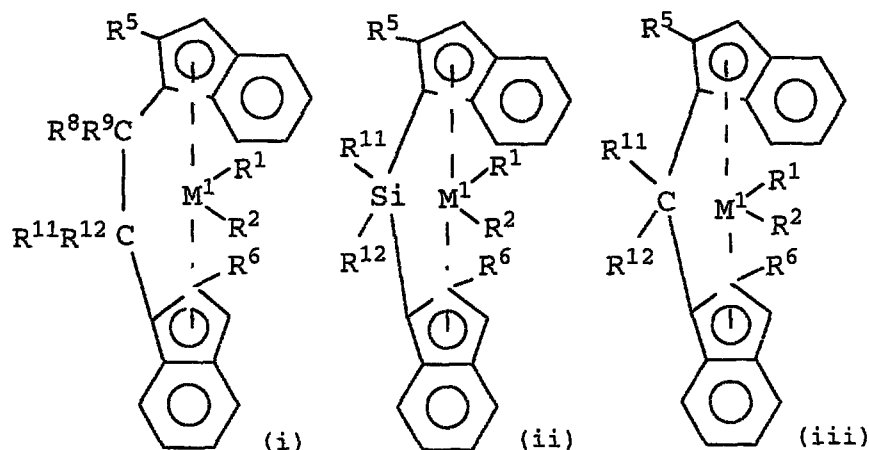
M² is silicon, germanium or tin, preferably silicon or germanium.

- 20 R⁷ is preferably =CR¹¹R¹², =SiR¹¹R¹², =GeR¹¹R¹², -O-, -S-, =SO, =PR¹¹ or =P(O)R¹¹.

R⁸ and R⁹ may be the same or different and have the same definitions as for R¹¹.

- m and n may be the same or different, and are each 0,
- 25 1 or 2, preferably 0 or 1, and m+n is 0, 1 or 2, preferably 0 or 1.

Particularly preferable metallocene compounds satisfying the above-described conditions are represented by the following formulae (i) to (iii).



5

In the above formulas (i), (ii) and (iii), M^1 is Zr or Hf, R^1 and R^2 are each methyl or chlorine, R^5 and R^6 are each methyl, ethyl or trifluoromethyl, and R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} and R^{12} have the same definitions as described above.

10

Of the compounds represented by the formulae (i), (ii) and (iii), the following compounds are particularly preferable.

15

rac-dimethylmethylene-bis(indenyl)zirconium dichloride,

rac-dimethylmethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-diphenylmethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-ethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

20

rac-dimethylsilylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

rac-dimethylsilylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dimethyl,

5 rac-ethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dimethyl,

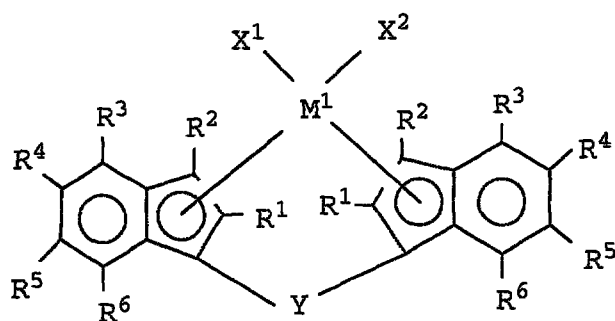
rac-phenyl(methyl)silylene-bis(2-methyl-1-
indenyl)zirconium dichloride,

rac-diphenyl-silylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
10 dichloride,

rac-methylethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride, and

rac-dimethylsilylene-bis(2-ethyl-1-indenyl)zirconium
dichloride. These metallocene compounds can be produced by
15 conventionally known methods (see, for example, Japanese
Patent Laid-Open Application (JP-A) No. Hei 4-268307).

In the present invention, as the bridge type
metallocene compound, a transition metal compound
(metallocene compound) represented by the following formula
20 (B) can also be used.



... (B)

In the formula (B), M^1 is a transition metal atom of Group 4 of the periodic table, specifically, titanium, zirconium or hafnium.

R^1 and R^2 may be the same or different, and are each
5 hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a silicon-containing group, an oxygen-containing group, a sulfur-containing group, a nitrogen-containing group or a phosphorus-containing group.

10 Examples of the halogen atoms include fluorine, chlorine, bromine and iodine.

Examples of the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms include alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, cyclohexyl, octyl, nonyl, dodecyl, eicosyl,
15 norbornyl and adamantyl; alkenyl groups, such as vinyl, propenyl and cyclohexenyl; arylalkyl groups, such as benzyl, phenylethyl and phenylpropyl; and aryl groups, such as phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl, ethylphenyl, propylphenyl, biphenyl, naphthyl,
20 methylnaphthyl, anthracenyl and phenanthryl.

Examples of the halogenated hydrocarbon groups include the above-exemplified hydrocarbon groups which are substituted with halogen atoms.

Examples of the silicon-containing groups include
25 monohydrocarbon-substituted silyls, such as methylsilyl and phenylsilyl; dihydrocarbon-substituted silyls, such as dimethylsilyl and diphenylsilyl; trihydrocarbon-substituted silyls, such as trimethylsilyl, triethylsilyl,

tripropylsilyl, tricyclohexylsilyl, triphenylsilyl, dimethylphenylsilyl, methyldiphenylsilyl, tritolylsilyl and trinaphthylsilyl; silyl ethers of hydrocarbon-substituted silyls, such as trimethylsilyl ether; silicon-substituted
 5 alkyl groups, such as trimethylsilylmethyl; and silicon-substituted aryl groups, such as trimethylsilylphenyl.

Examples of the oxygen-containing groups include hydroxy groups; alkoxy groups, such as methoxy, ethoxy, propoxy and butoxy; aryloxy groups, such as phenoxy,
 10 methylphenoxy, dimethylphenoxy and naphthoxy; and arylalkoxy groups, such as phenylmethoxy and phenylethoxy.

Examples of the sulfur-containing groups include those wherein oxygen is replaced with sulfur in the above-exemplified oxygen-containing group.

15 Examples of the nitrogen-containing groups include amino group; alkylamino groups, such as methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino and dicyclohexylamino; and arylamino or alkylarylamino groups, such as phenylamino, diphenylamino, ditolylamino,
 20 dinaphthylamino and methylphenylamino.

Examples of the phosphorus-containing groups include phosphino groups, such as dimethylphosphino and diphenylphosphino.

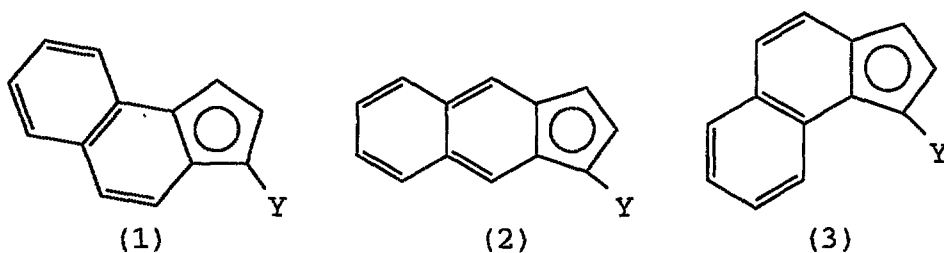
Of these, R^1 is preferably a hydrocarbon group,
 25 particularly preferably a hydrocarbon group of 1 to 3 carbon atoms (methyl, ethyl or propyl). R^2 is preferably hydrogen or a hydrocarbon group, particularly preferably

hydrogen or a hydrocarbon group of 1 to 3 carbon atoms (methyl, ethyl or propyl).

R^3 , R^4 , R^5 and R^6 may be the same or different, and are each hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms. Of these, preferred is hydrogen, the hydrocarbon group or the halogenated hydrocarbon group. At least one combination of R^3 and R^4 , R^4 and R^5 , or R^5 and R^6 may form together with the carbon atoms to which they are bonded a monocyclic aromatic ring.

When there are two or more hydrocarbon groups or halogenated hydrocarbon groups, excluding the groups for forming the aromatic ring, they may be bonded to each other to form a ring. When R^6 is a substituent other than the aromatic group, it is preferably hydrogen. Examples of the halogen atoms, the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms and the halogenated hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms are those described for R^1 and R^2 .

As the ligand which contains a monocyclic aromatic ring formed by at least one combination of R^3 and R^4 , R^4 and R^5 , or R^5 and R^6 , as mentioned above, and is coordinated to M^1 , there can be mentioned the following ones.



Of these, preferred is the ligand represented by the formula (1).

The aromatic ring mentioned above may be substituted with a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms.

Examples of the halogen atoms, the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms and the halogenated hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms for substituting the aromatic ring are those described for R^1 and R^2 .

X^1 and X^2 may be the same or different, and are each hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, an oxygen-containing group or a sulfur-containing group.

Examples of the halogen atoms, the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms, the halogenated hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms and the oxygen-containing groups are those described for R^1 and R^2 .

Examples of the sulfur-containing groups include those described for R^1 and R^2 ; and further sulfonato groups, such as methylsulfonato, trifluoromethanesulfonato, phenylsulfonato, benzylsulfonato, p-toluenesulfonato, trimethylbenzenesulfonato, triisobutylbenzenesulfonato, p-chlorobenzenesulfonato and pentafluorobenzenesulfonato; and sulfinato groups, such as methylsulfinato, phenylsulfinato, benzylsulfinato, p-toluenesulfinato, trimethylbenzenesulfinato and pentafluorobenzenesulfinato.

Y is a divalent hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a divalent halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a divalent silicon-containing group, a divalent germanium-containing group, a divalent tin-containing group, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR⁷-, -P(R⁷)-, -P(O)(R⁷)-, -BR⁷- or -AlR⁷-, where R⁷ is hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms.

Examples of the divalent hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms include alkylene groups, such as methylene, dimethylmethylene, 1,2-ethylene, dimethyl-1,2-ethylene, 1,3-trimethylene, 1,4-tetramethylene, 1,2-cyclohexylene and 1,4-cyclohexylene, and arylalkylene groups, such as diphenylmethylene and diphenyl-1,2-ethylene.

Examples of the divalent halogenated hydrocarbon groups include the above-mentioned divalent hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms, which are halogenated, such as chloromethylene.

Examples of the divalent silicon-containing groups include alkylsilylene, alkylarylsilylene and arylsilylene groups, such as methylsilylene, dimethylsilylene, diethylsilylene, di(n-propyl)silylene, di(i-propyl)silylene, di(cyclohexyl)silylene, methylphenylsilylene, diphenylsilylene, di(p-tolyl)silylene and di(p-chlorophenyl)silylene; and alkyldisilylene, alkylaryldisilylene and aryldisilylene groups, such as tetramethyl-1,2-disilylene and tetraphenyl-1,2-disilylene.

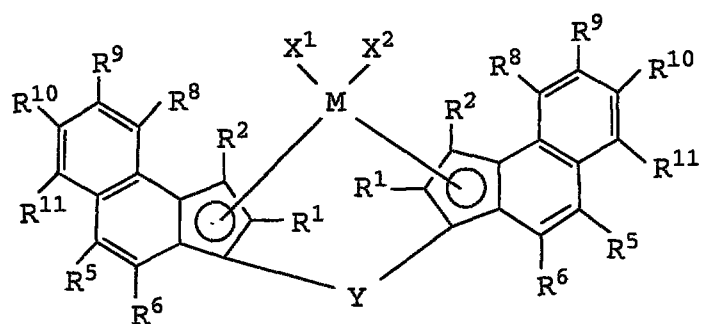
Examples of the divalent germanium-containing groups include those wherein silicon is replaced with germanium in the above-mentioned divalent silicon-containing groups.

5 Examples of the divalent tin-containing groups include those wherein silicon is replaced with tin in the above-mentioned divalent silicon-containing groups.

R⁷ is a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, examples of which are those described for R¹
10 and R².

Of the above groups, preferred are divalent silicon-containing groups, divalent germanium-containing groups and divalent tin-containing group, and more preferred are divalent silicon-containing groups. Of these, particularly
15 preferred are alkylsilylene, alkylarylsilylene and arylsilylene.

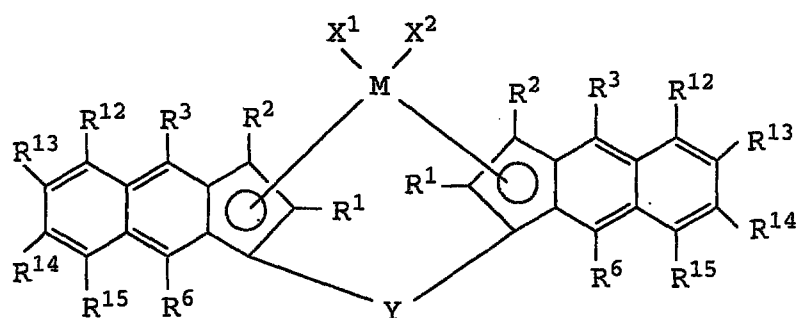
Listed below are examples of the transition metal compounds represented by the formula (B).



R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMePh	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(p-tolyl) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(pClPh) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	GeMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SnMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Br	Br	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	OSO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	SO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Ti
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Hf
C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
Ph	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Cl	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Ph	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ *1	CH ₃	H	H	H	CH ₂ *1	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	Ph	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

*1: R⁵ and R¹¹ are bonded to each other to form a five-membered ring.

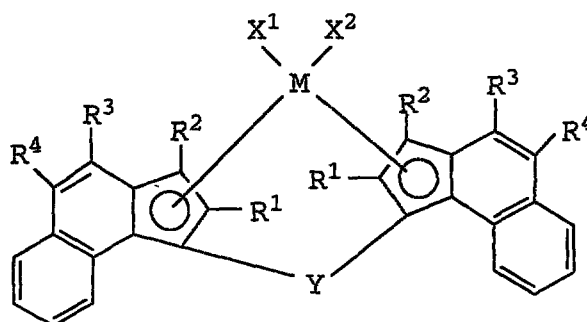
5 Me: methyl; Et: ethyl; Ph: phenyl.



R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	H	H	CH ₂ ^{*2}	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

*2: R³ and R¹², and R⁶ and R¹⁵ are bonded to each other to form a five-membered ring, respectively.

5 Me: methyl; Ph: phenyl



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

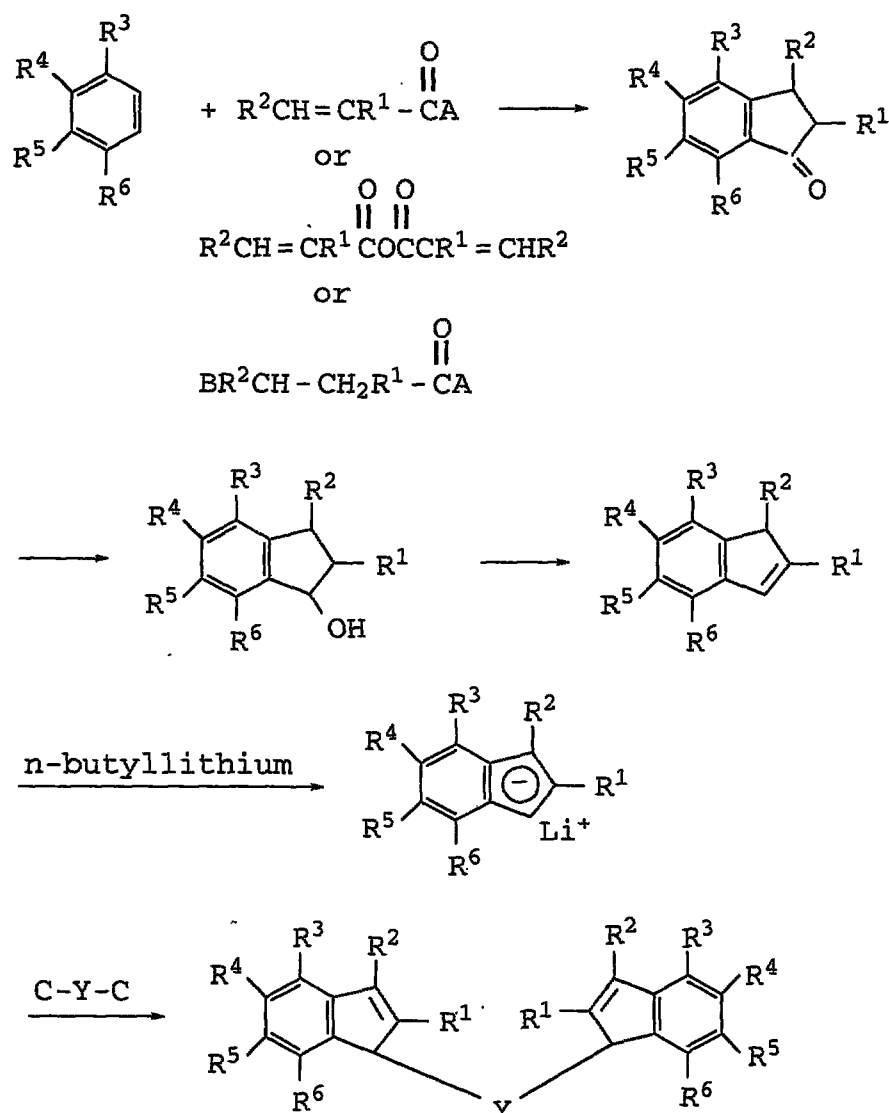
Me: methyl.

5

Also employable in the invention are transition metal compounds wherein zirconium is replaced with titanium or hafnium in the above-mentioned compounds.

The transition metal compounds mentioned above are
 10 used generally in the form of racemic modification as the olefin polymerization catalyst component, but they can be used also in the form of R type or S type.

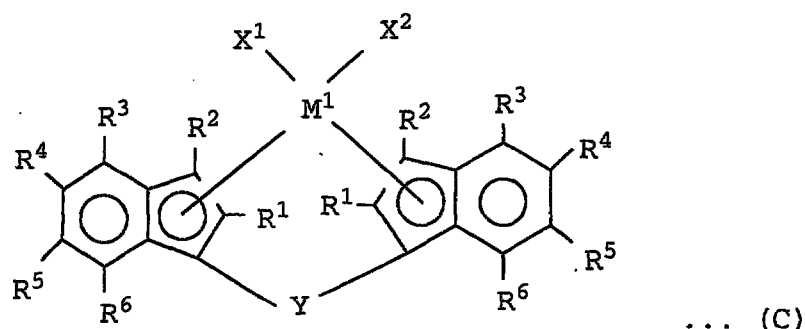
The indene derivative ligands for the transition metal compounds can be synthesized in accordance with ordinary
 15 organic synthesis through, for example, the reaction route described below.



wherein A, B, C are each halogen.

The transition metal compounds used in the invention
 5 can be synthesized from these indene derivatives in
 accordance with conventionally known processes, for
 example, described in Japanese Patent Laid-Open Publication
 No. 268307/1992.

In the present invention, a bridge type transition
 10 metal compound (metallocene compound) represented by the
 following formula (C) is also employable.



In the formula (C), M, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ have
 5 the same meanings described for those in the aforesaid
 formula (B).

Of R³, R⁴, R⁵ and R⁶, two groups including R³ are
 preferably alkyl groups, and it is more preferred that R³
 and R⁵, or R³ and R⁶ are alkyl groups. These alkyl groups
 10 are preferably secondary or tertiary alkyl groups, and may
 be substituted with halogen atoms or silicon-containing
 groups. As the halogen atoms and the silicon-containing
 groups, there can be mentioned those substituents as
 described for R¹ and R².

15 Of the groups R³, R⁴, R⁵ and R⁶, other groups than the
 alkyl groups are each preferably hydrogen.

Examples of the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon
 atoms include straight chain and branched chain alkyl
 groups and cyclic alkyl groups, such as methyl, ethyl, n-
 20 propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl,
 pentyl, hexyl, cyclohexyl, heptyl, octyl, nonyl, dodecyl,
 eicosyl, norbornyl and adamantyl; and arylalkyl groups,

such as benzyl, phenylethyl, phenylpropyl and tolylmethyl. These groups may contain a double bond or a triple bond.

- Two groups selected from R^3 , R^4 , R^5 and R^6 may be bonded to each other to form a monocyclic or polycyclic
- 5 hydrocarbon ring other than the aromatic ring.

Examples of the halogen atoms are those described for R^1 and R^2 .

X^1 , X^2 , Y and R^7 have the same meanings described for those in the aforesaid formula (B).

- 10 Listed below are examples of the metallocene compounds (transition metal compounds) represented by the formula (C).

rac-Dimethylsilylene-bis(4,7-dimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

- 15 rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,7-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

- 20 rac-Dimethylsilylene-bis(2,5,6-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,5,6-tetramethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,5,6,7-pentamethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

- 25 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-n-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-methyl-6-i-propyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-5-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(i-propyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(i-propyl)-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 15 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-sec-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(sec-butyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-tert-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 20 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-cyclohexyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-benzyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 25 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenylethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyldichloromethyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-chloromethyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-trimethylsilylmethyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-trimethylsiloxymethyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

rac-Diethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

15 rac-Di(i-propyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

rac-Di(n-butyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

rac-Di(cyclohexyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

20 rac-Methylphenylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

rac-Diphenylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

25 rac-Diphenylsilylene-bis(2-methyl-4-di(i-propyl)-1-indenyl) zirconium dichloride,

rac-Di(p-tolyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

rac-Di (p-chlorophenyl) silylene-bis (2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis (2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dibromide,

5 rac-Dimethylsilylene-bis (2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,

rac-Dimethylsilylene-bis (2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium methylchloride,

10 rac-Dimethylsilylene-bis (2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium-bis (methanesulfonato),

rac-Dimethylsilylene-bis (2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl) zirconium-bis (p-phenylsulfinato),

rac-Dimethylsilylene-bis (2-methyl-3-methyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,

15 rac-Dimethylsilylene-bis (2-ethyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride, and

rac-Dimethylsilylene-bis (2-phenyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride.

Also employable in the invention are transition metal
20 compounds wherein zirconium is replaced with titanium metal or hafnium metal in the above-mentioned compounds.

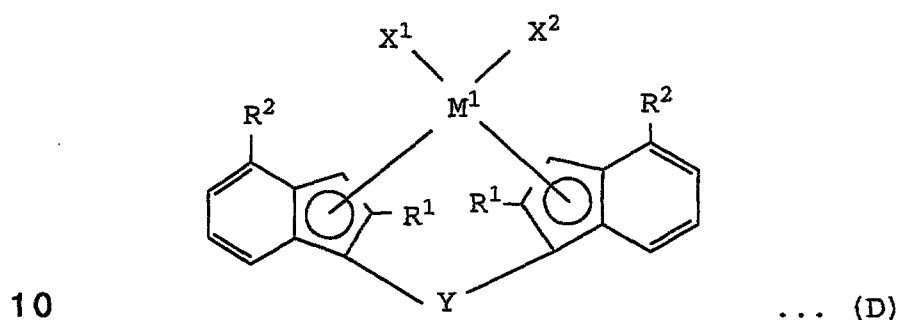
The transition metal compounds mentioned above are used generally in the form of racemic modification, but they can be used also in the form of R type or S type.

25 The indene derivative ligands for the transition metal compounds can be synthesized in accordance with ordinary organic synthesis through, for example, the aforementioned reaction route.

The transition metal compounds (metallocene compounds) represented by the formula (C) can be synthesized from these indene derivatives in accordance with conventionally known processes, for example, described in Japanese Patent

5 Laid-Open Publication No. 268307/1992.

In the present invention, a bridge type transition metal compound (metallocene compound) represented by the following formula (D) is also employable.



In the formula (D), M¹, R¹, X¹, X² and Y have the same meanings as described for those in the aforesaid formula (B) or (C).

15 R¹ is preferably a hydrocarbon group, more preferably a hydrocarbon group of 1 to 4 carbon atoms, e.g., methyl, ethyl, propyl and butyl.

X¹ and X² are each preferably a halogen atom or a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms.

20 R² is an aryl group of 6 to 16 carbon atoms, for example, phenyl, α -naphthyl, β -naphthyl, anthracenyl, phenanthryl, pyrenyl, acenaphthyl, phenalenyl (perinaphthenyl) or aceanthrylenyl. Of these, phenyl or

naphthyl is preferred. These aryl groups may be substituted with halogen atoms, hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms or halogenated hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms such as described for R¹.

- 5 Listed below are examples of the transition metal compounds (metallocene compounds) represented by the formula (D).

rac-Dimethylsilylene-bis(4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

- 10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(α -naphthyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

- 15 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(β -naphthyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(1-anthracenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(2-anthracenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

- 20 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(9-anthracenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(9-phenanthryl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

- 25 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-fluorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(pentafluorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-chlorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(m-chlorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-chlorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(o,p-dichlorophenyl)phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-bromophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-tolyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(m-tolyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 15 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(o-tolyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(o,o'-dimethylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-ethylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 20 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-i-propylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-benzylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 25 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-biphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(m-biphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(m-trimethylsilylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Diphenylsilylene-bis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-phenyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-n-propyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Diethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 15 rac-Di-(i-propyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Di-(n-butyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dicyclohexylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 20 rac-Methylphenylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Diphenylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 25 rac-Di(p-tolyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Di(p-chlorophenyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Methylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Ethylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

5 rac-Dimethylgermylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylstannylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dibromide,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dimethyl,

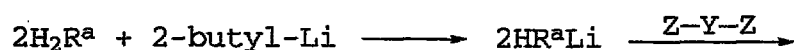
rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium methylchloride,

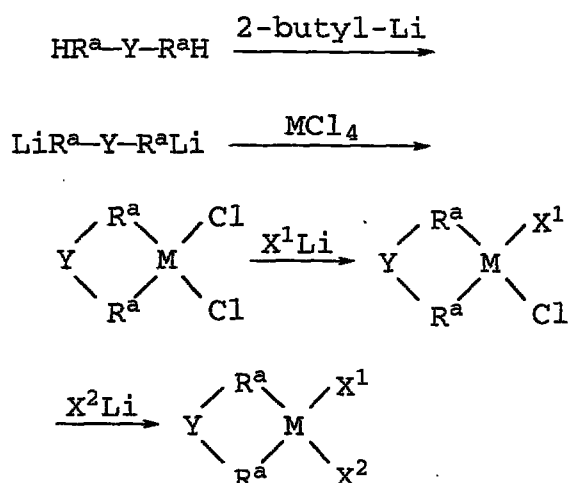
15 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium chloride SO₂Me, and

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium chloride OSO₂Me.

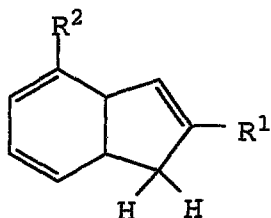
Also employable in the invention are transition metal
20 compounds wherein zirconium is replaced with titanium metal or hafnium metal in the above-mentioned compounds.

The transition metal compounds represented by the formula (D) can be prepared in accordance with "Journal of Organometallic Chem.", 288(1985), pp. 63-67, and European
25 Patent Publication No. 0,320,762 (specification and examples), for example, in the following manner.





5 wherein Z is Cl, Br, I or o-tosyl, and
 H_2R^a is



10 The transition metal compounds (D) are used generally
in the form of racemic modification, but they can be used
also in the form of R type or S type.

In the present invention, a compound represented by
the following formula (VII) can be also employed as the
metallocene compound.

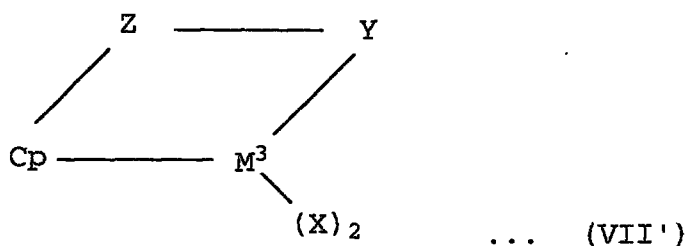
15 $\text{L}^2\text{M}^3\text{X}_2$ (VII)

wherein, M^3 is a metal of Group 4 of the periodic table or
a metal of lanthanide series;

L^2 is a derivative of delocalization π bond group and
imparts restraint geometrical shape to the metal M^3 active
20 site; and

the X's may be the same or different, and are each hydrogen, halogen, a hydrocarbon group, a silyl group or a germyl group, each having 20 or less carbon, silicon or germanium atoms.

- 5 Of the compounds of the formula (VII), preferred are compounds represented by the following formula (VII').



- 10 wherein M^3 is titanium, zirconium or hafnium; X is the same as described above;

Cp is a substituted cyclopentadienyl group which is π -bonded to M^3 and has a substituent Z;

- 15 Z is oxygen, sulfur, boron or an element of Group 14 of the periodic table (e.g., silicon, germanium or tin);

Y is a ligand containing nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur; and

Z and Y may form together a condensed ring.

- 20 Examples of the compounds represented by the formula (VII') include (dimethyl(t-butylamide)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane)titanium dichloride and

((t-butylamide)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyl)titanium dichloride.

The metallocene compounds mentioned above can be used singly or in combination.

Preferred metallocene compound represented by the formula (VII) or (VII') contains a titanium as a center
5 metal.

Of the above-mentioned various metallocene compounds, particularly preferred is the metallocene compound represented by the formula (VII) or (VII').

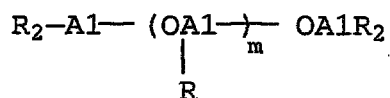
The metallocene compound can be used by being
10 supported on a particulate carrier.

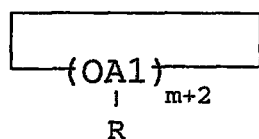
Examples of the particulate carriers include inorganic carriers, such as SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO , ZrO_2 , CaO , TiO_2 , ZnO , SnO_2 , BaO and ThO ; and organic carriers, such as polyethylene, polypropylene, poly-1-butene, poly-4-methyl-
15 1-pentene and a styrene/divinylbenzene copolymer. These particulate carriers can be used singly or in combination.

Next, the organoaluminum oxy-compound (b-2) and the ionizing ionic compound which form the metallocene catalysts are described.

20 The organoaluminum oxy-compound (b-2) may be either aluminoxane conventionally known or a benzene-insoluble organoaluminum oxy-compound exemplified in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 78687/1990.

The conventionally known aluminoxane is specifically
25 represented by the following formula:





wherein R is a hydrocarbon group, such as methyl, ethyl, propyl or butyl, preferably methyl or ethyl, particularly
 5 preferably methyl; and

m is an integer of 2 or more, preferably an integer of 5 to 40.

The aluminoxane may be formed from mixed alkyloxyaluminum units consisting of alkyloxyaluminum units
 10 represented by the formula (OAl(R¹)) and alkyloxyaluminum units represented by the formula (OAl(R²)) (wherein R¹ and R² are each the same hydrocarbon group as described for R, and R¹ and R² are different from each other).

The organoaluminum oxy-compound may contain a small
 15 amount of an organic compound of other metal than aluminum.

Examples of the ionizing ionic compounds includes Lewis acid, ionic compounds, borane compounds and carborane compounds.

The Lewis acid is, for example, a compound represented
 20 by the formula BR₃ (where each R is a phenyl group which may have a substituent such as fluorine, methyl or trifluoromethyl, or a fluorine atom). Examples of such compounds include trifluoroboron, triphenylboron, tris(4-fluorophenyl)boron, tris(3,5-difluorophenyl)boron, tris(4-
 25 fluoromethylphenyl)boron, tris(pentafluorophenyl)boron,

tris(p-tolyl)boron, tris(o-tolyl)boron and tris(3,5-dimethylphenyl)boron.

Examples of the ionic compounds include trialkyl-substituted ammonium salts, N,N,-dialkylanilinium salts,
5 dialkylammonium salts and triarylphosphonium salts.

Particular examples of the trialkyl-substituted ammonium salts include triethylammoniumtetra(phenyl)boron, tripropylammoniumtetra(phenyl)boron and tri(n-butyl)ammoniumtetra(phenyl)boron. Particular examples of
10 the dialkylammonium salts include di(1-propyl)ammoniumtetra(pentafluorophenyl)boron and dicyclohexylammoniumtetra(phenyl)boron. Also employable as the ionic compounds are triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-
15 dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate and ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate.

Examples of the borane compounds include decaborane(14), bis[tri(n-butyl)ammonium]nonaborate, bis[tri(n-butyl)ammonium]decaborate, and salts of metallic
20 borane anions such as bis[tri(n-butyl)ammonium]bis(dodecahydridododecaborate)-nickelate(III).

Examples of the carborane compounds include 4-carbanonaborane(14), 1,3-dicarbanonaborane(13), and salts
25 of metallic carborane anions such as bis[tri(n-butyl)ammonium]bis(undecahydrido-7-carbaundecaborate)nickelate(IV).

The ionizing ionic compounds mentioned above can be used singly or in combination.

The organoaluminum oxy-compound or the ionizing ionic compound can be used by being supported on the aforesaid
5 particulate carrier.

In the preparation of the catalyst, the above-mentioned organoaluminum compounds for forming the titanium catalyst may be used together with the organoaluminum oxy-compound or the ionizing ionic compound.

10 The unsaturated olefin copolymers (A) and (A') employable in the invention can be usually obtained by copolymerizing ethylene (i), an aromatic vinyl compound (ii) and a non-conjugated polyene (iii) and, if necessary, an α -olefin (iv) in the presence of the above catalyst for
15 olefin polymerization. In this case, a hydrocarbon medium is generally used, but an α -olefin may also be used as the medium. The copolymerization can also be performed by any method, such as batch method and continuous method. In
20 case of performing the copolymerization by using the batch method, the above catalyst is used in the following concentration.

When a titanium catalyst comprising a solid titanium catalyst component and an organoaluminum compound is used as the catalyst, the solid titanium catalyst component is
25 used in an amount of usually about 0.001 to 1.0 mmol, preferably about 0.005 to 0.5 mmol, in terms of titanium atom per liter of the polymerization volume. Furthermore, the organoaluminum compound is used in an amount of usually

about 10 to 500 mol, preferably 20 to 200 mol, as a metal atom in the organoaluminum compound per mol of titanium atom in the solid titanium catalyst component. When an electron donor is used, it is used in an amount of usually
5 about 0.001 to 10 mol, preferably about 0.01 to 2 mol, particularly preferably about 0.05 to 1 mol, per mol of metal atom in the organoaluminum compound.

When a vanadium catalyst comprising a soluble vanadium compound and an organoaluminum compound is used as the
10 catalyst, the concentration of the soluble vanadium compound in the polymerization system is usually 0.01 to 5 mmol, preferably 0.05 to 3 mmol, per liter of the polymerization volume. The soluble vanadium compound is preferably fed in a concentration of 10 times or less,
15 preferably 1 to 70 times, more preferably 1 to 5 times, of the concentration of the soluble vanadium compound in the polymerization system. The organoaluminum compound is fed in a molar ratio (Al/V, aluminum atom to vanadium atom in the polymerization system) of 2 or more, preferably 2 to
20 50, more preferably 3 to 20.

The soluble vanadium compound and organoaluminum compound are usually fed after diluting with the above hydrocarbon solvent and/or liquid ethylene, α -olefin and non-conjugated polyene. In this case, the soluble vanadium
25 compound is desirably diluted to the above concentration, but the organoaluminum compound is desirably fed after adjusting to any concentration, e.g. 50 times or less of the concentration in the polymerization system.

When the metallocene catalyst is used as the catalyst, the metallocene compound in the polymerization system is used in an amount of usually 0.00005 to 0.1 mmol, preferably 0.0001 to 0.05 mmol, per liter of the polymerization volume. The organoaluminum compound is used in a molar ratio (Al/M, aluminum atom (Al) to transition metal atom (M) in the metallocene compound) of 1 to 10000, preferably 10 to 5000.

The ionizing ionic compound is used in a molar ratio of ionizing ionic compound to metallocene compound (ionizing ionic compound/metallocene compound) of 0.5 to 20, preferably 1 to 10.

When the organoaluminum compound is used, it is used in an amount of usually about 0 to 5 mmol, preferably about 0 to 2 mmol, per liter of the polymerization volume.

When ethylene (i), an aromatic vinyl compound (ii) and a non-conjugated polyene (iii) and, if necessary, an α -olefin (iv) are copolymerized in the presence of a titanium catalyst, the copolymerization is performed under the conditions of a temperature of usually -20 to $+150^{\circ}\text{C}$, preferably 0 to 120°C , more preferably 0 to 100°C , and a pressure of usually more than 0 and not more than 7.8 MPa (80 kgf/cm^2 , gauge pressure), preferably more than 0 and not more than 4.9 MPa (50 kgf/cm^2 , gauge pressure).

When ethylene (i), an aromatic vinyl compound (ii) and a non-conjugated polyene (iii) and, if necessary, an α -olefin (iv) are copolymerized in the presence of a vanadium catalyst, the copolymerization is performed under the

conditions of a temperature of usually -50 to $+100^{\circ}\text{C}$, preferably -30 to $+80^{\circ}\text{C}$, more preferably -20 to $+60^{\circ}\text{C}$, and a pressure of usually more than 0 and not more than 4.9 MPa (50 kgf/cm², gauge pressure), preferably more than 0 and

5 not more than 2.0 MPa (20 kgf/cm², gauge pressure).

When ethylene (i), an aromatic vinyl compound (ii) and a non-conjugated polyene (iii) and, if necessary, an α -olefin (iv) are copolymerized in the presence of a metallocene catalyst, the copolymerization is performed

10 under the conditions of a temperature of usually -20 to 150°C , preferably 0 to 120°C , more preferably 0 to 100°C , and a pressure of usually more than 0 and not more than 80 kgf/cm², preferably more than 0 and not more than 50 kgf/cm².

15 Ethylene (i), an aromatic vinyl compound (ii) and a non-conjugated polyene (iii) and, if necessary, an α -olefin (iv) are fed to the polymerization system in such amounts that the unsaturated olefin copolymer (A) or unsaturated olefin copolymer (A') having a specific composition as

20 described above can be obtained. In the copolymerization, a molecular weight modifier such as hydrogen can also be used.

When the ethylene (i), aromatic vinyl compound (ii) and non-conjugated polyene (iii) and, if necessary, α -

25 olefin (iv) are copolymerized as described above, the unsaturated olefin copolymer (A) or unsaturated olefin copolymer (A') is usually obtained as a polymer solution containing the same. This polymer solution is treated by a

normal method, thereby obtaining the unsaturated olefin copolymer (A) or (A').

(B) Diene rubber

5 The diene rubber (B) for use in the invention is a conventional diene rubber, and examples thereof include natural rubber (NR), isoprene rubber (IR), styrene/butadiene rubber (SBR), butadiene rubber (BR), chloroprene rubber (CR) and acrylonitrile/butadiene rubber
10 (NBR).

 As the natural rubber (NR), natural rubber standardized by "Green Book" (standard of international quality and packaging of natural rubber of various classes) is generally employed.

15 As the isoprene rubber (IR), isoprene rubber having a specific gravity of 0.91 to 0.94 and a Mooney viscosity $[ML_{1+4}(100^{\circ}C)]$ of 30 to 120 is generally employed.

 As the styrene/butadiene rubber (SBR), styrene/butadiene rubber having a specific gravity of 0.91
20 to 0.98 and a Mooney viscosity $[ML_{1+4}(100^{\circ}C)]$ of 20 to 120 is generally employed.

 As the butadiene rubber (BR), butadiene rubber having a specific gravity of 0.90 to 0.95 and a Mooney viscosity $[ML_{1+4}(100^{\circ}C)]$ of 20 to 120 is generally employed.

25 These diene rubbers can be used singly or in combination of two or more kinds.

Of the above diene rubbers, preferably used are isoprene type rubbers having good balance of mechanical strength, namely, natural rubber and isoprene rubber.

(C) Carbon black

- 5 As the carbon black (C), carbon black generally used for tire side wall can be used in the invention without specific limitation, and examples thereof include SRF, GPF, FEF, HAF, ISAF, SAF, FT and MT.

(D) Vulcanizing agent

- 10 The vulcanizing agent (D) employable in the invention is, for example, sulfur or a sulfur compound.

Examples of sulfur include powdered sulfur, precipitated sulfur, colloidal sulfur, surface-treated sulfur and insoluble sulfur.

- 15 Examples of the sulfur compounds include sulfur chloride, sulfur dichloride and high-molecular polysulfides. Also employable are sulfur compounds which release active sulfur at the vulcanizing temperature to vulcanize the composition such as morpholine disulfide,
20 alkylphenol disulfide, tetramethylthiuram disulfide, dipentamethylenethiuram tetrasulfide and selenium dimethyldithiocarbonate.

Of these, powdered sulfur is preferably employed.

- 25 An organic peroxide is also employable as the vulcanizing agent (D). Examples of the organic peroxides include alkyl peroxides, such as dicumyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, di-tert-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexane, tert-butyldecumyl peroxide, di-tert-

amyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3, 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, α,α -bis(tert-butylperoxy-m-isopropyl)benzene and tert-butyl hydroperoxide; peroxy
 5 esters, such as tert-butyl peroxyacetate, tert-butyl peroxyisobutyrate, tert-butyl peroxyphthalate, tert-butyl peroxyneodecanoate, tert-butyl peroxybenzoate and di-tert-butyl peroxyphthalate; and ketone peroxides, such as dicyclohexanone peroxide. These
 10 organic peroxides can be used singly or in combination.

Of these, preferred are organic peroxides having a temperature, at which the half-life period thereof is one minute, of 130 to 200 °C, for example, dicumyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, di-tert-butylperoxy-3,3,5-
 15 trimethylcyclohexane, tert-butyl dicumyl peroxide, di-tert-amyl peroxide and tert-butyl hydroperoxide.

Of the various vulcanizing agents mentioned above, sulfur or the sulfur compound, especially sulfur, is preferable as the vulcanizing agent (D), because a rubber
 20 composition for a tire side wall having excellent properties can be obtained.

Rubber composition for tire side wall

The rubber composition for tire side wall according to the invention comprises the unsaturated olefin copolymer
 25 (A), the diene rubber (B), and optionally, carbon black (C) and/or the vulcanizing agent (D).

In the rubber composition, the unsaturated olefin copolymer (A) and the diene rubber (B) are desirably

present in a ratio [(A)/(B)] by weight of 20/80 to 80/20, preferably 20/80 to 70/30, more preferably 20/80 to 60/40.

The carbon black (C) is used in an amount of usually 30 to 120 parts by weight, preferably 40 to 100 parts by weight, more preferably 50 to 90 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the diene rubber (B).

When the vulcanizing agent (D) is sulfur or the sulfur compound, the vulcanizing agent (D) is used in an amount of usually 0.1 to 10 parts by weight, preferably 0.5 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the diene rubber (B).

When the vulcanizing agent (D) is an organic peroxide, the vulcanizing agent (D) is used in an amount of usually 0.05 to 15 parts by weight, preferably 0.15 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the diene rubber (B).

If the amount of the unsaturated olefin copolymer is in the above range, ozone crack hardly takes place in the tire side wall formed from the resulting composition and mechanical strength high enough for tire can be maintained.

If the carbon black (C) is used in the above-mentioned amount, the tire side wall obtained from the resulting rubber composition has excellent abrasion resistance and dynamic fatigue resistance.

The rubber composition for tire side wall according to the invention can be prepared by mixing the unsaturated olefin copolymer (A), the diene rubber (B), the carbon black (C) and the vulcanizing agent (D) in accordance with a conventional mixing method for rubber-like polymers, for example, using a mixer such as a Banbury mixer. In the present invention, various ingredients known as rubber compounding ingredients can be used in addition to the above-mentioned components, within limits not prejudicial to the object of the present invention.

Examples of the rubber compounding ingredients include softening agents; rubber reinforcing agents, such as finely divided silicic acid; fillers, such as calcium carbonate light, calcium carbonate heavy, talc, clay and silica; tackifiers; waxes; binder resins; zinc oxide; antistatic agents; ozone crack inhibitors; processing assistants; and vulcanization accelerators. These compounding ingredients can be used singly or in combination of two or more kinds.

As the softening agents, those generally used for rubbers can be widely used. Examples thereof include petroleum type softening agents, such as process oil, lubricating oil, paraffin, liquid paraffin, petroleum asphalt and vaseline; coal tar type softening agents, such as coal tar and coal tar pitch; fatty oil type softening agents, such as castor oil, linseed oil, rapeseed oil and coconut oil; tall oil; factice; waxes, such as beeswax, carnauba wax and lanolin; fatty acids and fatty acid salts, such as ricinoleic acid, palmitic acid, barium stearate,

- calcium stearate and zinc laurate; and synthetic polymer materials, such as petroleum resins, atactic polypropylene and coumarone-indene resins. Of these, petroleum type softening agents are preferably used, and process oil is particularly preferably used. The softening agent can be used in an amount of usually not more than 150 parts by weight, preferably not more than 100 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the diene rubber (B).
- 10 Examples of the vulcanization accelerators include:
 sulfenamide compounds, such as N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS), N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide (OBS), N,N-diisopropyl-2-benzothiazole sulfenamide;
- 15 thiazole compounds, such as 2-mercaptobenzothiazole (MBT), 2-(2,4-dinitrophenyl)mercaptobenzothiazole, 2-(2,6-diethyl-4-morpholiniothio)benzothiazole and dibenzothiazyl disulfide;
- guanidine compounds, such as diphenylguanidine,
- 20 triphenylguanidine, diorthonitrileguanidine, orthonitrile biguanide and diphenylguanidine phthalate;
- aldehyde amine compounds or aldehyde ammonia compounds, such as acetaldehyde-aniline condensate, butylaldehyde-aniline condensate, hexamethylenetetramine
- 25 and acetaldehyde ammonia;
- imidazoline compounds, such as 2-mercaptoimidazoline;

thiourea compounds, such as thiocarbanilide, diethylthiourea, dibutylthiourea, trimethylthiourea and diorthotolylthiourea;

thiuram compounds, such as tetramethylthiuram
5 monosulfide (TMTM), tetramethylthiuram disulfide (TMTD), tetraethylthiuram disulfide, tetrabutylthiuram disulfide and dipentamethylenethiuram tetrasulfide (DPTT);

dithio acid salt compounds, such as zinc dimethyldithiocarbamate, zinc diethyldithiocarbamate, zinc
10 di-n-butylthiocarbamate, zinc ethylphenyldithiocarbamate, zinc butylphenyldithiocarbamate, sodium dimethyldithiocarbamate, selenium dimethyldithiocarbamate and tellurium dimethyldithiocarbamate;

xanthate compounds, such as zinc dibutylxanthate; and
15 other compounds, such as zinc white.

The vulcanization accelerator can be used in an amount of 0.1 to 20 parts by weight, preferably 0.2 to 10 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the diene rubber
20 (B).

For preparing a vulcanized rubber (tire side wall) from the rubber composition for tire side wall according to the invention, the rubber composition obtained as above is molded into a desired shape and then vulcanized.

25 There is no specific limitation on the process for preparing the vulcanized rubber. For example, the following method is employable.

In a mixer such as a Banbury mixer, the unsaturated olefin copolymer (A), the diene rubber (B), the carbon black (C), and if necessary, other rubber compounding ingredients are kneaded at a temperature of 80 to 170 °C for a period of 3 to 10 minutes. Then, using rolls such as open rolls, the vulcanizing agent (D) and if necessary the vulcanization accelerator are added, and the mixture is kneaded at a roll temperature of 40 to 80 °C for a period of 5 to 30 minutes, followed by rolling, to prepare an unvulcanized compounded rubber in the form of a ribbon or a sheet. The unvulcanized compounded rubber is then molded into a desired shape by means of an extrusion molding machine, a calender roll or a press. Simultaneously with the molding, the compounded rubber is heated at a temperature of 150 to 200 °C for a period of 5 to 60 minutes, or after the molding, the molded rubber is introduced into a vulcanizer and heated at a temperature of 150 to 200 °C for a period of 5 to 60 minutes, to obtain a vulcanized rubber. The vulcanization may be conducted where a mold may or may not be used. In case of using no mold, the vulcanization process is generally carried out continuously. For heating the compounded rubber in the vulcanizer, various heating means, such as hot air, glass bead fluidized bed, UHF (ultra high frequency electromagnetic wave) and steam (heating bath), can be employed.

The vulcanized rubber thus obtained is excellent in vibration-damping properties, vibration-isolating

properties and strength properties as well as in heat resistance, weathering resistance and dynamic fatigue resistance.

Rubber composition for tire tread

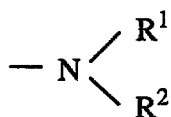
- 5 The rubber composition for tire tread according to the invention comprises the unsaturated olefin copolymer (A') and the diene rubber (B). The unsaturated olefin copolymer (A') may be graft-modified with a polar monomer. The unsaturated ethylene copolymer which is graft-modified
- 10 (hereinafter referred to as "graft-modified unsaturated ethylene copolymer (A')") can be obtained by the reaction of the unsaturated ethylene copolymer (A') with the polar monomer in the presence or absence of a radical initiator.

- As the polar monomers, hydroxy group-containing
- 15 ethylenically unsaturated compounds, amino group-containing ethylenically unsaturated compounds, epoxy group-containing ethylenically unsaturated compounds, unsaturated carboxylic acids or derivatives thereof, vinyl esters and vinyl chloride can be mentioned.

- 20 Examples of the hydroxy group-containing ethylenically unsaturated compounds include (meth)acrylic acid esters, such as hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 3-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy-propyl (meth)acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl
- 25 (meth)acrylate, glycerol mono(meth)acrylate, pentaerythritol mono(meth)acrylate, trimethylolpropane mono(meth)acrylate, tetramethylolthane mono(meth)acrylate, butanediol mono(meth)acrylate, polyethylene glycol

mono(meth)acrylate and 2-(6-hydroxyhexanoiloxy)ethyl
acrylate; and further 10-undecene-1-ol, 1-octene-3-ol, 2-
methanol norbornene, hydroxybutyl vinyl ether, N-
methylolacrylamide, 2-(meth)acryloiloxyethyl acid
5 phosphate, glycerol monoacryl ether, allyl alcohol,
allyloxyethanol, 2-butene-1,4-diol and glycerol mono-
alcohol.

The amino group-containing ethylenically unsaturated
compounds are compounds which contain an ethylenically
10 unsaturated group and an amino group, and include vinyl
monomers containing at least one amino or substituted amino
group of the formula



15

wherein R^1 is hydrogen atom, methyl group or ethyl group,
and R^2 is hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 12,
preferably 1 to 8, or a cycloalkyl group having 6 to 12,
preferably 6 to 8. The alkyl group and the cycloalkyl
20 group may have a substituent.

Examples of the amino group-containing ethylenically
unsaturated compounds include, specifically, vinyl amine
derivatives such as aminoethyl (meth)acrylate,
propylaminoethyl (meth)acrylate, dimethylaminoethyl
25 methacrylate, aminopropyl (meth)acrylate,
phenylaminoethyl methacrylate and cyclohexylaminoethyl
methacrylate; acrylamide derivatives such as acrylamide and

N-methyl acrylamide; aminostyrenes such as p-aminostyrene; and 6-aminoethylsuccinimide and 2-aminoethylsuccinimide.

The epoxy group-containing ethylenically unsaturated compounds are monomers which contain at least one epoxy group per molecule. Examples of the epoxy group-containing ethylenically unsaturated compounds include glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate; mono- and dialkylglycidyl esters of dicarboxylic acids wherein an alkyl group in the alkylglycidyl ester moiety may have 1 to 12 carbon atoms, such as mono- and diglycidyl ester of maleic acid, mono- and diglycidyl ester of fumaric acid, mono- and diglycidyl ester of crotonic acid, mono- and diglycidyl ester of tetrahydrophthalic acid, mono- and diglycidyl ester of itaconic acid, mono- and diglycidyl ester of butenetricarboxylic acid, mono- and diglycidyl ester of citraconic acid, mono- and diglycidyl ester of endo-cis-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid (Nadic AcidTM), mono- and diglycidyl ester of allylsuccinic acid; and further alkylglycidyl esters of p-styrene-carboxylic acid, allyl glycidyl ether, 2-methylallyl glycidyl ether, styrene-p-glycidyl ether, 3,4-epoxy-1-butene, 3,4-epoxy-3-methyl-1-butene, 3,4-epoxy-1-pentene, 3,4-epoxy-3-methyl-1-pentene, 5,6-epoxy-1-hexene and vinylcyclohexene monooxide.

Examples of the unsaturated carboxylic acids include unsaturated carboxylic acids such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, tetrahydrophthalic acid, itaconic acid, citraconic acid,

crotonic acid, isocrotonic acid, norbornene dicarboxylic acid and bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5,6-dicarboxylic acid; and anhydrides thereof and derivatives thereof, such as acid halides, amides, imides and esters, more specifically,

5 maleyl chloride, maleyl imide, maleic anhydride, itaconic anhydride, citraconic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5,6-dicarboxylic anhydride, dimethyl maleate, monomethyl maleate, diethyl maleate, dimethyl fumarate, dimethyl itaconate, diethyl

10 citraconate, dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5,6-dicarboxylate, hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, aminoethyl methacrylate and aminopropyl methacrylate. Of these, preferred are (meth)acrylic acid, maleic anhydride,

15 hydroxyethyl (meth)acrylate, glycidyl methacrylate and aminopropyl methacrylate.

Examples of the vinyl ester compounds include vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl isobutyrate, vinyl pivalate, vinyl caprate, vinyl

20 versatate, vinyl laurate, vinyl stearate, vinyl phthalate, vinyl t-butylphthalate, vinyl salicylate and vinyl cyclohexanoate.

The polar monomer for the graft-modification can be used in an amount of usually 0.1 to 100, preferably 0.5 to

25 80 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A').

The radical initiators for use in the graft-modification are, for example, an organic peroxide and an azo compound.

Specific examples of the organic peroxides include
5 dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexyne-3, 1,3-bis(t-butylperoxyisopropyl)benzene, 1,1-bis(t-butylperoxy)valerate, benzoyl peroxide, t-butylperoxybenzoate, acetyl peroxide, isobutyryl peroxide,
10 octanoyl peroxide, decanoyl peroxide, lauroyl peroxide, 3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide and m-toluyyl peroxide. Examples of the azo compounds include azoisobutyronitrile and dimethylazoisobutyronitrile.

15 The radical initiator is desirably be used in an amount of 0.001 to 10 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A').

The radical initiator may be used by mixing with the unsaturated olefin copolymer (A') and the polar monomer, or
20 by dissolving in a small amount of an organic solvent. Any organic solvent which can dissolve the radical initiator can be used without specific limitation. Examples of the organic solvent include aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene and xylene; aliphatic hydrocarbons, such
25 as pentane, hexane, heptane, octane, nonane and decane, alicyclic hydrocarbons, such as cyclohexane and decahydronaphthalene; chlorinated hydrocarbons, such as chlorobenzene, dichlorobenzene, trichlorobenzene, methylene

chloride, chloroform, carbon tetrachloride and tetrachloroethylene; alcohol solvents, such as methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol and tert-butanol; ketone solvents such as acetone, methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone; ester solvents, such as ethyl acetate and dimethyl phtalate; ether solvents, such as dimethyl ether, diethyl ether, di-n-amyl ether, tetrahydrofuran and dioxyanisole.

In the graft modification of the unsaturated olefin copolymer (A'), there can be used an reducing material, which may serve to increase the graft amount in the resulting graft-modified copolymer (A').

The reducing material includes not only iron(II) ion, chromium ion, cobalt ion, nickel ion, palladium ion, sulfite, hydroxylamine and hydrazine but also compounds containing groups such as -SH, SO_3H , $-\text{NHNH}_2$ and $-\text{COCH}(\text{OH})-$.

Examples of such reducing materials include ferrous chloride, potassium bichromate, cobalt chloride, cobalt naphthenate, palladium chloride, ethanolamine, diethanolamine, N,N-dimethylaniline, hydrazine, ethylmercaptan, benzenesulfonic acid and p-toluenesulfonic acid.

The reducing material can be used in an amount of usually 0.001 to 5 parts by weight, preferably 0.1 to 3 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A').

The graft modification of the unsaturated olefin copolymer (A') can be carried out in a conventional manner.

For example, the unsaturated copolymer (A') is dissolved in an organic solvent, and to the solution is then added the polar monomer and the radical initiator to react them at 70 to 200 °C, preferably 80 to 190 °C, for 0.5 to 15 hours, preferably 1 to 10 hours.

There is no specific limitation on the organic solvent used for graft modifying the unsaturated olefin copolymer (A'), and any organic solvents can be used as far as they dissolve the unsaturated copolymer (A').

Examples of such organic solvents include aromatic hydrocarbon solvents such as benzene, toluene and xylene; and aliphatic hydrocarbon solvents such as pentane, hexane and heptane.

The unsaturated copolymer of ethylene can be reacted with the polar monomer in the absence of any solvent using an extruder or the like to prepare a graft modified unsaturated copolymer of ethylene. In this case, the reaction temperature is usually not lower than the melting point of the unsaturated olefin copolymer (A'), specifically, in the range of 120 to 250 °C. The reaction time under such temperature condition is usually in the range of 0.5 to 10 minutes.

In the graft modified unsaturated olefin copolymer (A') thus prepared, the graft amount of the graft group derived from the polar monomer is in the range of usually 0.1 to 50 % by weight, preferably 0.2 to 30 % by weight.

In the rubber composition for tire tread of the present invention, the weight ratio of the unsaturated

olefin copolymer (A') to the diene rubber (B) is in the range of 1/99 to 50/50, preferably 5/95 to 30/70.

The rubber composition for tire tread of the present invention is a vulcanizable rubber composition and is
5 usually used after vulcanized though it can also be used as an unvulcanized composition. The vulcanization can be carried out using a vulcanizing agent by heating or without using a vulcanizing agent by irradiating electron rays.

When the rubber composition for tire tread of the
10 present invention is vulcanized by heating, a compound which forms a vulcanization system such as a vulcanizing agent, vulcanization accelerator, vulcanization aid or the like can be added to the rubber composition.

As the vulcanizing agents, the above described
15 vulcanizing agents (D) can be used singly or in combination.

Of the above-described various vulcanizing agents, sulfur or a sulfur compound, in particular sulfur, is preferably used because the rubber composition having
20 excellent properties can be obtained.

When the vulcanizing agent is sulfur or a sulfur compound, it can be used in an amount of 0.05 to 15, preferably 0.15 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A').

25 When the sulfur or sulfur compound is used as the vulcanization agent, it is preferable to use a vulcanization accelerator in combination.

As the vulcanization accelerators, the same accelerators described for the composition for tire side wall can be used.

It is preferable that the vulcanization accelerator is
5 used in an amount of 0.1 to 20, preferably 0.2 to 10 parts by weight, based on the unsaturated olefin copolymer (A').

When the organic peroxide is used as the vulcanizing agent, it is preferable to use a vulcanization aid in an amount of 0.5 to 2 mol, more preferably about 1 mol, per
10 mol of the organic peroxide.

Examples of the vulcanization aid include sulfur; quinone dioxime compounds, such as p-quinone dioxime; and further polyfunctional monomers, e.g., (meth)acrylate compounds such as trimethylolpropane trimethacrylate and
15 polyethylene glycol dimethacrylate; allyl compounds, such as diallyl phthalate and triallyl cyanurate; maleimide compounds, such as m-phenylene maleimide; and divinyl benzene.

The rubber composition for tire tread according to the
20 present invention can further comprise conventional rubber compounding ingredients, for example, rubber reinforcing agents such as carbon black and finely-divided silicic acid; softening agents; fillers such as calcium carbonate light, calcium carbonate heavy, talc, clay and silica;
25 tackifiers; waxes; binder resins; zinc white; antioxidants; ozone crack inhibitors; and processing aids. These compounding ingredients may be used singly or in combination.

The reinforcing agent can be added in an amount of 20 to 150, preferably 30 to 100 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total of the unsaturated olefin copolymer (A') and the diene rubber (B). In general, when
5 the reinforcing agent is added in a greater amount, the braking ability on wet road (wet skid) is enhanced, while rolling resistance tends to be lowered. On the other hand, when the reinforcing agent is added in a smaller amount, abrasion resistance tends to be lowered.

10 The rubber composition for tire tread according to the present invention can be prepared by a conventional method for compounded rubbers. For example, the unsaturated olefin copolymer (A'), the diene rubber (B), and optionally, compounding ingredients are kneaded together in
15 an internal mixer, such as a Banbury mixer, a kneader or inter mixer, at a temperature of 80 to 170 °C for 3 to 10 minutes. The kneadate obtained, if necessary, after addition of the vulcanizing agent, vulcanization accelerator or vulcanizing aid thereto, is further kneaded
20 using rolls such as open rolls or a kneader, at a roll temperature of 40 to 80°C for 5 to 30 minutes, followed by rolling, to obtain a compounded rubber. When the kneading in the internal mixer is carried out at a low temperature, for example lower than 60 °C, the vulcanizing agent,
25 vulcanization accelerator, foaming agent and the like can also be kneaded at the same time.

The vulcanized product (vulcanized rubber) of the composition for tire tread according to the present

invention can be obtained by various molding methods, where the above unvulcanized rubber composition is premolded into a desired shape using, for example, a molding machine such as a calendar roll, a press, an injection molding machine or a transfer molding machine, and then or at the same time of the molding, the vulcanization is carried out by heating in a vulcanizer or by irradiation of electron rays.

In order to effect the vulcanization, various heating means, such as hot air, glass beads fluidized bed, UHF (ultra high frequency electromagnetic wave), steam or LCM (liquid molten salt bath), can be employed. It is preferable that the heating is carried out at a temperature of 150 to 270°C for 1 to 30 minutes.

Further, when the vulcanization is performed by irradiation of electron rays without the use of any vulcanizing agent, the premolded rubber composition obtained as above can be irradiated with electron rays having an energy of 0.1 to 10 MeV, preferably 0.3 to 2 MeV, so that the dose becomes 0.5 to 35 Mrad, preferably 0.5 to 10 Mrad.

In the vulcanization, a mold may or may not be used. In case where the mold is not used, the vulcanization is usually carried out continuously,

The vulcanized rubber obtained as described above has excellent strength properties, abrasion resistance and braking ability on wet road as well as small rolling resistance so that it is suitable for use as a tire tread rubber.

EFFECT OF THE INVENTION

The rubber composition for tire side wall according to the invention has excellent strength properties and flex
5 fatigue resistance. From the rubber composition, a tire side wall of low fuel consumption can be obtained.

The rubber composition for tire tread according to the invention can provide a tire tread having excellent strength properties, abrasion resistance and braking
10 ability on wet road (wet skid) as well as small rolling resistance.

EXAMPLE

The present invention is further described with
15 reference to the following examples, but it should be construed that the invention is in no way limited to those examples.

Test MethodTensile test

20 Tensile strength (TB) and elongation (EB) were measured in accordance with JIS K 6301.

Hardness test

JIS A hardness (HS) was measured in accordance with JIS K 6301.

25 Extension fatigue test (Monsanto fatigue test)

The vulcanized rubber sheet was punched to prepare a dumbbell specimen of No. 1 described in JIS K 6301, and a longitudinal notch of 2 mm was given to the center of the

specimen. Out of 60 specimens obtained as above, 20 specimens were extended until they had an extensibility of 40 %, and they were fatigued under the conditions of a preset temperature of 40 °C and a revolution speed of 300 rpm, to obtain a mean value of the number of revolutions at which the dumbbell specimen was broken. Further, an extension fatigue test was carried out in the same manner as above, except that the extensibility was varied to 80 % or 150 %.

10 Monsanto fatigue tester

Frequency: 5 Hz

Temperature: 27 °C

Dynamic viscoelasticity test

A vulcanized rubber sheet having a thickness of 2 mm was subjected to dynamic viscoelasticity test using a viscoelasticity tester (RDS-2 model) available from Rheometric Co. under the conditions of a measuring temperature of 25 °C, a frequency of 10 Hz and a strain of 1 %, to obtain dynamic modulus (kg/cm²) and loss dynamic modulus (kg/cm²). Using these values, dissipation factor (tanδ) was calculated from the following equations.

$$G_s = G' + iG''$$

(G_s: static modulus, real part G': dynamic modulus, imaginary part G'': loss of dynamic modulus)

25 $\tan \delta = G''/G'$

The dissipation factor (tan δ) is an indication of fuel consumption properties, and the smaller the dissipation factor value, the lower the fuel consumption.

It is theoretically known that when strain is applied to a rubber material, the heat value is directly proportional to the square of the applied strain and is proportional to the frequency and $\tan \delta$. The more the force transferred to a tire is consumed as heat, not but rolling force, the worse is fuel consumption. Therefore, a tire side wall material having a small value as $\tan \delta$ which relates to generation of heat can be considered as a material of low fuel consumption.

10 Rambong abrasion

Measured using a rambong abrasion tester available from Iwasaki Seisakusyo K.K. under the following conditions:

Measuring conditions:

- 15 Load: 3 kg
 Peripheral speed of sample: 150 m/min
 Peripheral speed of wheel: 100 m/min

Tan δ

- 20 The $\tan \delta$ value of the rubber composition for tire tread was measured using a dynamic spectrometer available from Rheometrics Co. under the following conditions:

Measuring conditions:

- Share strain: 0.5 %
 Frequency: 15 Hz

25

Synthesis 1

A 1.5-liter autoclave was thoroughly purged with nitrogen, and the autoclave was charged with 430 ml of hexane, 50 ml of styrene and 8 ml of 4-ethylidene-8-methyl-1,7-nonadiene (EMND). Further, propylene was introduced so that the pressure in the system became 2.5 kg/cm². Then, the system was heated to 40 °C with stirring, and ethylene was fed so that the pressure in the system became 8 kg/cm². Into a different reactor, 9.2 mmol of methylaluminoxane (available from Tosoh Aquzo K.K., 3 wt% toluene solution) and 0.018 mmol of (dimethyl(tert-butylamide)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane)dichloride titanium synthesized by a conventional process were introduced. After the resulting solution was stirred for 15 minutes in the reactor, the solution was transferred into the autoclave to initiate polymerization. To the autoclave, ethylene was continuously fed so that the pressure in the system was maintained at 8 kg/cm² during the polymerization, and the polymerization was performed for 30 minutes. Thereafter, 5 ml of methanol was added to terminate the polymerization. After the polymerization was completed, a polymer was precipitated from the reaction solution with 1 liter of methanol. The precipitated polymer was washed twice with 1 liter of methanol and then vacuum dried at 130 °C for 12 hours. As a result, 14 g of an ethylene/propylene/styrene/EMND copolymer (copolymer (a)) was obtained. In the copolymer (a), the molar ratio of constituent units derived from ethylene to constituent units derived from propylene was 73/27

(ethylene/propylene), and the molar ratio of the total of constituent units derived from ethylene and constituent units derived from propylene to constituent units derived from styrene was 94/6 (ethylene+propylene/styrene). The copolymer (a) had an iodine value of 22 and an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 2.2 dl/g.

Synthesis 2

10 A 1.5-liter autoclave was thoroughly purged with nitrogen, and the autoclave was charged with 430 ml of toluene, 40 ml of styrene and 4.5 ml of EMND. Further, propylene was introduced so that the pressure in the system became 3.0 kg/cm². Then, the system was heated to 40 °C
15 with stirring, and ethylene was fed so that the pressure in the system became 10 kg/cm².

Thereafter, polymerization reaction was carried out in the same manner as in Synthesis 1, except that ethylene was continuously fed so that the pressure in the system was
20 maintained at 10 kg/cm². As a result, 18 g of an ethylene/propylene/styrene/EMND copolymer (copolymer (b)) was obtained. In the copolymer (b), the molar ratio of constituent units derived from ethylene to constituent units derived from propylene was 78/22
25 (ethylene/propylene), and the molar ratio of the total of constituent units derived from ethylene and constituent units derived from propylene to constituent units derived from styrene was 95/5 (ethylene+propylene/styrene). The

copolymer (b) had an iodine value of 25 and an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 3.3 dl/g.

5 Synthesis 3

A 1.5-liter autoclave was thoroughly purged with nitrogen, and the autoclave was charged with 460 ml of toluene, 35 ml of styrene and 8 ml of EMND. Further, 1-butene was introduced so that the pressure in the system became 1.7 kg/cm². Then, the system was heated to 40 °C with stirring, and ethylene was fed so that the pressure in the system became 10 kg/cm².

Thereafter, polymerization reaction was carried out in the same manner as in Synthesis 1, except that ethylene was continuously fed so that the pressure in the system was maintained at 10 kg/cm². As a result, 15 g of an ethylene/1-butene/styrene/EMND copolymer (copolymer (c)) was obtained. In the copolymer (c), the molar ratio of constituent units derived from ethylene to constituent units derived from 1-butene was 82/18 (ethylene/1-butene), and the molar ratio of the total of constituent units derived from ethylene and constituent units derived from 1-butene to constituent units derived from styrene was 95/5 (ethylene+1-butene/styrene). The copolymer (c) had an iodine value of 27 and an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 3.0 dl/g.

Synthesis 4

A 1.5-liter autoclave was thoroughly purged with nitrogen, and the autoclave was charged with 430 ml of toluene, 30 ml of styrene, 8 ml of EMND and 40 ml of 1-octene. Then, the system was heated to 50 °C with stirring, and ethylene was fed so that the pressure in the system became 10 kg/cm².

Thereafter, polymerization reaction was carried out in the same manner as in Synthesis 1, except that ethylene was continuously fed so that the pressure in the system was maintained at 10 kg/cm². As a result, 19 g of an ethylene/1-octene/styrene/EMND copolymer (copolymer (d)) was obtained. In the copolymer (d), the molar ratio of constituent units derived from ethylene to constituent units derived from 1-octene was 85/15 (ethylene/1-octene), and the molar ratio of the total of constituent units derived from ethylene and constituent units derived from 1-octene to constituent units derived from styrene was 96/4 (ethylene+1-octene/styrene). The copolymer (d) had an iodine value of 24 and an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 3.4 dl/g.

Synthesis 5

An ethylene/propylene/styrene/EMND copolymer (copolymer (f)) was obtained in the same manner as in Synthesis 1, except that (dimethyl(tert-butylamide)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane)dichloride titanium was replaced with isopropylidene-bis(indenyl)zirconium dichloride

synthesized by a conventional process. In the copolymer (f), the molar ratio of constituent units derived from ethylene to constituent units derived from propylene was 75/25 (ethylene/propylene), and the molar ratio of the total of constituent units derived from ethylene and constituent units derived from propylene to constituent units derived from styrene was 92/8 (ethylene+propylene/styrene). The copolymer (f) had an iodine value of 19 and an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 1.7 dl/g.

Example 1

Preparation of vulcanized rubber

In a 1.7-liter Banbury mixer, the copolymer (a) prepared in Synthesis 1, natural rubber (No. RSS1, produced in Malaysia), zinc white, stearic acid, N-339 carbon black (Asahi #75™, available from Asahi Carbon K.K.), naphthenic oil (Sansen 4240™, available from Nippon San Sekiyu K.K.) and an anti-aging agent (N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, trade name: Nocrac 810-NA™, available from Ouchi Shinko Kagaku Kogyo K.K.) were kneaded. To the kneadate, a vulcanization accelerator TMTM, a vulcanization accelerator OBS and sulfur were added, and the mixture was kneaded by 8-inch rolls (front roll/back roll: 65/65 °C, 16/18 rpm) to obtain an unvulcanized compounded rubber. The natural rubber was masticated, prior to use, in accordance with a conventional method using open rolls

having been adjusted to 40 °C and thereby had a Mooney viscosity $[ML_{1+4}(100^{\circ}C)]$ of 60.

- 5 Copolymer (a): 30 parts by weight
Natural rubber: 70 parts by weight
Zinc white: 5 parts by weight
Stearic acid: 1 part by weight
N-339 Carbon black: 75 parts by weight
Naphthenic oil: 60 parts by weight
10 Anti-aging agent: 1 part by weight
Vulcanization accelerator TMTM: 0.5 part by weight
Vulcanization accelerator OBS: 1.2 parts by weight
Sulfur: 2.0 parts by weight
- 15 The unvulcanized compounded rubber obtained above was heated for 10 minutes by means of a press having been heated to 160 °C, to prepare a vulcanized rubber sheet having a thickness of 2 mm. Then, the vulcanized rubber sheet was subjected to the above-described tests. The
20 results are set forth in Table 1.

Example 2

- The procedure of Example 1 was repeated, except that a copolymer (b) prepared in Synthesis 2 was used in place of
25 the copolymer (a). The results are set forth in Table 1.

Example 3

The procedure of Example 1 was repeated, except that a copolymer (c) prepared in Synthesis 3 was used in place of the copolymer (a). The results are set forth in Table 1.

5 Example 4

The procedure of Example 1 was repeated, except that a copolymer (d) prepared in Synthesis 4 was used in place of the copolymer (a). The results are set forth in Table 1.

10 Example 5

The procedure of Example 1 was repeated, except that a copolymer (f) prepared in Synthesis 5 was used in place of the copolymer (a). The results are set forth in Table 1.

15 Comparative Example 1

The procedure of Example 1 was repeated, except that the copolymer (a) was not used and 100 parts by weight of an ethylene/propylene/EMND copolymer (copolymer (e), ethylene/propylene (by mol) = 68/32, iodine value: 22,
20 intrinsic viscosity $[\eta]$ measured in decalin at 135 °C: 2.2 dl/g) was used. The results are set forth in Table 1.

Table 1

	Example					Comp. Ex.
	1	2	3	4	5	1
Unsaturated olefin copolymer						
Copolymer (a)	30	-	-	-	-	-
Copolymer (b)	-	30	-	-	-	-
Copolymer (c)	-	-	30	-	-	-
Copolymer (d)	-	-	-	30	-	-
Copolymer (e)	-	-	-	-	-	100
Copolymer (f)	-	-	-	-	30	-
Diene rubber						
NR	70	70	70	70	70	-
Carbon black	75	75	75	75	75	75
Vulcanization agent (sulfur)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Physical properties						
T _B (MPa)	16	19	20	20	14	12
E _B (%)	500	600	640	580	480	500
H _S (JIS A)	56	58	57	56	54	55
Extension						
40 % (times)	>10 ⁵	>10 ⁵	>10 ⁵	>10 ⁵	>10 ⁵	45000
80 % (times)	35000	42000	66000	51000	34000	9400
150 % (times)	12000	18000	35000	28000	11000	4100
tan δ (25°C)	0.08	0.07	0.05	0.06	0.10	0.15

5 Synthesis 6

Preparation of unsaturated olefin copolymer (A')

A 1-liter reaction vessel equipped with a condenser and a stirrer was thoroughly purged with nitrogen, and the reaction vessel was charged with 495 ml of toluene, 5 ml of styrene and 5 ml of 8-methyl-4-ethylidene-1,7-nonadiene (EMN) and then saturated with ethylene with stirring. Then, the system was heated to 35°C, and 9 mM of methylaluminoxane (manufactured by Toso Aquzo K.K., 10 wt% toluene solution) and 0.03 mmol (0.01 mM toluene solution)

of (dimethyl(t-butylamide)(tetramethyl- η 5-cyclopentadienyl)silane)titanium dichloride were added. The polymerization was performed at 40°C for 60 minutes while continuously feeding ethylene at a rate of 100 N

5 liter/hour. After the polymerization was completed, 250 ml of isobutyl alcohol and 10 ml of aqueous hydrochloric acid were added, followed by heating with stirring at 80°C for 30 minutes. The reaction solution containing isobutyl alcohol was transferred to a dropping funnel and washed

10 twice with 250 ml of water, and then oil-water separation was performed. Then, the oil layer was added to 3 liters of methanol to precipitate a polymer. The precipitated polymer was vacuum dried at 130°C for 12 hours. The yield was 7.4 g.

15 The molar ratio (ethylene/styrene) of ethylene to styrene, constituting the resulting unsaturated olefin copolymer (copolymer rubber (g)), was 98/2 and the iodine value was 18. The intrinsic viscosity $[\eta]$ measured in decalin at 135°C was 4.5 dl/g. The results are summarized

20 in Table 2.

Synthesis 7 to Synthesis 10

The procedure of Synthesis 6 was repeated, except that the charge amount of monomers was changed to the amount

25 shown in Table 2, to obtain unsaturated olefin copolymers (copolymer rubbers (h) to (k)), respectively. The results are shown in Table 2.

Synthesis 11

An unsaturated olefin copolymer (copolymer rubber (1)) was obtained in the same manner as in Synthesis 10, except the catalyst was replaced with isopropylidene-

5 bis(indenyl)zirconium dichloride synthesized by a conventional process. The results are shown in Table 2.

Table 2

Copolymer rubber	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)
Polymerization conditions						
Charged toluene (ml)	495	480	470	400	450	495
Charged styrene (ml)	5	20	30	100	50	5
Charged polyene (ml)	5	8	5	3	-	5
Reaction temperature (°C)	40	30	30	30	40	40
Reaction time (min.)	60	75	75	75	60	60
Yield (g)	7.4	5.2	5.0	9.5	15	-
Physical properties of rubber						
Ethylene/styrene (mol)	98/2	91/9	88/12	60/40	77/23	98/2
Kind of polyene	EMN	EMN	ENB	ENB	-	EMN
Iodine value (g/100 g rubber)	18	33	22	8	0	17
Intrinsic viscosity (dl/g)	4.5	2.5	1.8	1.3	1.3	4.0

ENB: 5-ethylidenenorbornene

EMN: 8-methyl-4-ethylidene-1,7-nonadiene

Examples 6 to 11 and Comparative Examples 2 to 6

Copolymer rubbers (g) to (l) of Synthesis 6 to Synthesis 11 were each mixed in accordance with Table 3 or Table 4. The resulting mixture was kneaded by 8-inch open
5 rolls and then vulcanized at 150°C for 20 minutes to obtain a vulcanized rubber. Then, the physical properties of each vulcanized rubber were measured.

The rubber properties were evaluated by the above-described test methods. Namely, the strength
10 characteristics were evaluated by the tensile strength (T_B), the abrasion resistance was evaluated by the rambong method, the braking performance on wet road (wet skid) was evaluated by $\tan \delta$ at 0°C using a spectrometer and the rolling resistance was evaluated by $\tan \delta$ at 50°C using a
15 spectrometer, respectively.

Table 3

Amount: parts by weight

Amount: parts by weight						
		Example No.			Comparative Example No.	
		6	7	8	2	3
Copolymer rubber (A') *1						
(g)		30	-	-	-	-
(h)		-	30	-	-	-
(i)		-	-	30	-	-
(j)		-	-	-	30	-
(k)		-	-	-	-	30
EPDM	*2	-	-	-	-	-
Diene rubber (B)						
NR	*3	70	70	70	70	70
SBR	*4	-	-	-	-	-
Carbon black	*5	45	45	45	45	45
Zinc white		2	2	2	2	2
Sulfur		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Vulcanization accelerator	*6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Physical properties						
T _g (MPa)		237	228	192	188	175
Rambong abrasion		0.049	0.050	0.057	0.063	0.088
tan δ (0°C)	*7	0.28	0.30	0.31	0.48	0.41
tan δ (50°C)	*8	0.055	0.061	0.066	0.15	0.13

Table 4

Amount: parts by weight						
	Example No.			Comparative Example No.		
	9	10	11	4	5	6
Copolymer rubber (A') *1						
(g)	20	-	-	-	-	-
(h)	-	20	-	-	-	-
(i)	-	-	-	-	60	-
(j)	-	-	-	-	-	-
(k)	-	-	-	-	-	-
(l)	-	-	30	-	-	-
EPDM *2	-	-	-	-	-	30
Diene rubber (B)						
NR *3	50	50	70	100	40	70
SBR *4	30	30	-	-	-	-
Carbon black *5	45	45	45	45	45	45
Zinc white	2	2	2	2	2	2
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Vulcanization accelerator *6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Physical properties						
T _s (MPa)	252	246	235	220	181	181
Rambong abrasion	0.046	0.047	0.050	0.051	0.075	0.085
tan δ (0°C) *7	0.32	0.34	0.29	0.14	0.53	0.14
tan δ (50°C) *8	0.045	0.047	0.056	0.045	0.095	0.060

Note of Table 3 and Table 4

*1: see Synthesis 6 to Synthesis 11

5 *2: Ethylene/propylene/diene copolymer rubber

*3: Natural rubber, RSS#3

*4: Styrene/butadiene copolymer rubber, Nippol 1502 (trade mark) manufactured by Nippon Gosei Gomu Co., Ltd.

*5: N339 (trade mark) manufactured by Asahi Carbon Co., Ltd.

*6: N-t-butyl-2-benzothiazyl sulfenamide

*7: The larger the value of $\tan \delta$ (0°C), the better the
5 braking properties.

*8: The smaller the value of $\tan \delta$ (50°C), the smaller the rolling resistance and the smaller the fuel cost.



What is claimed is:

1. A rubber composition for tire side wall, comprising:

(A) an unsaturated olefin copolymer prepared from

5 (i) ethylene,

(ii) an aromatic vinyl compound,

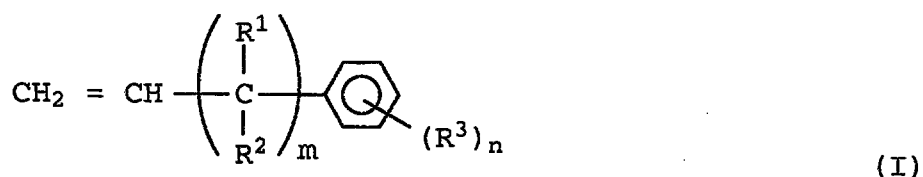
(iii) a non-conjugated polyene, and optionally

(iv) an α -olefin having 3 or more carbon atoms,

in which the molar ratio [(i)/(iv)] of constituent units
10 derived from ethylene (i) to constituent units derived from
the α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) is in the
range of from 100/0 to 40/60, the molar ratio
[$((i)+(iv))/(ii)$] of the sum of constituent units derived
from ethylene (i) and constituent units derived from the α -
15 olefin having 3 or more carbon atoms (iv) to constituent
units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is in
the range of from 98/2 to 60/40, the intrinsic viscosity
[η] measured in decalin at 135°C is in the range of from
1.0 to 6.0 dl/g, and the iodine number is in the range of
20 from 10 to 50; and

(B) a diene rubber.

2. The rubber composition for tire side wall according
to claim 1, wherein the aromatic vinyl compound (ii) is an
25 aromatic vinyl compound represented by the following
general formula:



wherein R^1 and R^2 may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 8 carbon atoms;

- 5 R^3 is an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, alkoxy group, carboxyl group, acyloxy group, acyloxy-substituted alkyl group, hydroxyl group or halogen atom; m is an integer of from 0 to 5; and n is an integer of from 0 to 2.

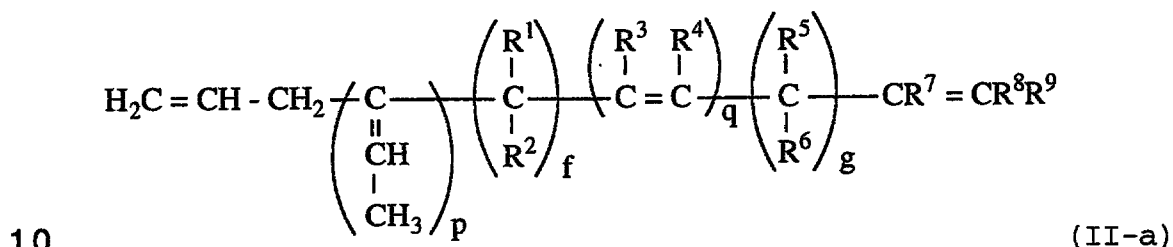
- 10 3. The rubber composition for tire side wall according to claim 1 or 2, further comprising carbon black (C) and/or a vulcanizing agent (D), in addition to the unsaturated olefin copolymer (A) and the diene rubber (B).

- 15 4. The rubber composition for tire side wall according to any one of claims 1 to 3, wherein the content of the unsaturated olefin copolymer (A) is from 20 to 80 parts by weight and the content of the diene rubber (B) is from 20 to 80 parts by weight, based on 100 parts by weight
20 of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and diene rubber (B).

5. The rubber composition for tire side wall according to any one of claims 1 to 4, wherein the non-
25 conjugated polyene (iii) is at least one non-conjugated



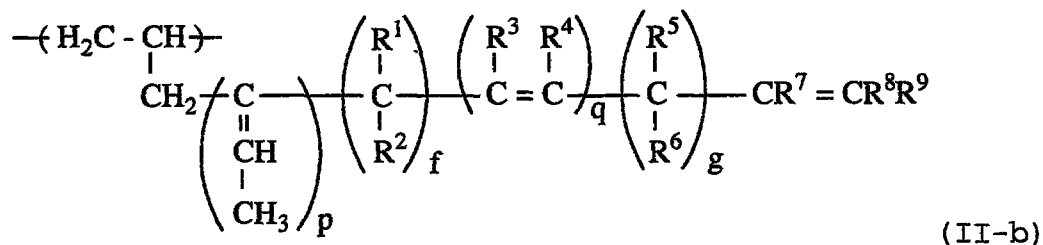
- triene or tetraene selected from compounds represented by the following general formula (II-a), constituent units derived from the non-conjugated polyene being represented by the following general formula (II-b), and compounds
- 5 represented by the following general formula (III-a), constituent units derived from the non-conjugated polyene being represented by the following general formula (III-b):



- wherein p and q may be the same as or different from each other, and are each 0 or 1, with the proviso that each of p and q is not 0 at the same time; f is an integer of 0 to 5,
- 15 with the proviso that f is not 0 when p and q are each 1; g is an integer of 1 to 6; R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; R⁸ is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; and R⁹ is a
- 20 hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms or a group represented by -(CH₂)_n-CR¹⁰=CR¹¹R¹² (n is an integer of 1 to 5, R¹⁰ and R¹¹ may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, and R¹² is an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms),

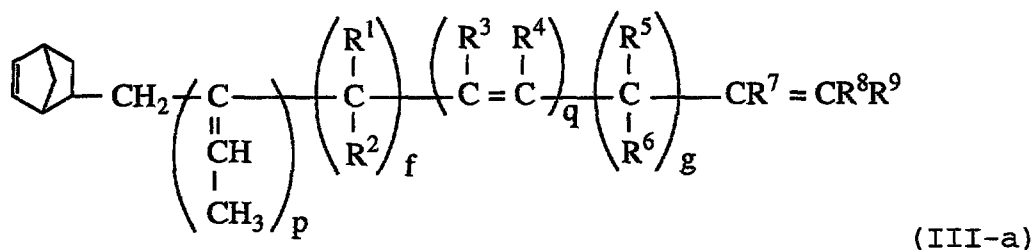


with the proviso that when p and q are each 1, R⁹ is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms;



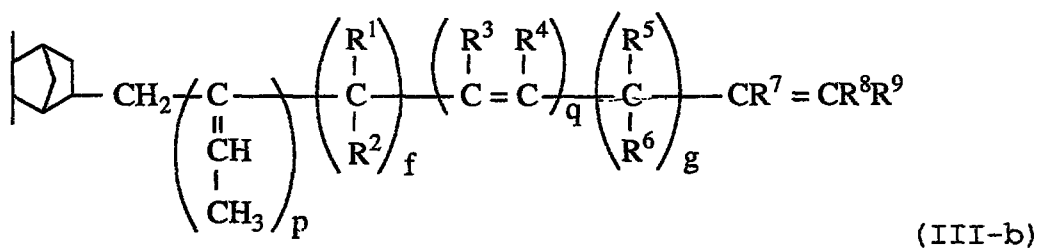
5

wherein p, q, f, g, and R¹ to R⁹ have the same meanings as in the formula (II-a);



10

wherein p, q, f, g, and R¹ to R⁹ have the same meanings as in the formula (II-a);

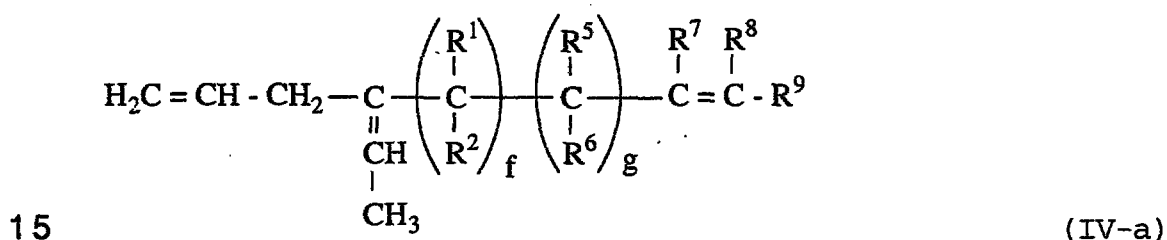


15

wherein p, q, f, g, and R¹ to R⁹ have the same meanings as in the formula (II-a).



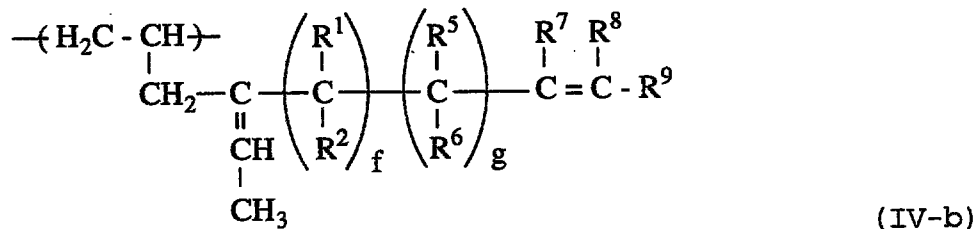
6. The rubber composition for tire side wall according to claim 5, wherein the non-conjugated triene or tetraene represented by the general formula (II-a) is a compound represented by the following general formula (IV-a),
- 5 constituent units derived from the non-conjugated triene or tetraene being represented by the following general formula (IV-b), and the non-conjugated triene or tetraene represented by the above general formula (III-a) is a compound represented by the following general formula (V-a), constituent units derived from the non-conjugated
- 10 triene or tetraene being represented by the following general formula (V-b):



- wherein f is an integer of 0 to 5; g is an integer of 1 to 6; R¹, R², R⁵, R⁶ and R⁷ may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon
- 20 atoms; R⁸ is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; and R⁹ is a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms or a group represented by -(CH₂)_n-CR¹⁰=CR¹¹R¹² (n is an integer of 1 to 5, R¹⁰ and R¹¹ may be the same as or different from each other and are each a

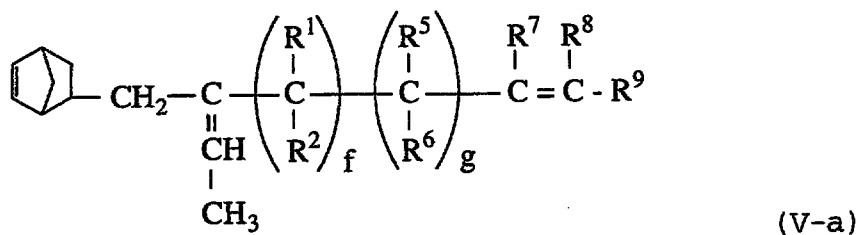


hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, and R¹² is an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms);



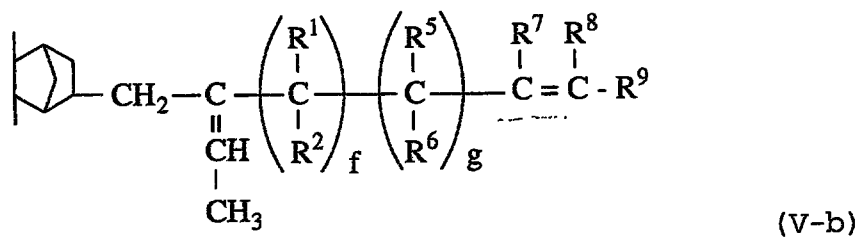
5

wherein f, g, R¹, R², and R⁵ to R⁹ have the same meanings as in the formula (IV-a);



10

wherein f, g, R¹, R², and R⁵ to R⁹ have the same meanings as in the formula (IV-a);



15

wherein f, g, R¹, R², and R⁵ to R⁹ have the same meanings as in the formula (IV-a).

7. The rubber composition for tire side wall according to any one of claims 1 to 4, wherein the non-conjugated



polyene (iii) is at least one non-conjugated triene or tetraene selected from compounds represented by the above general formula (II-a), constituent units derived from the non-conjugated polyene being represented by the above
5 general formula (II-b).

8. The rubber composition for tire side wall according to claim 7, wherein the non-conjugated triene or tetraene represented by the above general formula (II-a) is at least
10 one non-conjugated triene or tetraene selected from compounds represented by the above general formula (IV-a), constituent units derived from the non-conjugated triene or tetraene being represented by the above general formula (IV-b).

15 9. The rubber composition for tire side wall according to any one of claims 1 to 8, wherein the diene rubber (B) is at least one rubber selected from the group consisting of natural rubber, isoprene rubber, styrene-butadiene
20 rubber and butadiene rubber.

10. A rubber composition for tire tread comprising:
(A') an unsaturated olefin copolymer prepared from
(i) ethylene,
25 (ii) an aromatic vinyl compound,
(iii) a non-conjugated polyene, and optionally
(iv) an α -olefin having 3 or more carbon atoms,



- in which the molar ratio [(i)/(iv)] of constituent units derived from ethylene (i) to constituent units derived from the α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) is in the range of from 100/0 to 40/60, and the molar ratio
- 5 [(i)+(iv))/(ii)] of the sum of constituent units derived from ethylene (i) and constituent units derived from the α -olefin having 3 or more carbon atoms (iv) to constituent units derived from aromatic vinyl compound (ii) is in the range of from 99/1 to 85/15, and
- 10 (B) a diene rubber,
- wherein the weight ratio [(A')/(B)] of the unsaturated olefin copolymer (A') to the diene rubber (B) is from 1/99 to 50/50.
- 15 11. The rubber composition for tire tread according to claim 10, wherein the intrinsic viscosity $[\eta]$ measured in decalin at 135°C of the unsaturated olefin copolymer (A') is from 1 to 10 dl/g.
- 20 12. The rubber composition for tire tread according to claim 10 or 11, wherein the iodine number of the unsaturated olefin copolymer (A') is from 1 to 50.
- 25 13. The rubber composition for tire tread according to any one of claims 10 to 12, wherein the non-conjugated polyene (iii) constituting the unsaturated olefin copolymer (A') is a triene or tetraene of hydrocarbons.



14. The rubber composition for tire tread according to any one of claims 10 to 12, wherein the non-conjugated polyene (iii) constituting the unsaturated olefin copolymer (A') is a non-conjugated triene or tetraene represented by
5 the above general formula (II-a) or (III-a).

15. The rubber composition for tire tread according to any one of claims 10 to 12, wherein the non-conjugated polyene (iii) constituting the unsaturated olefin copolymer
10 (A') is a non-conjugated triene or tetraene represented by the above general formula (IV-a) or (V-a).

16. The rubber composition for tire tread according to any one of claims 13 to 15, wherein the non-conjugated
15 triene or tetraene is a non-conjugated triene or tetraene having a total of 9 or more hydrogen atoms directly bonded to all the carbon atoms adjacent to all the carbon-carbon double bonds in one molecule.

20 17. The rubber composition for tire tread according to any one of claims 10 to 16, wherein the diene rubber (B) is natural rubber, isoprene rubber, styrene/butadiene copolymer rubber, butadiene rubber or a mixture thereof.



ABSTRACT

The rubber composition for tire side wall of the invention provides a rubber material for tire side wall, which has excellent strength properties and bending fatigue resistance and can afford a tire side wall of low fuel consumption. The rubber composition comprises an unsaturated olefin copolymer (A) obtained from ethylene (i), an aromatic vinyl compound (ii), a non-conjugated polyene (iii) and, if necessary, an α -olefin having at least 3 carbon atoms (iv), wherein [(i)/(iv)] (molar ratio of constituent units) is from 100/0 to 40/60, [((i)+(iv))/(ii)] (molar ratio of constituent units) is from 98/2 to 60/40, an intrinsic viscosity $[\eta]$ measured in decalin at 135°C is from 1.0 to 6.0 dl/g, and an iodine value is from 10 to 50; and a diene rubber (B).

The rubber composition for tire tread of the invention provides a rubber material for tire tread, which is superior in strength properties, abrasion resistance and braking performance on the wet road (wet skid) and attains small rolling resistance, said rubber composition comprising an unsaturated olefin copolymer (A') obtained from ethylene (i), an aromatic vinyl compound (ii), a non-conjugated polyene (iii) and an α -olefin having at least 3 carbon atoms (iv), wherein [(i)/(iv)] (molar ratio of constituent units) is from 100/0 to 40/60 and [((i)+(iv))/(ii)] (molar ratio of constituent units) is from 99/1 to 85/15; and a diene rubber (B) wherein a weight

ratio [(A')/(B)] of the unsaturated olefin copolymer (A') to the diene rubber (B) is from 1/99 to 50/50.

A-29-10

012 44 18

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08L 23/18, 9/00, B60C 1/00	A1	(11) 国際公開番号 WO98/31745 ✓ (43) 国際公開日 1998年7月23日(23.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00216 ✓ (22) 国際出願日 1998年1月21日(21.01.98) ✓ (30) 優先権データ 特願平9/8887 1997年1月21日(21.01.97) ✓ 特願平9/13736 1997年1月28日(28.01.97) 特願平9/337508 1997年12月8日(08.12.97) 特願平9/356255 1997年12月8日(08.12.97) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ✓ 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 岡田圭司(OKADA, Keiji)[JP/JP] 森園賢一(MORIZONO, Kenichi)[JP/JP] 瀧本和幸(TAKIMOTO, Kazuyuki)[JP/JP] 松本哲博(MATSUMOTO, Tetsuhiro)[JP/JP] 〒740 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi, (JP)		川崎雅昭(KAWASAKI, Masaaki)[JP/JP] 東條哲夫(TOJO, Tetsuo)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル 6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, ID, KR, NZ, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: RUBBER COMPOSITIONS FOR TIRES (54) 発明の名称 タイヤ用ゴム組成物 (57) Abstract A rubber composition for tire sidewalls excellent in strength characteristics and resistance to fatigue from flexing and capable of giving fuel-saving tire sidewalls, which comprises (A) an unsaturated olefin copolymer prepared from (i) ethylene, (ii) an aromatic vinyl compound, (iii) a non-conjugated polyene and, if necessary, (iv) an α -olefin having 3 or more carbon atoms and having a (i) to (iv) molar ratio ranging from 100/0 to 40/60, a [(i) + (iv)] to (ii) molar ratio ranging from 98/2 to 60/40, an intrinsic viscosity [η] of 1.0 to 6.0 dl/g as determined at 135 °C in decalin, and an iodine value of 10 to 50 and (B) a diene rubber. A rubber composition for tire treads capable of giving tire treads being excellent in strength characteristics, abrasion resistance and braking performance on the wet road surface (resistance to wet skid) and exhibiting low rolling resistance, which comprises (A') an unsaturated olefin copolymer prepared from (i) ethylene, (ii) an aromatic vinyl compound, (iii) a non-conjugated polyene and (iv) an α -olefin having 3 or more carbon atoms and having a (i) to (iv) molar ratio ranging from 100/0 to 40/60 and a [(i) + (iv)] to (ii) molar ratio ranging from 99/1 to 85/15, and (B) a diene rubber at a (A') to (B) weight ratio of 1/99 to 50/50.		

(57) 要約

本発明に係るタイヤサイドウォール用ゴム組成物は、強度特性および耐屈曲疲労性に優れるとともに、低燃費性のタイヤサイドウォールが得られるようなタイヤサイドウォール用ゴム材料を提供しようとするものであって、(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 α -オレフィンとから得られ、(i)/(iv) (構成単位のマール比) が100/0~40/60、[(i)+(iv)]/(ii) (構成単位のマール比) が98/2~60/40、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0~6.0 dl/g、ヨウ素価が10~50である(A)不飽和性オレフィン系共重合体および(B)ジエン系ゴムを含有してなる。

また本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、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用ゴム材料を提供しようとするものであって、エチレン(i)、芳香族ビニル化合物(ii)、非共役ポリエン(iii)および炭素原子数が3以上の α -オレフィン(iv)から得られ、(i)/(iv) (構成単位のマール比) が100/0~40/60、[(i)+(iv)]/(ii) (構成単位のマール比) が99/1~85/15である(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み、(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)]が1/99~50/50である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	TA	タリク
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CG	コンゴ共和国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボアール	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CN	中国	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
CV	キプロス	LA	ラオス	SD	スーダン		
CZ	チェコ	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LR	リベリア	SI	スロベニア		
EE	エストニア	LS	レソト	SK	スロバキア		
ES	スペイン			SL	シエラ・レオネ		