(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/105271 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 236/04 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000722

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 2 日(02.02.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-023401 2011 年 2 月 4 日(04.02.2011) JP
特願 2011-044528 2011 年 3 月 1 日(01.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋１丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堀川 泰郎(HORIKAWA, Yasuo) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 会田 昭二郎(KAITA, Shojiro) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). タルディフ オリビエ(TARDIF, Olivier) [FR/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 松下 純子(MATSUSHITA, Junko) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 霞が関コモンゲート西館３６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) **Title**: COPOLYMER, RUBBER COMPOSITION, RUBBER COMPOSITION FOR TIRE SIDE USE, CROSSLINKED RUBBER COMPOSITION, AND TIRE

(54) 発明の名称 : 共重合体、ゴム組成物、タイヤサイド用ゴム組成物、架橋ゴム組成物、及びタイヤ

[図1]

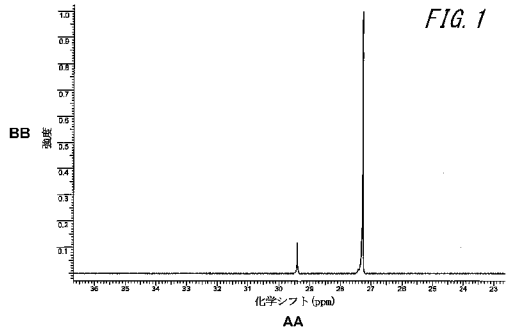


FIG. 1

AA Chemical shift (ppm)
BB Intensity

(57) **Abstract**: Provided is a copolymer of a conjugated diene compound and a non-conjugated olefin, the copolymer being used for producing a rubber that is excellent in terms of low heat buildup, heat resistance, and ozone resistance (weather resistance). Also provided are a rubber composition containing said copolymer, a crosslinked rubber composition prepared by cross-linking said rubber composition, and a tire made by using said rubber composition or said crosslinked rubber composition. The copolymer of a conjugated diene compound and a non-conjugated olefin is characterized in that the content of 1,2 adduct moieties (including 3,4 adduct moieties) in a moiety originating from the conjugated diene compound is less than or equal to 5%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/105271 A1

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

低発熱性に優れ、耐熱性、耐オゾン性（耐候性）に優れたゴムを製造するのに用いられ、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体、該共重合体を含むゴム組成物、該ゴム組成物を架橋して得られた架橋ゴム組成物、及び、前記ゴム組成物又は前記架橋ゴム組成物を用いたタイヤを提供する。共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体であって、共役ジエン化合物由来部分の１，２付加体部分（３，４付加体部分を含む）含量が５％以下であることを特徴とする共重合体である。

明　細　書

発明の名称 ：

共重合体、ゴム組成物、タイヤサイド用ゴム組成物、架橋ゴム組成物、及びタイヤ

技術分野

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

背景技術

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

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

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

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

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

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

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

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

[0006] さらに、特開２０００－１５４２７９号公報（特許文献６）には、低温反発弾性等に優れたゴム組成物を得るために用いられ、シス含有量％が４０％で以上ある共役ジエン系重合体セグメントを含む共役ジエン系ゴム組成物が開示され、また、実施例には、１，２－ビニル結合量が９０％であるポリブタジエンが開示され、さらに、シス含有量９２％、エチレンセグメントが全体の４．８質量％のブタジエン－エチレンブロック共重合体と、シス含有量９５．２％、ビニル含有量２．５％のポリブタジエンと、カーボンブラックＮ２２０とを含むゴム組成物が開示されている。しかしながら、共役ジエン化合物部分の１，２付加体部分（３，４付加体部分を含む）含量が５％以下である共重合体を用いることで、低発熱性に優れ、耐熱性、耐オゾン性（耐候性）に優れたゴム組成物を得ることについては、特開２０００－１５４２７９号公報（特許文献６）には記載も示唆もされていない。

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

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

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

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

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

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

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２０００－１５４２１０号公報

特許文献2：特開２００６－２４９４４２号公報

特許文献3：特表２００６－５０３１４１号公報

特許文献4：特開平１１－２２８７４３号公報

特許文献5：特開２０００－８６８５７号公報

特許文献6：特開２０００－１５４２７９号公報

特許文献7：特開２０００－０６３６３９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

課題を解決するための手段

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

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

[0013] 本発明の共重合体は、前記共役ジエン化合物由来部分のシス-１，４結合量が、５０ｍｏｌ％を超えることが好ましい。

[0014] 本発明の共重合体は、非共役オレフィン由来部分の含有量が０ｍｏｌ％を超え且つ５０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

[0015] 本発明の共重合体は、ポリスチレン換算重量平均分子量が１０，０００～１０，０００，０００であることが好ましい。

[0016] 本発明の共重合体は、分子量分布（Mw／Mn）が１０以下であることが好ましい。

[0017] 本発明の共重合体は、前記非共役オレフィンが、非環状オレフィンであることが好ましい。

[0018] 本発明の共重合体は、前記非共役オレフィンが、炭素数が２～１０であることが好ましい。

[0019] 本発明の共重合体は、前記非共役オレフィンが、エチレン、プロピレン及び１-ブテンよりなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましく、エチレンであることがより好ましい。

[0020] 本発明の共重合体は、前記共役ジエン化合物が、１，３-ブタジエン及びイソプレンよりなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0021] 本発明のゴム組成物は、本発明の共重合体を含むことを特徴とする。

[0022] 本発明のゴム組成物は、共役ジエン系重合体をさらに含むことを特徴とする。

[0023] 本発明のゴム組成物は、カーボンブラックをさらに含み、該カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2SA）が２０m^2／ｇ～１００m^2／ｇであることが好ましい。

[0024] 本発明のゴム組成物は、前記カーボンブラックの含有量が、ゴム成分１００質量部に対して１０質量部～７０質量部であることが好ましい。

[0025] 本発明のゴム組成物は、前記共役ジエン系重合体が天然ゴムであることが好ましい。

[0026] 本発明のゴム組成物は、前記天然ゴムのゴム成分１００質量部中における含有量が、１０質量部以上であることが好ましい。

[0027] 本発明のゴム組成物は、前記共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体と、前記共役ジエン系重合体との質量比が１０／９０～９０／１０であることが好ましい。

[0028] 本発明のゴム組成物は、ゴム成分１００質量部に対し、架橋剤０．１質量部～２０質量部をさらに含むことが好ましい。

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

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

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

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

発明の効果

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

図面の簡単な説明

[0033] [図1]共重合体Ａの^{13}Ｃ-ＮＭＲスペクトルチャートである。

[図2]共重合体ＡのＤＳＣ曲線を示す。

[図3]共重合体ＢのＤＳＣ曲線を示す。

[図4]共重合体ＣのＤＳＣ曲線を示す。

[図5]共重合体ＤのＤＳＣ曲線を示す。

発明を実施するための形態

[0034] （共重合体）

以下に、本発明を詳細に説明する。

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

本発明の共重合体は、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体

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

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

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

前記１，２付加体部分（３，４付加体部分を含む）含量は、前記共役ジエン化合物由来部分中の量であって、共重合体全体に対する割合ではない。

なお、前記共役ジエン化合物部分の１、２付加体部分（３，４付加体部分を含む）含量（共役ジエン化合物由来部分の共役ジエン化合物の１、２付加体部分（３，４付加体部分を含む）含量）は、共役ジエン化合物がブタジエンの場合、１、２－ビニル結合量と同じ意味である。

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

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

どに適している。

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

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

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

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

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

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

より確実に向上させることができる。また、共重合体の相分離を起こすことなく、破断強度等の機械的性質を向上させる観点から、上記非共役オレフィン由来部分の含有量が０ｍｏｌ％を超え且つ５０ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、０ｍｏｌ％を超え且つ４０ｍｏｌ％以下であることが特に好ましい。

前記共役ジエン化合物－非共役オレフィン共重合体における前記非共役オレフィン由来部分の含有量が、５０ｍｏｌ％超であると、後述する共役ジエン系重合体との相溶性が低下して、耐候性及び耐亀裂成長性が低下することがある。

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

[0038] 一方、本発明の共重合体は、共役ジエン化合物由来部分の含有量が０ｍｏｌ％を超え且つ１００ｍｏｌ％未満であることが好ましく、５０ｍｏｌ％以上で且つ１００ｍｏｌ％未満であることがより好ましく、６０ｍｏｌ％以上で且つ１００ｍｏｌ％未満であることが特に好ましい。共役ジエン化合物由来部分の含有量が上記の特定した範囲内にあれば、本発明の共重合体は、エラストマーとして均一にふるまうことが可能となる。

前記共役ジエン化合物－非共役オレフィン共重合体における前記共役ジエン化合物由来部分の含有量が、５０ｍｏｌ％未満であると、プラスチックに近いためエラストマーとしての特性が低く、十分な耐亀裂性が得られないことがあり、また、後述する共役ジエン系重合体との相溶性が低下して、耐亀裂成長性が低下することがある。

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

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

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

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

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

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

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

する製造方法は、あくまで例示に過ぎない。

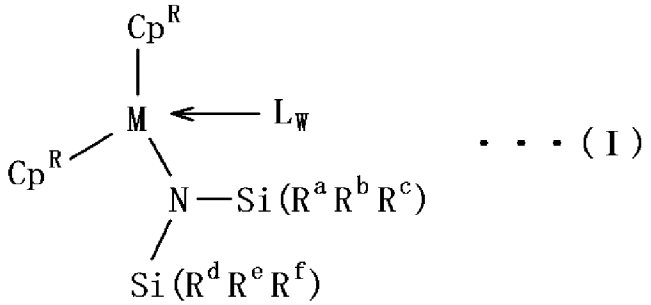
本発明の共重合体の第一の製造方法は、下記に示す重合触媒または重合触媒組成物の存在下、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとを重合させる工程を含む。なお、重合方法としては、溶液重合法、懸濁重合法、液相塊状重合法、乳化重合法、気相重合法、固相重合法等の任意の方法を用いることができる。また、重合反応に溶媒を用いる場合、用いられる溶媒は重合反応において不活性であればよく、例えば、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、またそれらの混合物等が挙げられる。

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

[0044] ＜第一の重合触媒組成物＞

上記重合触媒組成物としては、下記一般式（Ｉ）：

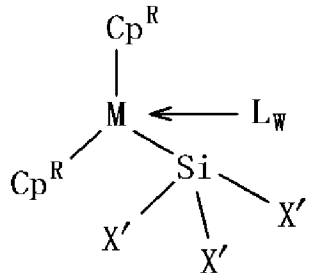
[化1]



・・・（Ｉ）

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

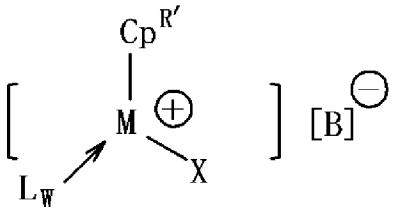
[化2]



・・・（II）

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

[化3]



・・・（III）

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

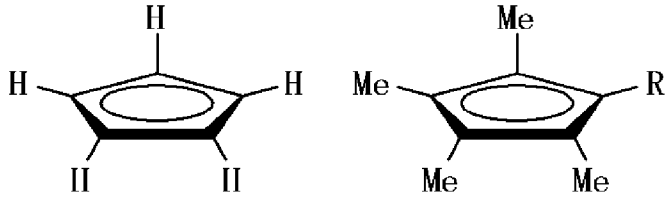
に、中心金属に結合したシクロペンタジエニル又はその誘導体が一つであるメタロセン錯体を、ハーフメタロセン錯体と称することがある。なお、重合反応系において、第一重合触媒組成物に含まれる錯体の濃度は０．１～０．０００１ｍｏｌ／ｌの範囲であることが好ましい。

[0045] 上記一般式（Ｉ）及び式（ＩＩ）で表されるメタロセン錯体において、式中のＣｐ^{R}は、無置換インデニル又は置換インデニルである。インデニル環を基本骨格とするＣｐ^{R}は、$C_9H_{7-X}R_X$又は$C_9H_{11-X}R_X$で示され得る。ここで、Ｘは０～７又は０～１１の整数である。また、Ｒはそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は１～２０であることが好ましく、１～１０であることが更に好ましく、１～８であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルＧｅ、スタニルＳｎ、シリルＳｉが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。置換インデニルとして、具体的には、２－フェニルインデニル、２－メチルインデニル等が挙げられる。なお、一般式（Ｉ）及び式（ＩＩ）における二つのＣｐ^{R}は、それぞれ互いに同一でも異なっていてもよい。

[0046] 上記一般式（ＩＩＩ）で表されるハーフメタロセンカチオン錯体において、式中のＣｐ$^{R'}$は、無置換もしくは置換のシクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニルであり、これらの中でも、無置換もしくは置換のインデニルであることが好ましい。シクロペンタジエニル環を基本骨格とするＣｐ$^{R'}$は、$C_5H_{5-X}R_X$で示される。ここで、Ｘは０～５の整数である。また、Ｒはそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は１～２０であることが好ましく、１～１０であることが更に好ましく、１～８であることが一層好ましい。該ヒドロカ

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

[化4]



（式中、Ｒは水素原子、メチル基又はエチル基を示す。）

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

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

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

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

[0050] 一般式（Ｉ）で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子［－Ｎ（ＳｉＲ$_3$）$_2$］を含む。シリルアミド配位子に含まれるＲ基（一般式（Ｉ）におけるＲ^a～Ｒ^f）は、それぞれ独立して炭素数１～３のアルキル基又は水素原子である。また、Ｒ^a～Ｒ^{f}のうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましい。Ｒ^a～Ｒ^{f}のうち少なくとも一つを水素原子にすることで、触媒の合成が容易になり、また、ケイ素まわりのかさ高さが低くなるため、非共役オレフィンが導入され易くなる。同様の観点から、Ｒ^a～Ｒ^{c}のうち少なくとも一つが水素原子であり、Ｒ^d～Ｒ^{f}のうち少なくとも一つが水素原子であることが更に好ましい。なお、アルキル基としては、メチル基が好ましい。

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

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

[0053] 一般式（ＩＩＩ）において、Ｘが表すチオラート基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオｎ－ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオｓｅｃ－ブトキシ基、チオｔｅｒｔ－ブトキシ基等の脂肪族チオラート基；チオフェノキシ基、２，６－ジーｔｅｒｔ－ブチルチオフェノキシ基、２，６－ジイソプロピルチオフェノキシ基、２，６－ジネオペンチルチオフェノキシ基、２－ｔｅｒｔ－ブチル－６－イソプロピルチオフェノキシ基、２－ｔｅｒｔ－ブチル－６－チオネオペンチルフェノキシ基、２－イソプロピル－６－チオネオペンチルフェノキシ基、２，４，６－トリイソプロピルチオフェノキシ基等のアリールチオラート基が挙げられ、これらの中でも、２，４，６－トリイソプロピルチオフェノキシ基が好ましい。

[0054] 一般式（ＩＩＩ）において、Ｘが表すアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、２，６－ジーｔｅｒｔ－ブチルフェニルアミド基、２，６－ジイソプロピルフェニルアミド基、２，６－ジネオペンチルフェニルアミド基、２－ｔｅｒｔ－ブチル－６－イソプロピルフェニルアミド基、２－ｔｅｒｔ－ブチル－６－ネオペンチルフェニルアミド基、２－イソプロピル－６－ネオペンチルフェニルアミド基、２，４，６－トリーｔｅｒｔ－ブチルフェニルアミド基等のアリールアミド基；ビストリメチルシリルアミド基等のビストリアルキルシリルアミド基が挙げられ、これらの中でも、ビストリメチルシリルアミド基が好ましい。

[0055] 一般式（ＩＩＩ）において、Ｘが表すシリル基としては、トリメチルシリル基、トリス（トリメチルシリル）シリル基、ビス（トリメチルシリル）メチルシリル基、トリメチルシリル（ジメチル）シリル基、トリイソプロピルシリル（ビストリメチルシリル）シリル基等が挙げられ、これらの中でも、トリス（トリメチルシリル）シリル基が好ましい。

[0056] 一般式（ＩＩＩ）において、Ｘが表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子のいずれでもよいが、塩素原子又は臭素原子が好ましい。また、Ｘが表す炭素数１～２０の炭化水素基として、具

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

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

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

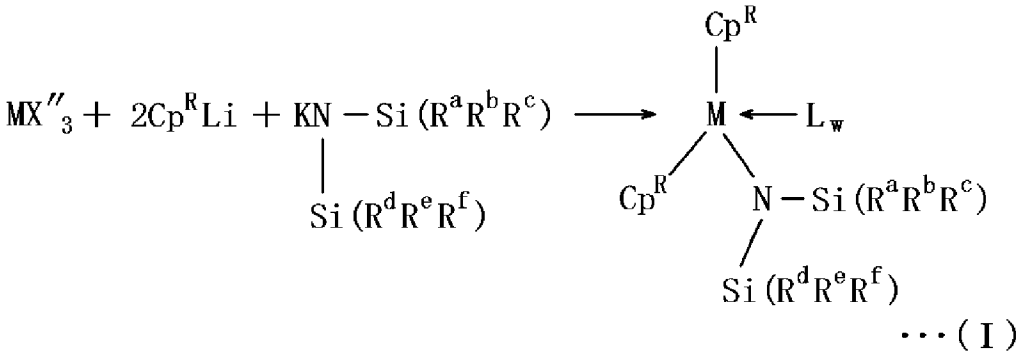
[0059] 上記一般式（Ｉ）及び式（ＩＩ）で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式（ＩＩＩ）で表されるハーフメタロセンカチオン錯体は、更に０～３個、好ましくは０～１個の中性ルイス塩基Ｌを含む。ここで、中性ルイス塩基Ｌとしては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記錯体が複数の中性ルイス

塩基Ｌを含む場合、中性ルイス塩基Ｌは、同一であっても異なっていてもよい。

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

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

[化5]

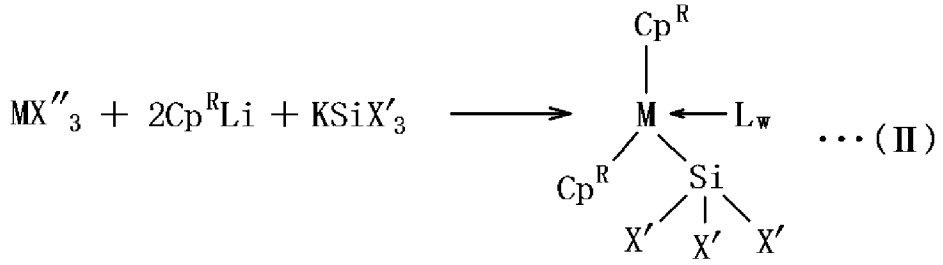


（式中、X''はハライドを示す。）

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

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

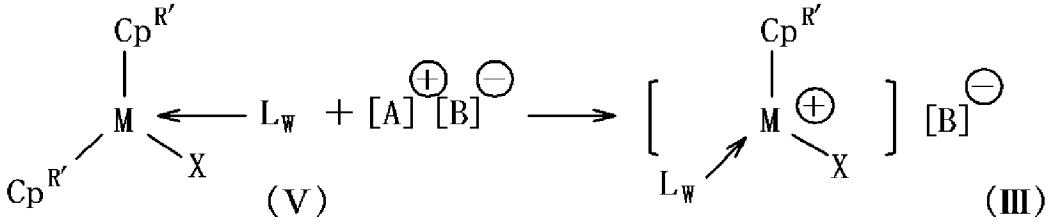
[化6]



（式中、X''はハライドを示す。）

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

[化7]



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

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

[0066] 上記反応に用いる一般式［Ａ］$^{+}$［Ｂ］$^{-}$で表されるイオン性化合物としては、上記の非配位性アニオン及びカチオンからそれぞれ選択し組み合わせた化合物であって、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が好ましい。また、一般式［Ａ］$^{+}$［Ｂ］$^{-}$で表されるイオン性化合物は、メタロセン錯体に対して０．１～１０倍モル加えることが好ましく、約１倍モル加えることが更に好ましい。なお、一般式（ＩＩ）で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を重合反応に用いる場合、

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

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

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

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

[0070] 一方、上記有機アルミニウム化合物としては、一般式ＡＩＲＲ’Ｒ’’（式中、Ｒ及びＲ’はそれぞれ独立して$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{10}$の炭化水素基又は水素原子であり、Ｒ’’は$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{10}$の炭化水素基である）で表される有機アルミニウム化合物が好ましい。また、上記有機アルミニウム化合物の具体例としては、例えば、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、アルキ

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

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

[0072] ＜第二の重合触媒組成物＞

また、上記重合触媒組成物としては、

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

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

（Ｃ）成分：下記一般式（ｉ）：

$$YR^1{}_aR^2{}_bR^3{}_c \quad \cdots \quad (i)$$

［式中、Ｙは、周期律表第１族、第２族、第１２族及び第１３族から選択される金属であり、R^1及びR^2は、同一又は異なり、炭素数１～１０の炭化水素基又は水素原子で、R^3は炭素数１～１０の炭化水素基であり、但し、R^3

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

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

上記イオン性化合物（Ｂ－１）及び上記ハロゲン化合物（Ｂ－３）は、（Ａ）成分へ供給するための炭素原子が存在しないため、該（Ａ）成分への炭素供給源として、上記（Ｃ）成分が必要となる。なお、上記重合触媒組成物が上記アルミノキサン（Ｂ－２）を含む場合であっても、該重合触媒組成物は、上記（Ｃ）成分を含むことができる。また、上記第二重合触媒組成物は、通常の希土類元素化合物系の重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含んでいてもよい。なお、重合反応系において、第二重合触媒組成物に含まれる（Ａ）成分の濃度は０．１～０．０００１ｍｏｌ／ｌの範囲であることが好ましい。

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

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

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

$$M^{11}X^{11}_{2}\cdot L^{11}w \quad \cdots \quad (XI)$$

$$M^{11}X^{11}_{3}\cdot L^{11}w \quad \cdots \quad (XII)$$

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

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

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

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

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

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

[0077] 上記第二重合触媒組成物に用いる（Ｂ）成分は、イオン性化合物（Ｂ－１）、アルミノキサン（Ｂ－２）及びハロゲン化合物（Ｂ－３）よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物である。なお、上記第二重合触媒組成物における（Ｂ）成分の合計の含有量は、（Ａ）成分に対して０．１～５０倍モルであることが好ましい。

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

、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン（例えば、トリ（ｎ－ブチル）アンモニウムカチオン）等のトリアルキルアンモニウムカチオン；Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムカチオン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウムカチオン、Ｎ，Ｎ－２，４，６－ペンタメチルアニリニウムカチオン等のＮ，Ｎ－ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。従って、イオン性化合物としては、上述の非配位性アニオン及びカチオンからそれぞれ選択し組み合わせた化合物が好ましく、具体的には、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が好ましい。また、これらのイオン性化合物は、１種単独で使用することも、２種以上を混合して用いることもできる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるイオン性化合物の含有量は、（Ａ）成分に対して０．１～１０倍モルであることが好ましく、約１倍モルであることが更に好ましい。

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

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

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

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

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

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

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

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

[0084] 上記ルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物１モル当り、０．０１～３０モル、好ましくは０．５～１０モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリマー中に残存する金属を低減することができる。

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

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

$$YR^1_aR^2_bR^3_c \quad \cdots \quad (i)$$

［式中、Ｙは、周期律表第１族、第２族、第１２族及び第１３族から選択される金属であり、R^1及びR^2は、同一又は異なり、炭素数１～１０の炭化水素基又は水素原子で、R^3は炭素数１～１０の炭化水素基であり、但し、R^3は上記R^1又はR^2と同一又は異なっていてもよく、また、Ｙが周期律表第１族から選択される金属である場合には、ａは１で且つｂ及びｃは０であり、Ｙが周期律表第２族及び第１２族から選択される金属である場合には、ａ及びｂは１で且つｃは０であり、Ｙが周期律表第１３族から選択される金属である場合には、ａ、ｂ及びｃは１である］で表される有機金属化合物であり、下記一般式（Ｘ）：

$$AlR^{11}R^{12}R^{13} \quad \cdots \quad (X)$$

［式中、R^{11}及びR^{12}は、同一又は異なり、炭素数１～１０の炭化水素基又は水素原子で、R^{13}は炭素数１～１０の炭化水素基であり、但し、R^{13}は上記R^{11}又はR^{12}と同一又は異なっていてもよい］で表される有機アルミニウム化合物であることが好ましい。式（Ｘ）の有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリーｎープロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリーｎーブチルアルミ

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

[0087] ＜重合触媒および第三の重合触媒組成物＞

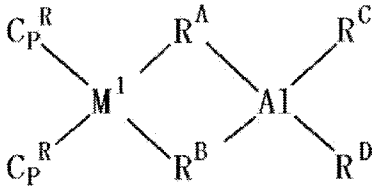
上記重合触媒としては、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの重合用であり、下記式（Ａ）：

$$R_aMX_bQY_b \quad \cdots \quad (A)$$

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

[0088] 上記メタロセン系複合触媒の好適例においては、下記式（ＸＶ）：

[化8]



(XV)

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

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

[0090] ＜メタロセン系複合触媒＞

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

$$R_aMX_bQY_b \quad \cdots \quad (A)$$

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

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

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

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

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

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

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

の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。

[0096] 上記式（ＸＶ）において、金属M^1は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、原子番号５７～７１の１５元素が含まれ、これらのいずれでもよい。金属M^1としては、サマリウムＳｍ、ネオジムＮｄ、プラセオジムＰｒ、ガドリニウムＧｄ、セリウムＣｅ、ホルミウムＨｏ、スカンジウムＳｃ及びイットリウムＹが好適に挙げられる。

[0097] 上記式（ＸＶ）において、Cp^Rは、無置換インデニル又は置換インデニルである。インデニル環を基本骨格とするCp^Rは、$C_9H_{7-X}R_X$又は$C_9H_{11-X}R_X$で示され得る。ここで、Ｘは０～７又は０～１１の整数である。また、Ｒはそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は１～２０であることが好ましく、１～１０であることが更に好ましく、１～８であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルＧｅ、スタニルＳｎ、シリルＳｉが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。置換インデニルとして、具体的には、２－フェニルインデニル、２－メチルインデニル等が挙げられる。なお、式（ＸＶ）における二つのCp^Rは、それぞれ互いに同一でも異なっていてもよい。

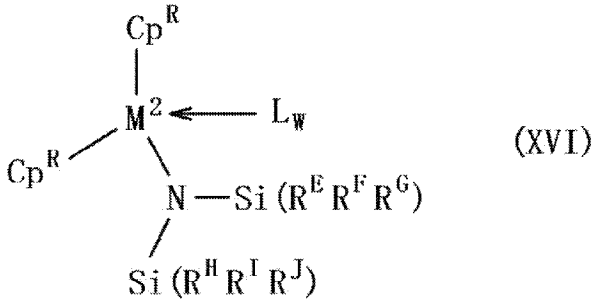
[0098] 上記式（ＸＶ）において、R^A及びR^Bは、それぞれ独立して炭素数１～２０の炭化水素基を示し、該R^A及びＲは、M^1及びA^1にμ配位している。ここで、炭素数１～２０の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ド

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

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

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

[化9]



(XVI)

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

[0101] 上記式（ＸＶＩ）で表されるメタロセン錯体において、Cp^Rは、無置換インデニル又は置換インデニルであり、上記式（ＸＶ）中のCp^Rと同義である。また、上記式（ＸＶＩ）において、金属M^2は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムであり、上記式（ＸＶ）中の金属M^1と同義である。

[0102] 上記式（ＸＶＩ）で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子［－Ｎ（SiR_3）$_2$］を含む。シリルアミド配位子に含まれるＲ基（R^E～R^J基）は、それぞれ独立して炭素数１～３のアルキル基又は水素原子である。また、R^E～R^Jのうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましい。R^E～R^Jのうち少なくとも一つを水素原子にすることで、触媒の合成が容易になる。更に、アルキル基としては、メチル基が好ましい。

[0103] 上記式（ＸＶＩ）で表されるメタロセン錯体は、更に０～３個、好ましくは０～１個の中性ルイス塩基Ｌを含む。ここで、中性ルイス塩基Ｌとしては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記錯体が複数の中性ルイス塩基Ｌを含む場合、中性ルイス塩基Ｌは、同一であっても異なっていてもよい。

[0104] また、上記式（ＸＶＩ）で表されるメタロセン錯体は、単量体として存在していてもよく、二量体又はそれ以上の多量体として存在していてもよい。

[0105] 一方、上記メタロセン系複合触媒の生成に用いる有機アルミニウム化合物は、$AlR^KR^LR^M$で表され、ここで、R^K及びR^Lは、それぞれ独立して炭素数１～２０の１価の炭化水素基又は水素原子で、R^Mは炭素数１～２０の１価の炭化水素基であり、但し、R^Mは上記R^K又はR^Lと同一でも異なっていてもよい。炭素数１～２０の１価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。

[0106] 上記有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリｎ－プロピルアルミニウム、トリイソプ

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

[0107] ＜第三の重合触媒組成物＞

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

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

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

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

）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が好ましい。なお、ホウ素アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物は、上記メタロセン系複合触媒に対して０．１～１０倍モル加えることが好ましく、約１倍モル加えることが更に好ましい。

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

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

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

るメタロセン錯体の使用量は、共役ジエン化合物及び該共役ジエン化合物以外の非共役オレフィンの合計に対して、０．０００１～０．０１倍モルの範囲が好ましい。

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

[0114] 本発明の共重合体の第一製造方法において、共役ジエン化合物及び非共役オレフィンの重合反応は、不活性ガス、好ましくは窒素ガスやアルゴンガスの雰囲気下において行われることが好ましい。上記重合反応の重合温度は、特に制限されないが、例えば－１００℃～２００℃の範囲が好ましく、室温程度とすることもできる。なお、重合温度を上げると、重合反応のシス－１，４選択性が低下することがある。また、上記重合反応の圧力は、共役ジエン化合物及び非共役オレフィンを十分に重合反応系中に取り込むため、０．１～１０ＭＰａの範囲が好ましい。また、上記重合反応の反応時間も特に制限されず、例えば１秒～１０日の範囲が好ましいが、重合される単量体の種類、触媒の種類、重合温度等の条件によって適宜選択することができる。

[0115] 前記共重合体の製造方法において、上記共役ジエン化合物と該共役ジエン化合物以外の非共役オレフィンとの重合の際、該非共役オレフィンの圧力は、０．１ＭＰａ～１０ＭＰａであることが好ましい。該非共役オレフィンの圧力が０．１ＭＰａ以上であれば、反応混合物中に非共役オレフィンを効率的に導入することができる。また、非共役オレフィンの圧力を高くし過ぎても、非共役オレフィンを効率的に導入する効果が頭打ちとなるため、非共役オレフィンの圧力を１０ＭＰａ以下とするのが好ましい。

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

非共役オレフィンの濃度／共役ジエン化合物の濃度　≧　１．０

の関係を満たすことが好ましく、更に好ましくは下記式：

非共役オレフィンの濃度／共役ジエン化合物の濃度　≧　１．３

の関係を満たし、一層好ましくは下記式：

非共役オレフィンの濃度／共役ジエン化合物の濃度　≧　１．７

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

[0117] また、上記第一重合触媒組成物、第二重合触媒組成物、重合触媒又は第三重合触媒組成物を使用しなくても、即ち、通常の配位イオン重合触媒を使用する場合であっても、重合反応系中への単量体の仕込み方を調整することで、本発明の共重合体を製造することができる。即ち、本発明の共重合体の第二の製造方法は、非共役オレフィンの存在下において、共役ジエン化合物の投入を制御することで、共重合体の連鎖構造を制御することを特徴とし、これによって、共重合体中の単量体単位の配列を制御することができる。なお、本発明において、重合反応系とは、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの重合が行われる場所を意味し、具体例としては、反応容器等が挙げられる。

[0118] ここで、共役ジエン化合物の投入方法は、連続投入、分割投入のいずれであってもよく、更には、連続投入及び分割投入を組み合わせてもよい。また、連続投入とは、例えば、一定の添加速度で一定の時間添加することをいう。

[0119] 具体的には、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとを重合させる重合反応系に共役ジエン化合物を分割又は連続投入することで、該重合反応系内の単量体の濃度比を制御することが可能となり、その結果、得られる共重合体中の連鎖構造（即ち、単量体単位の配列）を特徴づけることが可能となる。また、共役ジエン化合物の投入の際に、非共役オレフィンが重合反応系中に存在することで、共役ジエン化合物単独重合体の生成を抑制することができる。なお、共役ジエン化合物の投入は、非共役オレフィンの重合を開始した後に行ってもよい。

[0120] 例えば、上記第二製造方法によってブロック共重合体を製造する場合には、あらかじめ非共役オレフィンの重合を開始した重合反応系に、非共役オレフィンの存在下で共役ジエン化合物を連続投入することが有効となる。特に、上記第二製造方法によってマルチブロック共重合体を製造する場合には、「非共役オレフィンを重合反応系中で重合させ、次に、非共役オレフィンの存在下で共役ジエン化合物を該重合反応系中に連続投入する」という操作を２回以上繰り返すことが有効となる。

[0121] 上記第二製造方法は、上述のように重合反応系中への単量体の仕込み方を特定する以外は特に限定されず、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、液相塊状重合法、乳化重合法、気相重合法、固相重合法等の任意の重合方法を用いることができる。また、上記第二製造方法は、上述のように重合反応系中への単量体の仕込み方を特定する以外は、上記第一製造方法と同様にして、単量体である共役ジエン化合物と非共役オレフィンを共重合させることができる。

[0122] なお、上記第二製造方法においては、共役ジエン化合物の投入を制御する必要があるが、具体的には、共役ジエン化合物の投入量や共役ジエン化合物の投入回数を制御することが好ましい。また、共役ジエン化合物の投入の制御方法は、例えば、コンピュータ等のプログラムで制御する方法や、タイマー等を用いてアナログで制御する方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上述のように、共役ジエン化合物の投入方法は、特に限定されず、連続投入、分割投入等が挙げられる。ここで、共役ジエン化合物を分割投入する場合、該共役ジエン化合物の投入回数は、特に限定されないが、１～５回の範囲が好ましい。共役ジエン化合物の投入回数が大きくなり過ぎると、ランダム共重合体との区別が困難になる場合がある。

[0123] また、上記第二製造方法においては、共役ジエン化合物の投入時に、非共役オレフィンが重合反応系に存在していることが必要であるため、非共役オレフィンを重合反応系へ連続的に供給することが好ましい。また、非共役オレフィンの供給方法は、特に限定されるものではない。

[0124] （ゴム組成物）

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

[0125] ＜共重合体＞

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

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

[0126] ＜共役ジエン系重合体＞

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

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

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

[0127] ＜質量比＞

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

がより好ましい。

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

[0128] ＜ゴム成分＞

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

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

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

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

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

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

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

質量部を超えると、耐候性が悪化することがある。

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

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

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

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

[0133] ＜カーボンブラック＞

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

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

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

いことがある。

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

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

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

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

[0134] ＜無機充填剤＞

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

なお、無機充填剤を用いる時は適宜シランカップリング剤を使用してもよい。

[0135] ＜架橋剤＞

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

[0136] 前記架橋剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ゴム成分１００質量部に対し、０．１質量部～２０質量

部が好ましい。

前記架橋剤の含有量が０．１質量部未満では、架橋がほとんど進行しなかったり、２０質量部を超えると一部の架橋剤により混練り中に架橋が進んでしまう傾向があったり、加硫物の物性が損なわれたりすることがある。

[0137] ＜その他の成分＞

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

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

[0138] （架橋ゴム組成物）

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

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

[0139] （タイヤ）

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

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

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

[0140] （タイヤ以外の用途）

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

実施例

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

[0142] （実施例１）

十分に乾燥した４００ｍｌ耐圧ガラス反応器に、トルエン溶液１６０ｍｌを添加した後、エチレンを０．８ＭＰａで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス（２－フェニルインデニル）ガドリニウムビス（ジメチルシリルアミド）［（２－ＰｈＣ$_9$Ｈ$_6$）$_2$ＧｄＮ（ＳｉＨＭｅ$_2$）$_2$］２８．５μｍｏｌ、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート［Ｍｅ$_2$ＮＨＰｈＢ（Ｃ$_6$Ｆ$_5$）$_4$］３４．２μｍｏｌ、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド１．４３ｍｍｏｌを仕込み、トルエン８ｍｌに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で２８．２μｍｏｌとなる量をモノマー溶液へ添加し、室温で５分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を０．２ＭＰａ／ｍｉｎの速度で低下させながら、１，３－ブタジエン１５．２３ｇ（０．２８ｍｏｌ）を含むトルエン溶液１００ｍｌを添加した後、さらに９０分間重合を行った。重合後、２，２’－メチレンービス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）（ＮＳ－５）５質量％のイソプロパノール溶液１ｍｌを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで

共重合体を分離し、７０℃で真空乾燥し、共重合体Ａ（ブロック共重合体）を得た。得られた共重合体Ａの収量は１２．５０ｇであった。

[0143]（実施例２）

十分に乾燥した２Ｌステンレス反応器に、１，３－ブタジエン２８．０ｇ（０．５２ｍｏｌ）を含むトルエン溶液７００ｍｌを添加した後、エチレンを０．８ＭＰａで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にジメチルアルミニウム（μ－ジメチル）ビス（２－フェニルインデニル）ネオジウム［（２－ＰｈＣ$_9$Ｈ$_6$）$_2$Ｎｄ（μ－Ｍｅ）$_2$ＡｌＭｅ$_2$］４００．０μｍｏｌ、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（Ｐｈ$_3$ＣＢ（Ｃ$_6$Ｆ$_5$）$_4$）２００．０μｍｏｌを仕込み、トルエン８０ｍｌに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ネオジウム換算で３９０．０μｍｏｌとなる量をモノマー溶液へ添加し、６０℃で６０分間重合を行った。重合後、２，２´－メチレンービス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）（ＮＳ－５）５質量％のイソプロパノール溶液１ｍｌを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、７０℃で真空乾燥し重合体Ｂ（ランダム共重合体）を得た。得られた共重合体Ｂの収量は１７．００ｇであった。

[0144]（実施例３）

十分に乾燥した４００ｍｌ耐圧ガラス反応器に、エチレンを０．８ＭＰａで導入した後、１，３－ブタジエン９．１４ｇ（０．１７ｍｏｌ）を含むトルエン溶液１６０ｍｌを添加した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス（２－フェニルインデニル）ガドリニウムビス（ジメチルシリルアミド）［（２－ＰｈＣ$_9$Ｈ$_6$）$_2$ＧｄＮ（ＳｉＨＭｅ$_2$）$_2$］２８．５μｍｏｌ、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート［Ｍｅ$_2$ＮＨＰｈＢ（Ｃ$_6$Ｆ$_5$）$_4$］３４．２μｍｏｌ、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド１．４３ｍｍｏｌを仕込み、トルエン８ｍｌに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液

を取り出し、ガドリニウム換算で２８．２μｍｏｌとなる量をモノマー溶液へ添加し、室温で６０分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を０．１ＭＰａ／ｍｉｎの速度で低下させながら、新たに１，３－ブタジエン９．１４ｇ（０．１７ｍｏｌ）を含むトルエン溶液６０ｍｌを１．０ｍｌ／ｍｉｎの速度で添加し、その後さらに６０分間重合を行った。重合後、２，２’－メチレンービス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）（ＮＳ－５）５質量％のイソプロパノール溶液１ｍｌを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、７０℃で真空乾燥し重合体Ｃを得た。得られた共重合体Ｃの収量は１６．３０ｇであった。

[0145] （比較例１）

比較例サンプルとして、ブタジエンゴム（ＢＲ０１、ＪＳＲ製）を準備した。

[0146] （比較例２）

特開２０００－８６８５７号公報の実施例１に基づいて共重合体Ｄを合成した。

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

なお、ＤＳＣ曲線の縦軸は、熱流量を示す。

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

共重合体中のブタジエン部分のミクロ構造（１，２－ビニル結合量）を、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（１００℃、ｄ－テトラクロロエタン標準：６ｐｐｍ）により１，２－ビニル結合成分（５．０－５．１ｐｐｍ）と全体のブタジエン結合成分（５～５．６ｐｐｍ）の積分比より求め、共重合体中のブタジ

エン部分のミクロ構造（シス－１，４結合量）を、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトル（１００℃、ｄ－テトラクロロエタン標準：７３．８ｐｐｍ）によりシス－１，４結合成分（２６．５－２７．５ｐｐｍ）と全体のブタジエン結合成分（２６．５－２７．５ｐｐｍ＋３１．５－３２．５ｐｐｍ）の積分比より求めた。１，２－ビニル結合量（Ｖｉ（％））、シス－１，４結合量（％）の計算値を表１に示す。

（２）エチレン由来部分の含有率

共重合体中のエチレン部分の含有率（ｍｏｌ％）を^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトル（１００℃、ｄ－テトラクロロエタン標準：７３．８ｐｐｍ）により全体のエチレン結合成分（２８．５－３０．０ｐｐｍ）と全体のブタジエン結合成分（２６．５－２７．５ｐｐｍ＋３１．５－３２．５ｐｐｍ）の積分比より求めた。エチレン由来部分の含有率（ｍｏｌ％）を表１に示す。

（３）重量平均分子量（Ｍｗ）及び分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）

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

（４）ＤＳＣ曲線

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

[0149]

[表1]

	実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２
共重合体の種類	Ａ	Ｂ	Ｃ	ブタジエンゴム	Ｄ
Ｍｗ（×１０^3）	３５０	１４４	２９５	１３２	２３０
Ｍｗ／Ｍｎ	２．２０	１．６８	２．５０	３．４５	１．３２
Ｖｉ（％）	１．２	２．６	０．８	１．８	６．０
シス－１，４結合量（％）	９８	８９	９８	９７	９２
エチレン含有量（ｍｏｌ％）	7	１１	１５	0	16

[0150] 図１の共重合体Ａの^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルチャートでは、２９．４ｐｐｍにエチレンブロック部分に由来するピークが見られ、図２、５の共重合体Ａ、ＤのＤＳＣ曲線では、ＤＳＣにより－１０℃付近に１，３－ブタジエンの単量体シス単位からなるブロック部分に由来する結晶化温度及び１２０-１３０℃付近にエチレンの単量体単位からなるブロック部分に由来する結晶化温度が観測できる。

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

また共重合体Ａ、Ｄについて、文献（「高分子学会予稿集Ｖｏｌ．４２，Ｎｏ．４，Ｐａｇｅ１３４７」）のオゾン分解－ＧＰＣ法を応用して、連鎖分布の解析を行った。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーは［ＧＰＣ：東ソー製ＨＬＣ－８１２１ＧＰＣ／ＨＴ、カラム：昭和電工製ＧＰＣ　ＨＴ－８０３×２本、検出器：示差屈折率計（ＲＩ）、単分散ポリスチレンを基準、測定温度は１４０℃］を用いて測定した。その結果、全エチレン成分に対しブロックエチレン成分、即ち、数平均分子量（Ｍｎ）が１０００以上のポリエチレン成分が８０質量％以上であり、共重合体Ａがブロック共重合体であることを確認した。

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

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

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

[0152] [表2]

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

※１：Ｎ－（１，３－ジメチルブチル）－Ｎ’－ｐ－フェニレンジアミン、

大内新興化学（株）製、ノックラック６Ｃ

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

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

なお、上記カーボンブラック（ＦＥＦ級）のN_2ＳＡは、４２m^2／ｇである。

[0153] 《低発熱性(指数)》

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

[0154] 《耐熱性(指数)》

サンプル試験片を１００℃のオーブン中で４８時間熱劣化させた後、サンプル取り出しＪＩＳ　Ｋ　６２５１に従って、室温にて引っ張り試験による３００％伸びの応力（Ｍｄ３００％）を測定した。熱劣化を行わないサンプルの引っ張り試験によるＭｄ３００％を１００として、表３にＭｄ変化率（％）として表示した。変化率（％）が小さい程、耐熱性が良好であることを示す。

[0155] <<耐オゾン性（耐候性）（動的）>>

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

[0156]

[表3]

	実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２
共重合体の種類	Ａ	Ｂ	Ｃ	Ｄ	Ｅ
低発熱性（指数）	１０５	１０６	１１０	１００	９７
耐熱性　（指数）	１４０	１４４	１３４	１５８	１５５
耐オゾン性（動的）	無し	無し	無し	サンプル全体微細亀裂	サンプル端部微細亀裂

[0157] （調製例１）

－ブタジエン－エチレン共重合体(ＥＢＲ１)の調製－

十分に乾燥した４Ｌステンレス反応器に、１，３－ブタジエン１２０ｇ（２．２２ｍｏｌ）を含むトルエン溶液２，０００ｇを添加した後、エチレンを１．７２ＭＰａで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス（２－フェニルインデニル）ガドリニウムビス（ジメチルシリルアミド）［（２－ＰｈＣ$_9$Ｈ$_6$）$_2$ＧｄＮ（ＳｉＨＭｅ$_2$）$_2$］２８．５μｍｏｌ、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート［Ｍｅ$_2$ＮＨＰｈＢ（Ｃ$_6$Ｆ$_5$）$_4$］２８．５μｍｏｌ、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド２．００ｍｍｏｌを仕込み、トルエン４０ｍｌに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で２５．０μｍｏｌとなる量をモノマー溶液へ添加し、５０℃で９０分間重合を行った。重合後、２，２’メチレンービス（４－エチルー６－ｔ－ブチルフェノール）（ＮＳ－５）５質量％のイソプロパノール溶液５ｍｌを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、７０℃で真空乾燥し重合体を得た。得られた共重合体ＥＢＲ１の収量は９８ｇであった。

[0158] （調製例２）

－ブタジエン－エチレン共重合体(ＥＢＲ２)の調製－

十分に乾燥した４Ｌステンレス反応器に、１，３－ブタジエン２３０ｇ（４．２６ｍｏｌ）を含むトルエン溶液２，０００ｇを添加した後、エチレン

を１．７２ＭＰａで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス（２－フェニルインデニル）ガドリニウムビス（ジメチルシリルアミド）［（２－ＰｈＣ$_9$Ｈ$_6$）$_2$ＧｄＮ（ＳｉＨＭｅ$_2$）$_2$］１４５μｍｏｌ、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート［Ｍｅ$_2$ＮＨＰｈＢ（Ｃ$_6$Ｆ$_5$）$_4$］１４５μｍｏｌ、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド２．９ｍｍｏｌを仕込み、トルエン１００ｍｌに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で１４２μｍｏｌとなる量をモノマー溶液へ添加し、６０℃で６０分間重合を行った。重合後、２，２’－メチレンービス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）（ＮＳ－５）５質量％のイソプロパノール溶液５ｍｌを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、７０℃で真空乾燥し重合体を得た。得られた共重合体ＥＢＲ２の収量は２４８ｇであった。

［0159］（調製例３）

－ブタジエンーエチレン共重合体(ＥＢＲ３)の調製－

十分に乾燥した４００ｍｌ耐圧ガラス反応器に、１，３－ブタジエン９．３６ｇ（０．１７３ｍｏｌ）を含むトルエン溶液２００ｍｌを添加した後、エチレンを０．６ＭＰａで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器に（２－ＭｅＣ$_9$Ｈ$_6$）$_2$Ｓｃ（ＭｅＡｌＭｅ$_3$）２１．０μｍｏｌ、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（Ｐｈ$_3$ＣＢ（Ｃ$_6$Ｆ$_5$）$_4$）２１．０μｍｏｌ、及びトリイソブチルアルミニウム０．２５ｍｍｏｌを仕込み、トルエン５ｍｌに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、モノマー溶液へ添加し、２５℃で５０分間重合を行った。重合後、２，２’－メチレンービス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）（ＮＳ－５）５質量％のイソプロパノール溶液１ｍｌを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、７０℃で真空乾燥し重合体を得た。得られた共重合体ＥＢＲ３の収量は９．３０ｇであった。

[0160] （調製例４）

ーエチレンープロピレンーブタジエン共重合体(ＥＰＤＭ)の調製ー

特開２０００－０６３６３９号公報における合成例１で示されるように、充分に窒素置換した内容積１リットルのガラス製オートクレーブに、トルエン５００ｍｌを装入し、さらに系内にエチレン５０Ｌ／ｈ、プロピレン１５０Ｌ／ｈ及びブタジエン２０Ｌ／ｈの混合ガスで液相、及び気相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム０．２５ｍｍｏｌ、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート０．００６ｍｍｏｌのあらかじめ混合した溶液を加え、重合を開始した。５０℃にて３０分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

得られたポリマー溶液を、少量の塩酸を含む１．５Ｌのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。これをメタノールで洗浄後、１３０℃にて１０時間減圧乾燥すると、エチレンープロピレンーブタジエン共重合体(ＥＰＤＭ)３．２５ｇが得られた。

得られたエチレンープロピレンーブタジエン共重合体(ＥＰＤＭ)の１３５℃デカリン中で測定した［η］が１．８ｄｌ／ｇ、エチレン含量は６９．１モル%、プロピレン含量は２５．１モル%、ブタジエンに基づく構成単位が５．８モル%であった。ブタジエンに基づく構成単位の詳細と、耐寒性の目安として測定したガラス転移温度（Ｔｇ）がー５２℃であった。

[0161] 上記のようにして調製したエチレンーブタジエン共重合体（ＥＢＲ１～３）、及びエチレンープロピレンーブタジエン共重合体（ＥＰＤＭ）、並びに、入手した高シスーブタジエンゴム（ＨＣＢＲ）（商品名：ＢＲ０１、ＪＳＲ製）について、重量平均分子量（Ｍｗ）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）、エチレン由来部分含有率、１，２－ビニル結合量、シスー１，４結合量を上記の方法で測定・評価し、ヘイズ値を下記の方法で測定・評価した。結果を表４に示す。

[0162] ーヘイズ値ー

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

[0163] [表4]

共重合体（ポリマー）の種類	ＥＢＲ１	ＥＢＲ２	ＥＢＲ３	ＥＰＤＭ	ＨＣＢＲ
Ｍｗ（×１０^3）	３５８	４４９	３６３	－	５９０
Ｍｗ／Ｍｎ	２．５	４．４	２．４	－	３．６４
エチレン含有率（ｍｏｌ％）	９	３８	５	６９．１	－
１，２－ビニル結合量（％）	０．９	０．９	５．６	５．２	２．５
シス１，４－結合量（％）	９８．２	９８．３	９０．７	＜９０（９０％未満）	９６．３
ヘイズ値（指数）	７０	６８	６８	１２３	１００

[0164] （実施例４～１４及び比較例３～７）

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

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

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

イナルバッチの欄に示した化合物を添加してファイナルバッチを調製した。

[0165] 《耐候性（耐オゾン性）》

ＪＩＳ　Ｋ　６２５９に従って、耐候性（耐オゾン性）を測定した。短冊状試験片を３０％の動的伸長を与えながら、４０℃、オゾン濃度５０ｐｐｈｍ条件で暴露し、２４時間後の試料の状況（亀裂の有無）を目視で判断した。結果を表７及び８に示す。なお、表７及び８において、○が「亀裂なし」を示し、×が「亀裂あり」を示す。

《耐亀裂成長性（定歪）》

ＪＩＳ３号試験片中心部に０．５ｍｍの亀裂を入れ、室温で０～１００％の一定歪みで繰り返し疲労を与え、サンプルが切断するまでの回数を測定した。表７及び８では、比較例６を１００として指数表示し、表９では、比較例７を１００として指数表示した。指数値が大きい程、耐亀裂成長性（定歪）が良好であることを示す。

《低ロス性（低発熱性）（指数）》

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

[0166]

[表5]

マスターバッチ	共重合体（ポリマー）（ゴム成分の一部）	５０．０質量部
	天然ゴム（ＮＲ）＊１（ゴム成分の一部）	５０．０質量部
	カーボンブラック＊２	５０．０質量部
	ステアリン酸	２．０質量部
	老化防止剤６Ｃ＊３	０．５質量部
	軟化剤＊４	４．０質量部
ファイナルバッチ	亜鉛華	３．０質量部
	老化防止剤クラック２２４＊５	１．０質量部
	加硫促進剤ＣＺ－Ｇ＊６	０．４質量部
	加硫促進剤ＤＭ－Ｐ＊７	０．２質量部
	硫黄	１．４質量部

[0167]

[表6]

マスターバッチ	ゴム成分（ポリマー）	１００．０質量部
	カーボンブラック＊２	５０．０質量部
	ステアリン酸	２．０質量部
	老化防止剤６Ｃ＊３	０．５質量部
	軟化剤＊４	４．０質量部
ファイナルバッチ	亜鉛華	３．０質量部
	老化防止剤クラック２２４＊５	１．０質量部
	加硫促進剤ＣＺ－Ｇ＊６	０．４質量部
	加硫促進剤ＤＭ－Ｐ＊７	０．２質量部
	硫黄	１．４質量部

[0168] 表５～６において、＊１～＊７は、下記の化合物を用いた。

＊１：ＲＳＳ　＃３

＊２：それぞれのN_2ＳＡ値を有するカーボンブラックを使用した

ここで、用いたカーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ）を表４～６に示す。なお、前記窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ）は、ＪＩＳ　Ｋ　６２１７－２：２００１に準拠して測定した。

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

＊４：Ｃ５系及びＣ９系石油樹脂の混合樹脂

＊５：２，２，４－トリメチル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン

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

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

[0169] [表7]

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
共重合体（ポリマー）	ＥＢＲ1	ＥＢＲ2	ＥＢＲ1	ＥＢＲ2	ＥＢＲ1	ＥＢＲ2	ＥＢＲ1
カーボンブラックのN_2SA（m^2/g）	３４	４８	２９	２９	７８	７８	１０５
耐候性	○	○	○	○	○	○	○
耐亀裂成長性（指数）	２９３	２６５	２２１	２０７	３０３	２７５	３２０
低ロス性（指数）	99	97	114	115	83	82	79

[0170] [表8]

	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
共重合体（ポリマー）	ＥＢＲ３	ＥＢＲ３	ＥＰＤＭ	ＨＣＢＲ
カーボンブラックのN_2SA（m^2/g）	３４	５７	４２	４２
耐候性	○	○	○	△
耐亀裂成長性（指数）	１５３	１６４	７８	１００
低ロス性（指数）	１０８	89	96	１００

[0171]

[表9]

	実施例１１	実施例１２	実施例１３	実施例１４	比較例７
ゴム成分１００質量部中における天然ゴム（ＮＲ）の含有量（質量部）	７０	５０	１０	４０	５０
ゴム成分１００質量部中におけるブタジエンゴム（ＢＲ０１、ＪＳＲ製）の含有量（質量部）	０	０	０	３０	５０
ゴム成分１００質量部中における調製したＥＢＲ１の含有量（質量部）	３０	５０	９０	３０	０
カーボンブラックのN_2SA（m^2/g）	４２	４２	４２	４２	４２
耐亀裂成長性（指数）	１９５	２６５	３３２	１８７	１００

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

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

産業上の利用可能性

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

請求の範囲

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

[請求項2] 前記共役ジエン化合物由来部分のシス－１，４結合量が、５０ｍｏｌ％を超えることを特徴とする請求項１に記載の共重合体。

[請求項3] 非共役オレフィン由来部分の含有量が０ｍｏｌ％を超え且つ５０ｍｏｌ％以下であることを特徴とする請求項１に記載の共重合体。

[請求項4] ポリスチレン換算重量平均分子量が１０，０００～１０，０００，０００であることを特徴とする請求項１に記載の共重合体。

[請求項5] 分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１０以下であることを特徴とする請求項１に記載の共重合体。

[請求項6] 前記非共役オレフィンが、非環状オレフィンであることを特徴とする請求項１に記載の共重合体。

[請求項7] 前記非共役オレフィンが、炭素数が２～１０であることを特徴とする請求項６に記載の共重合体。

[請求項8] 前記非共役オレフィンが、エチレン、プロピレン及び１－ブテンよりなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項７に記載の共重合体。

[請求項9] 前記非共役オレフィンが、エチレンであることを特徴とする請求項８に記載の共重合体。

[請求項10] 前記共役ジエン化合物が、１，３－ブタジエン及びイソプレンよりなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項１に記載の共重合体。

[請求項11] 請求項１に記載の共重合体を含むことを特徴とするゴム組成物。

[請求項12] 共役ジエン系重合体をさらに含むことを特徴とする請求項１１に記載のゴム組成物。

[請求項13] カーボンブラックをさらに含み、該カーボンブラックの窒素吸着比

表面積（N_2SA）が２０m^2／ｇ～１００m^2／ｇであることを特徴とする請求項１１又は１２に記載のゴム組成物。

[請求項14] 前記カーボンブラックの含有量が、ゴム成分１００質量部に対して１０質量部～７０質量部であることを特徴とする請求項１３に記載のゴム組成物。

[請求項15] 前記共役ジエン系重合体が天然ゴムであることを特徴とする請求項１２に記載のゴム組成物。

[請求項16] 前記天然ゴムのゴム成分１００質量部中における含有量が、１０質量部以上であることを特徴とする請求項１５に記載のゴム組成物。

[請求項17] 前記共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体と、前記共役ジエン系重合体との質量比が１０／９０～９０／１０であることを特徴とする請求項１２に記載のゴム組成物。

[請求項18] ゴム成分１００質量部に対し、架橋剤０．１質量部～２０質量部をさらに含むことを特徴とする請求項１１に記載のゴム組成物。

[請求項19] 請求項１１に記載のゴム組成物をタイヤのサイドウォール部材に用いたことを特徴とするタイヤサイド用ゴム組成物。

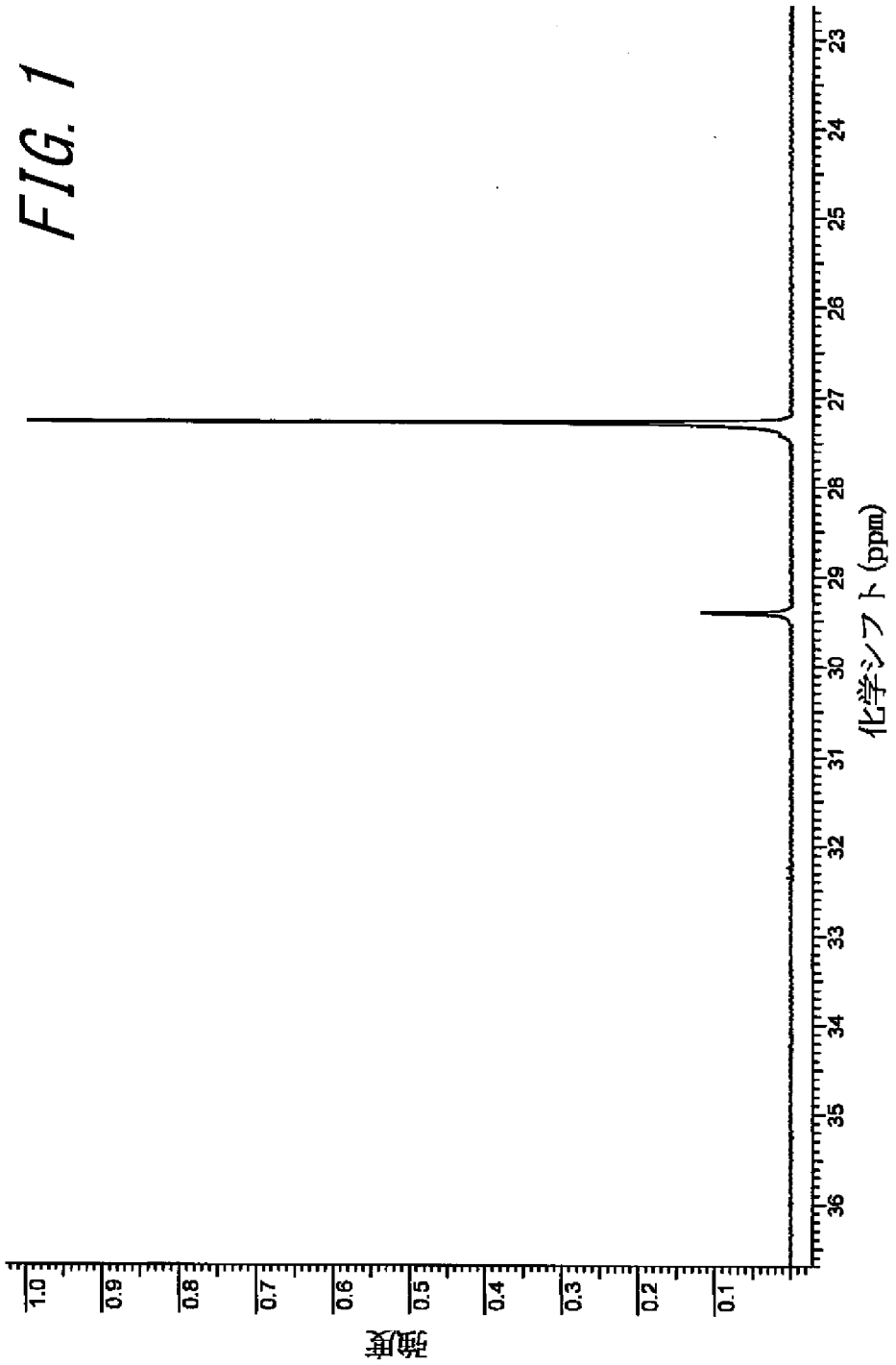
[請求項20] 請求項１１に記載のゴム組成物を架橋して得られたことを特徴とする架橋ゴム組成物。

[請求項21] 請求項１１に記載のゴム組成物、又は、請求項２０に記載の架橋ゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ。

[請求項22] 請求項１１に記載のゴム組成物、又は、請求項２０に記載の架橋ゴム組成物をサイドウォール部材に用いたことを特徴とするタイヤ。

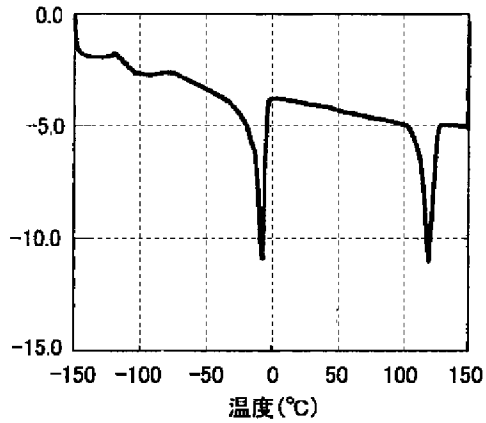
[図1]

FIG. 1


強度
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
化学シフト(ppm)
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36

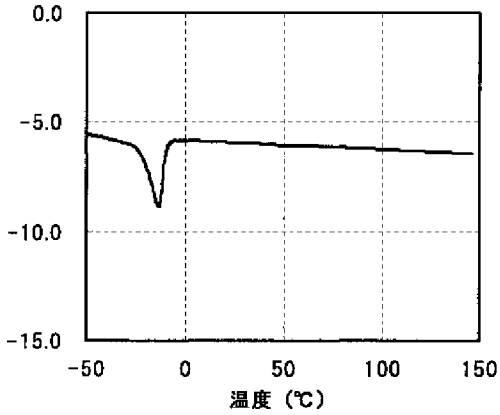
[図2]

FIG. 2



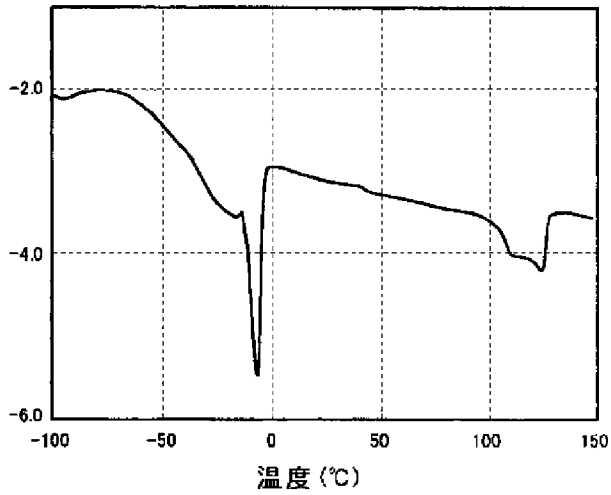
[図3]

FIG. 3



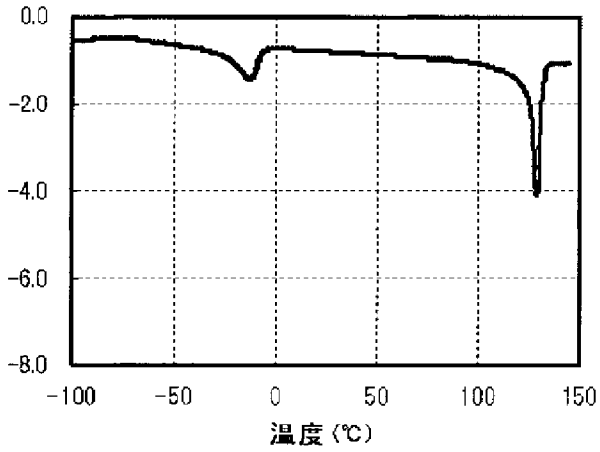
[図4]

FIG. 4



[図5]

FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/000722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F236/04(2006.01)i, *B60C1/00*(2006.01)i, *C08K3/04*(2006.01)i, *C08L9/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F236/04, B60C1/00, C08K3/04, C08L9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-280384 A (Bridgestone Corp.), 20 November 2008 (20.11.2008), claims; paragraphs [0025], [0026], [0055], [0059], [0062] to [0064]; examples (Family: none)	1-11 12-22
Y	WO 2009/148140 A1 (Bridgestone Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims; paragraph [0055]; examples & US 2011/0136995 A1 & EP 2284206 A1 & CN 102112508 A & KR 10-2011-0028488 A	13,14,18,20, 21
Y	JP 8-259733 A (Asahi Carbon Co., Ltd.), 08 October 1996 (08.10.1996), paragraph [0021] (Family: none)	13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 March, 2012 (05.03.12)	19 March, 2012 (19.03.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/000722

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-256423 A (JSR Corp.), 19 September 2000 (19.09.2000), paragraphs [0035], [0036] (Family: none)	12,15-17,19, 22
E,X	WO 2012/14456 A1 (Bridgestone Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims (Family: none)	1-11,18,20, 21
E,X	WO 2012/14457 A1 (Bridgestone Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims (Family: none)	1-11,18,20, 21
E,X	WO 2012/14459 A1 (Bridgestone Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims (Family: none)	1-11,18,20, 21
A	JP 9-291121 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 November 1997 (11.11.1997), claims; paragraphs [0001], [0037] to [0045]; examples (Family: none)	1-22
A	WO 2008/146643 A1 (Bridgestone Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), paragraphs [0016], [0017], [0050] & JP 2008-291096 A & US 2010/0190940 A1 & EP 2154163 A1 & CN 101796084 A & KR 10-2010-0017900 A	1-22

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０００７２２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F236/04(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F236/04, B60C1/00, C08K3/04, C08L9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2008-280384 A（株式会社ブリヂストン）2008.11.20, 特許請求の範囲,【００２５】,【００２６】,【００５５】,【００５９】,【００６２】～【００６４】, 実施例（ファミリーなし）	1-11 12-22
Y	WO 2009/148140 A1（株式会社ブリヂストン）2009.12.10, 特許請求の範囲,［００５５］, 実施例 & US 2011/0136995 A1 & EP 2284206 A1 & CN 102112508 A & KR 10-2011-0028488 A	13, 14, 18, 20, 21
Y	JP 8-259733 A (旭カーボン株式会社) 1996.10.08, 【００２１】（フ	13

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０５．０３．２０１２	国際調査報告の発送日 １９．０３．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９１２１ 藤井　勲 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	ファミリーなし）	
Y	JP 2000-256423 A（ジェイエスアール株式会社）2000.09.19,【００３５】,【００３６】（ファミリーなし）	12,15-17,19,22
E，X	WO 2012/14456 A1（株式会社ブリヂストン）2012.02.02, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-11,18,20,21
E，X	WO 2012/14457 A1（株式会社ブリヂストン）2012.02.02, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-11,18,20,21
E，X	WO 2012/14459 A1（株式会社ブリヂストン）2012.02.02, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-11,18,20,21
A	JP 9-291121 A（旭化成工業株式会社）1997.11.11, 特許請求の範囲,【０００１】,【００３７】～【００４５】, 実施例（ファミリーなし）	1-22
A	WO 2008/146643 A1（株式会社ブリヂストン）2008.12.04,［００１６］,［００１７］,［００５０］ & JP 2008-291096 A & US 2010/0190940 A1 & EP 2154163 A1 & CN 101796084 A & KR 10-2010-0017900 A	1-22