

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7027351号
(P7027351)

(45)発行日 令和4年3月1日(2022.3.1)

(24)登録日 令和4年2月18日(2022.2.18)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 F 236/04 (2006.01) C 0 8 F 236/04

請求項の数 9 (全34頁)

(21)出願番号	特願2018-568105(P2018-568105)	(73)特許権者	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋三丁目1番1号
(86)(22)出願日	平成30年2月1日(2018.2.1)	(74)代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/003474	(74)代理人	230118913 弁護士 杉村 光嗣
(87)国際公開番号	WO2018/150900	(74)代理人	100119530 弁理士 富田 和幸
(87)国際公開日	平成30年8月23日(2018.8.23)	(74)代理人	100165951 弁理士 吉田 憲悟
審査請求日	令和2年12月17日(2020.12.17)	(72)発明者	木村 円 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式 会社ブリヂストン内
(31)優先権主張番号	特願2017-29382(P2017-29382)	審査官	藤井 勲
(32)優先日	平成29年2月20日(2017.2.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多元共重合体、ゴム組成物及びゴム物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位とを含む多元共重合体であって、
 主鎖が非環状構造のみからなり、前記共役ジエン単位の含有量が80mol%未満であり、
 前記非共役オレフィン単位の含有量が20mol%以上であり、前記芳香族ビニル単位の含有量が2mol%以下であり、
 且つ、前記共役ジエン単位、前記非共役オレフィン単位及び前記芳香族ビニル単位以外の単位を含まず、
 前記共役ジエン単位が、1,3-ブタジエン単位及び/又はイソプレン単位を含み、
 前記非共役オレフィン単位が、炭素数2~10の -オレフィンであり、
 前記芳香族ビニル単位の炭素数が、8~10であり、
 前記非共役オレフィン単位のみが連鎖してなる非共役オレフィン部分の融解エンタルピーが25J/g以下であり、
 前記多元重合体の融点が、50以上80以下であることを特徴とする、多元共重合体。

【請求項2】

前記非共役オレフィン単位の含有量が40mol%未満であることを特徴とする、請求項1に記載の多元共重合体。

【請求項3】

前記共役ジエン単位の含有量が60mol%以上であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の多元共重合体。

【請求項 4】

前記非共役オレフィン単位が、エチレン単位のみからなることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の多元共重合体。

【請求項 5】

前記芳香族ビニル単位が、スチレン単位を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の多元共重合体。

【請求項 6】

前記多元共重合体が、1, 3 - ブタジエン単位と、エチレン単位と、スチレン単位とからなることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の多元共重合体。

【請求項 7】

前記芳香族ビニル単位の含有量が 1 mol % 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の多元共重合体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の多元共重合体を含むことを特徴とする、ゴム組成物。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のゴム組成物を用いたことを特徴とする、ゴム物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多元共重合体、ゴム組成物及びゴム物品に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、タイヤ、コンベアベルト、防振ゴム、免震ゴム等のゴム物品の製造に用いられるゴム組成物には、高い耐久性や低発熱性等が求められており、これらの要求を満たすべく、様々なゴム成分やゴム組成物が開発されている。

例えば、特許文献 1 には、共役ジエン部分（共役ジエン化合物由来部分）のシス - 1, 4 結合含量が 70.5 mol % より大きく、非共役オレフィンの含有量が 10 mol % 以上である共役ジエン化合物と非共役オレフィン化合物との共重合体が開示されており、また、この共重合体が、耐亀裂成長性等の性能が良好なゴムに用いられることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第 2012/014455 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献 1 の技術では、共重合体は、一種類の共役ジエン化合物と一種類の非共役オレフィン化合物とを重合してなる二元共重合体であるため、単独の非共役オレフィン化合物に由来する単位が連続する部分の鎖長、特にエチレンを用いた場合におけるエチレン由来の単位が連続する部分の鎖長が長くなり、結晶性が増大する結果、耐摩耗性についてさらなる改善が必要となる場合があった。加えて、低発熱性についても、さらなる向上の要求があった。

【0005】

上述した従来技術の問題点に鑑み、本発明の目的は、低発熱性及び耐摩耗性に優れた多元共重合体を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上述した多元共重合体を用いた、低発熱性及び耐摩耗性に優れたゴム組成物及びゴム物品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、構造及び物性の適正化を

10

20

30

40

50

図った、共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位とを含む多元共重合体が、優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その要旨は以下の通りである。
本発明の多元共重合体は、共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位とを含む多元共重合体であって、主鎖が非環状構造のみからなり、前記芳香族ビニル単位の含有量が2 mol %以下であり、且つ、前記非共役オレフィン単位のみが連鎖してなる非共役オレフィン部分の融解エンタルピーが25 J/g以下であることを特徴とする。
上記構成によって、優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現できる。

10

【0008】

また、本発明の多元共重合体では、融点が80以下であることが好ましい。より優れた低発熱性及び耐摩耗性が得られるとともに、高い作業性を実現できるからである。

【0009】

また、本発明の多元共重合体では、前記非共役オレフィン単位の含有量が40 mol %未満であることが好ましい。より優れた低発熱性が得られるからである。
さらに、本発明の多元共重合体では、前記非共役オレフィン単位の含有量が20 mol %以上であることが好ましい。より優れた耐摩耗性が得られるからである。

【0010】

また、本発明の多元共重合体では、共役ジエン単位の含有量が80 mol %未満であることが好ましい。より優れた耐久性が得られるからである。
さらに、本発明の多元共重合体では、前記共役ジエン単位の含有量が60 mol %以上であることが好ましい。非共役オレフィン単位及び芳香族ビニル単位による効果を十分に発揮できるからである。

20

【0011】

また、本発明の多元共重合体は、前記非共役オレフィン単位が、エチレン単位のみからなることが好ましい。より優れた低発熱性及び耐摩耗性が得られるからである。

【0012】

さらに、本発明の多元共重合体は、芳香族ビニル単位が、スチレン単位を含むことが好ましい。より優れた低発熱性及び耐摩耗性が得られるからである。

30

【0013】

また、本発明の多元共重合体は、前記共役ジエン単位が、1,3-ブタジエン単位及び/又はイソプレン単位を含むことが好ましい。より優れた耐摩耗性が得られるからである。

【0014】

さらにまた、本発明の多元共重合体は、前記多元共重合体が、1,3-ブタジエン単位と、エチレン単位と、スチレン単位とからなることが好ましい。より優れた低発熱性及び耐摩耗性が得られるからである。

【0015】

また、本発明の多元共重合体は、前記芳香族ビニル単位の含有量が1 mol %以下であることが好ましい。より優れた低発熱性が得られるからである。

40

【0016】

本発明のゴム組成物は、本発明の多元共重合体を含むことを特徴とする。
上記構成により、優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現できる。

【0017】

本発明のゴム物品は、本発明のゴム組成物を用いたことを特徴とする。
上記構成により、優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現できる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、低発熱性及び耐摩耗性に優れた多元共重合体を提供することができる。
加えて、本発明によれば、上記多元共重合体を用いることで、低発熱性及び耐摩耗性に優

50

れたゴム組成物及びゴム物品を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の多元共重合体について、その実施形態に基づき具体的に説明する。

<多元共重合体>

本発明の多元共重合体は、共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位とを含む多元共重合体である。

前記共役ジエン単位及び前記非共役オレフィン単位に加えて、多元共重合体の第三成分として芳香族ビニル単位を含むことによって、非共役オレフィン単位に由来した結晶の形成を阻害でき、マトリックス中に存在するエチレン結晶が破壊核となるのを抑制することが可能となる結果、本発明の多元共重合体の耐摩耗性を向上できる。

なお、本発明の、「共役ジエン単位」とは、多元共重合体における、共役ジエン化合物に由来する構成単位に相当する単位を意味し、「非共役オレフィン単位」とは、多元共重合体における、非共役オレフィン化合物に由来する構成単位に相当する単位を意味し、「芳香族ビニル単位」とは、多元共重合体における、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位に相当する単位を意味する。また、本発明において、「共役ジエン化合物」とは、共役系のジエン化合物を意味し、「非共役オレフィン化合物」とは、脂肪族不飽和炭化水素で、炭素-炭素二重結合を1個以上有する非共役系の化合物を意味し、「芳香族ビニル化合物」とは、少なくともビニル基で置換された芳香族化合物を意味し、且つ、共役ジエン化合物には含まれないものとする。

【0020】

(共役ジエン単位)

本発明の多元共重合体は、共役ジエン単位を含む。前記共役ジエン単位は、単量体としての共役ジエン化合物に由来する構成単位である。本発明の多元共重合体は、単量体として共役ジエン化合物を用いて重合され得るものであるため、例えば公知であるエチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム(EPM)のような非共役ジエン化合物を用いて重合してなる共重合体に比べ、架橋特性に優れる。従って、本発明の多元共重合体は、これを用いて製造されるゴム組成物やゴム物品の機械特性をより向上させることができるという利点も有する。

なお、前記共役ジエン化合物は、一種単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。すなわち、本発明の多元共重合体は、共役ジエン単位を一種単独で含有してもよく、二種以上を含有してもよい。

【0021】

ここで、前記共役ジエン化合物は、炭素数が4~8であることが好ましい。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-1,3-ブタジエン等が挙げられる。その中でも、多元共重合体の耐摩耗性を効果的に向上させる観点から、1,3-ブタジエン及び/又はイソプレンを含むことが好ましく、1,3-ブタジエン又はイソプレンの単量体のみからなることがより好ましく、1,3-ブタジエンのみからなることがさらに好ましい。

【0022】

また、前記共役ジエン単位の含有量は、多元共重合体全体の60mol%以上であることが好ましい。さらに、前記共役ジエン単位の含有量は、多元共重合体全体の80mol%未満であることが好ましく、75mol%以下であることがより好ましい。

共役ジエン単位の含有量が60mol%以上であれば、多元共重合体がエラストマーとして均一にふるまうことが可能となり、より高い耐久性をもたらすことができる。一方、共役ジエン単位の含有量が80mol%未満とすることで、後述する非共役オレフィン単位及び芳香族ビニル単位を含むことによって生じる効果を阻害することなく十分に享受できる。

【0023】

さらに、前記共役ジエン単位全体におけるシス-1,4結合含量が50%以上であること

10

20

30

40

50

が好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが特に好ましい。共役ジエン単位全体におけるシス-1,4結合含量が50%以上であれば、ガラス転移温度が有意に低くなるため、多元共重合体を用いたゴム組成物やタイヤ等の耐亀裂成長性や耐摩耗性等を含む耐久性を効果的に向上させることができる。なお、このような共役ジエン単位全体におけるシス-1,4結合含量が高い多元共重合体は、共役ジエン化合物と、非共役オレフィン化合物と、芳香族ビニル化合物とを単量体として用いることで、得ることができる。

一方、前記共役ジエン単位全体におけるビニル結合(1,2ビニル結合、3,4ビニル結合など)含量は、50%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましく、15%以下であることがさらに好ましく、10%以下であることが一層好ましく、6%以下であることが特に好ましい。また、前記共役ジエン単位全体におけるトランス-1,4結合含量は、30%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることがさらに好ましい。

【0024】

(非共役オレフィン単位)

本発明の多元共重合体は、非共役オレフィン単位を含む。非共役オレフィン単位は、単量体としての非共役オレフィン化合物に由来する構成単位である。該非共役オレフィン化合物は、炭素数が2~10であることが好ましい。非共役オレフィン化合物として、具体的には、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、若しくは1-オクテン等のα-オレフィン、ピバリン酸ビニル、1-フェニルチオエテン、若しくはN-ビニルピロリドン等のヘテロ原子置換アルケン化合物等が挙げられる。前記非共役オレフィン化合物は、一種単独であってもよいし、二種以上の組み合わせであってもよい。すなわち、本発明の多元共重合体は、非共役オレフィン単位を一種単独で含有してもよく、二種以上を含有してもよい。

【0025】

また、本発明の多元共重合体に含まれる非共役オレフィン化合物は、かかる多元共重合体の耐摩耗性をより向上させる観点から、非環状の非共役オレフィン化合物であることが好ましく、当該非環状の非共役オレフィン化合物は、α-オレフィンであることがより好ましく、エチレンを含むα-オレフィンであることがさらに好ましく、エチレンのみからなることが特に好ましい。

換言すれば、本発明の多元共重合体における非共役オレフィン単位は、非環状の非共役オレフィン単位であることが好ましく、また、当該非環状の非共役オレフィン単位は、α-オレフィン単位であることがより好ましく、エチレン単位を含むα-オレフィン単位であることがさらに好ましく、エチレン単位のみからなることがさらに好ましい。

【0026】

また、前記非共役オレフィン単位の含有量は、多元共重合体全体の20mol%以上であることが好ましく、30mol%以上であることがより好ましく、35mol%以上であることが特に好ましい。また、前記非共役オレフィン単位の含有量は、多元共重合体全体の40mol%未満であることが好ましく、38mol%以下であることがより好ましい。非共役オレフィン単位の含有量が20mol%以上であると、より優れた耐摩耗性が得られ、40mol%未満とすることで、低発熱性をより向上できる。

【0027】

(芳香族ビニル単位)

本発明の多元共重合体は、芳香族ビニル単位を含有する。芳香族ビニル単位は、単量体としての芳香族ビニル化合物に由来する構成単位である。該芳香族ビニル化合物は、炭素数が8~10であることが好ましい。芳香族ビニル化合物として、具体的には、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン等が挙げられる。

【0028】

ここで、本発明の多元共重合体の単量体としての芳香族ビニル化合物は、得られる多元共

10

20

30

40

50

重合体の結晶性をより低減し、かかる多元共重合体の耐摩耗性をより向上させる観点から、スチレンを含むことが好ましく、スチレンのみからなることがより好ましい。換言すれば、本発明の多元共重合体における芳香族ビニル単位は、スチレン単位を含むことが好ましく、スチレン単位のみからなることがより好ましい。

なお、芳香族ビニル単位における芳香環は、隣接する単位と結合しない限り、共重合体の主鎖には含まれない。

また、前記芳香族ビニル化合物は、一種単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。すなわち、本発明の多元共重合体は、芳香族ビニル単位を一種単独で含有してもよく、二種以上を含有してもよい。

【0029】

そして、本発明の多元共重合体では、前記芳香族ビニル単位の含有量が、多元共重合体全体の2 mol %以下であることを特徴とする。芳香族ビニル単位の含有量を2 mol %以下とすることで、ガラス転移温度の上昇を抑え、優れた低発熱性を得ることができる。また、同様の観点から、前記芳香族ビニル単位の含有量は、多元共重合体全体の1.5 mol %以下であることが好ましく、1 mol %以下であることがより好ましく、0.5 mol %以下であることがさらに好ましい。さらに、耐摩耗性の観点から、芳香族ビニル単位の含有量は、多元共重合体全体の0.1 mol %以上であることが好ましく、0.2 mol %以上であることがより好ましい。

【0030】

なお、本発明の多元共重合体は、上述した共役ジエン単位、非共役オレフィン単位及び芳香族ビニル単位以外の、任意の単位を有していてもよい。ただし、本発明の所望の効果をj得る観点から、本発明の多元共重合体は、共役ジエン単位、非共役オレフィン単位及び芳香族ビニル単位以外の任意の単位の含有量が、0 mol %である(即ち、含まない)ことがより好ましい。

【0031】

ここで、本発明の多元共重合体が由来する単量体の種類の数としては、多元共重合体が共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位とを有する限り、特に制限はない。ただし、低発熱性及び耐摩耗性をより良好なものとする観点から、本発明の多元共重合体は、単量体として、一種の共役ジエン化合物、一種の非共役オレフィン化合物、及び一種の芳香族ビニル化合物を少なくとも用いて重合してなる重合体であることが好ましい。

換言すれば、本発明の多元共重合体は、一種の共役ジエン単位、一種の非共役オレフィン単位、及び一種の芳香族ビニル単位を有する多元共重合体であることが好ましい。そして、本発明の多元共重合体は、同様の観点から、一種の共役ジエン単位、一種の非共役オレフィン単位、及び一種の芳香族ビニル単位のみからなる三元共重合体であることがより好ましく、1,3-ブタジエン単位、エチレン単位、及びスチレン単位のみからなる三元共重合体であることがさらに好ましい。

なお、「一種の共役ジエン単位」には、異なる結合様式(例えば、シス-1,4結合、トランス-1,4結合、1,2ビニル結合など)の共役ジエン単位が包括されていることとする。

【0032】

そして、本発明の多元共重合体は、主鎖が非環状構造のみからなることを特徴とする。多元共重合体の主鎖が非環状構造のみからなることによって、非共役オレフィン単位に由来した結晶が増大し破壊核となることを抑制できる結果、多元共重合体の耐摩耗性をより向上させることができる。多元共重合体の主鎖に環状構造を有する場合、多元共重合体が硬化し、耐久性が低化するおそれがある。

ここで、共重合体の主鎖が環状構造を有するか否かの確認には、NMRが主要な測定手段として用いられる。具体的には、主鎖に存在する環状構造に由来するピーク(例えば、三員環~五員環については、10~24 ppmに現れるピーク)が観測されない場合、その共重合体の主鎖は、非環状構造のみからなることを示す。

10

20

30

40

50

なお、本明細書において、「主鎖」とは、共重合体における、各単位の結合末端を結んでなる長鎖部分を指し、共重合体の連鎖構造によっては、直鎖状であってもよく、分枝鎖状であってもよいものである。即ち、「主鎖」は、共重合体を構成する各単位における、隣接する単位とは結合しない分岐部分を含まない。

【0033】

さらに、本発明の多元共重合体は、前記非共役オレフィン単位のみが連鎖してなる非共役オレフィン部分（以下、単に「非共役オレフィン部分」ということがある。）の融解エンタルピーが25 J/g以下であることを特徴とする。前記非共役オレフィン部分の融解エンタルピーを25 J/g以下に抑えることで、優れた耐摩耗性を有しつつも、優れた低発熱性や作業性を実現できる。

10

さらにまた、前記非共役オレフィン部分の融解エンタルピーは、補強材として機能し得る結晶を十分に生成させて耐摩耗性をより向上できる点から、10 J/g以上であることが好ましく、15 J/g以上であることがより好ましい。

ここで、本明細書において、多元共重合体における非共役オレフィン部分の「融解エンタルピー」とは、DSC測定にて得られる非共役オレフィン部分の融解エンタルピー（Hm）を示す。なお、多元共重合体における非共役オレフィン部分の融解エンタルピーは、例えば、示差走査熱量計（DSC）を用い、昇温速度10 /minで、0~140の温度領域で結晶が融解する際の熱量（J/g）として求めることができる。

【0034】

また、本発明の多元共重合体は、融点（ T_m ）が、80以下であることが好ましい。多元共重合体の融点が80以下であることにより、優れた耐摩耗性を発現できる。また、前記融点（ T_m ）は、50以上であることが好ましく、60以上であることがより好ましく、70以上であることが特に好ましい。多元共重合体の融点が50以上であることにより、製品の使用温度領域で耐摩耗性を向上させることができる。

20

なお、多元共重合体の融点（ T_m ）は、上述のDSCを用いて測定することができる。

【0035】

なお、前記非共役オレフィン部分の融解エンタルピー及び結晶化度、並びに多元共重合体の融点の調整は、例えば、単量体を用いて重合させる際に、各単量体の投入量、投入の順番、投入回数や、重合触媒等の条件を適宜制御することによって、行うことができる。

【0036】

本発明の多元共重合体は、ポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）が10,000~10,000,000であることが好ましく、100,000~9,000,000であることがより好ましく、150,000~8,000,000であることが特に好ましい。前記多元共重合体の M_w が150,000以上であることにより、ゴム物品の材料としての機械的強度を十分に確保することができ、また、 M_w が8,000,000以下であることにより、高い作業性を保持することができる。

30

さらに、本発明の多元共重合体は、ポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）とポリスチレン換算数平均分子量（ M_n ）との比で表される分子量分布（ M_w/M_n ）が、12.0以下であることが好ましく、9.0以下であることがより好ましく、8.0以下であることが特に好ましい。前記多元共重合体の分子量分布が12.0以下であることにより、前記多元共重合体の物性に十分な均質性をもたらすことができる。

40

なお、上述したポリスチレン換算重量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】

本発明の多元共重合体の連鎖構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、共役ジエン単位をA、非共役オレフィン単位をB、芳香族ビニル単位をCとした場合において、 $A_x - B_y - C_z$ （ x 、 y 、 z は1以上の整数である）等の構成をとるブロック共重合体、A、B、Cがランダムに配列する構成と前記ブロック共重合体の構成とが混在してなるテーパー共重合体等とすることができる。

50

また、本発明の多元共重合体は、共役ジエン単位、非共役オレフィン単位、及び芳香族ビニル単位が直線的に連鎖した構造（直線構造）であってもよいし、共役ジエン単位、非共役オレフィン単位、及び芳香族ビニル単位の少なくともいずれかが分岐鎖を形成して連鎖した構造（分岐構造）であってもよい。なお、本発明の多元共重合体が分岐構造である場合には、分岐鎖も二元又は多元とすることができる（即ち、分岐鎖が、共役ジエン単位、非共役オレフィン単位、及び芳香族ビニル単位のうちの少なくとも2つを含むことができる）。よって、本発明の多元共重合体の中でも、二元又は多元の分岐鎖を有する分岐構造である多元共重合体は、幹となる鎖と側鎖とが異なる一種類ずつの単位で形成される従来型のグラフト共重合体と明確に区別することができる。

【0038】

<多元共重合体の製造方法>

次に、本発明の多元共重合体を製造する方法の例を詳細に説明する。本発明の多元共重合体を製造する方法の一例は、共役ジエン化合物と、非共役オレフィン化合物と、芳香族ビニル化合物とを単量体として用いることを前提とするものであり、少なくとも重合工程を含み、さらに、必要に応じ、カップリング工程、洗浄工程、その他の工程を適宜含むことができる。

【0039】

（重合工程）

重合工程は、少なくとも共役ジエン化合物と、非共役オレフィン化合物と、芳香族ビニル化合物とを単量体とし、これらを重合する工程である。ここで、重合工程においては、触媒存在下で、共役ジエン化合物を添加せずに非共役オレフィン化合物及び/又は芳香族ビニル化合物のみを添加し、これらを重合させる操作を含むことが好ましい。また、多元共重合体における非共役オレフィン部分の長さを調整する方法としては、例えば、触媒存在下で、非共役オレフィン化合物のみが単量体として存在する時間を適宜調節する方法が挙げられる。

なお、後述の重合触媒組成物を使用する場合には、非共役オレフィン化合物及び芳香族ビニル化合物より共役ジエン化合物の方が反応性が高いことから、共役ジエン化合物の存在下で非共役オレフィン化合物及び/又は芳香族ビニル化合物を重合させることが困難となりやすい。また、先に共役ジエン化合物を重合させ、後に非共役オレフィン化合物及び/又は芳香族ビニル化合物を付加的に重合させることも、触媒の特性上困難となりやすい。

【0040】

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、かかる溶媒としては、重合反応において不活性なものであればよく、例えば、トルエン、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン等が挙げられる。

【0041】

重合工程において、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。また、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、共役ジエン化合物を十分に重合反応系中に取り込むため、0.1～10.0MPa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がなく、例えば、1秒～10日の範囲が好ましいが、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。

【0042】

また、前記共役ジエン化合物の重合においては、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。

【0043】

ここで、上記の非共役オレフィン化合物、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物の重合は、下記に示す第一の重合触媒組成物、第二の重合触媒組成物又は第三の重合触媒組成物

10

20

30

40

50

の存在下行うことが好ましい。

【0044】

- 第一の重合触媒組成物 -

第一の重合触媒組成物（以下、「第一重合触媒組成物」ともいう）について説明する。

第一重合触媒組成物は、

(A)成分：下記式(I)で表される希土類元素化合物

$M?(AQ^1)(AQ^2)(AQ^3) \cdots (I)$

(式中、Mは、スカンジウム、イットリウム又はランタノイド元素であり、 AQ^1 、 AQ^2 及び AQ^3 は、同一であっても異なってもよい官能基であり、Aは、窒素、酸素又は硫黄であり、但し、少なくとも1つのM-A結合を有する)を含むものである。

ここで、(A)成分におけるランタノイド元素とは、具体的には、ランタニウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミニウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムであり、一種単独であってもよいし、二種以上の組み合わせであってもよい。(A)成分は、反応系における触媒活性を向上させることができ、反応時間を短くし、反応温度を高くすることが可能な成分である。

また、前記Mについては、特に、触媒活性及び反応制御性を高める観点から、ガドリニウムが好ましい。

なお、前記(A)成分は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0045】

上記式(I)で表される化合物は、少なくとも1つのM-A結合を有する。M-A結合を1つ以上有することにより、各結合が化学的に等価となるため構造が安定的であり、それゆえに取り扱いが容易であり、低コストで且つ効率良く多元共重合体を製造することができる。なお、上記式(I)で表される化合物は、M-A以外の結合、例えば、前記M以外の金属とOやS等のヘテロ原子との結合等についても含むことが可能である。

【0046】

上記式(I)において、Aが窒素である場合、 AQ^1 、 AQ^2 及び AQ^3 (即ち、 NQ^1 、 NQ^2 及び NQ^3)で表される官能基としては、アミド基等が挙げられる。

アミド基としては、例えば、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；ピストリメチルシリルアミド基等のピストリアルキルシリルアミド基が挙げられ、特に、脂肪族炭化水素に対する溶解性の観点から、ピストリメチルシリルアミド基が好ましい。

上記官能基は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0047】

上記式(I)において、Aが酸素である場合、 AQ^1 、 AQ^2 及び AQ^3 (即ち、 OQ^1 、 OQ^2 及び OQ^3)で表される官能基としては、例えばアルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボキシル基等が挙げられる。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等が好ましい。また、アシルオキシ基としては、アセトキシ基、バレロイル基、ピバロキシ基等が好ましい。

上記官能基は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0048】

上記式(I)において、Aが硫黄である場合、 AQ^1 、 AQ^2 及び AQ^3 (即ち、 SQ^1 、 SQ^2 及び SQ^3)で表される官能基としては、例えばアルキルチオ基、アルキルスルホニル基等が挙げられる。このアルキルチオ基としては、メチルチオ基、イソプロピルチオ基等が好ましい。また、アルキルスルホニル基としては、フェニルスルホニル基、イソ

10

20

30

40

50

プロパンスルホニル基、ヘキサンスルホニル基等が好ましい。

上記官能基は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0049】

なお、重合反応系において、前記触媒組成物に含まれる(A)成分の濃度は、 $0.1 \sim 0.0001 \text{ mol/l}$ の範囲であることが好ましい。

【0050】

また、第一重合触媒組成物は、さらに、

(B)成分：特定のイオン性化合物(B-1)、及び、特定のハロゲン化合物(B-2)よりなる群から選択される少なくとも一種と、

(C)成分：下記式(II)：

$YR^1_a R^2_b R^3_c \cdots$ (II)

(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 は炭素数1~10の炭化水素基又は水素原子であり、 R^3 は炭素数1~10の炭化水素基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ互いに同一又は異なってもよく、また、Yが周期律表第1族から選択される金属である場合には、aは1で且つb及びcは0であり、Yが周期律表第2族及び第12族から選択される金属である場合には、a及びbは1で且つcは0であり、Yが周期律表第13族から選択される金属である場合には、a、b及びcは1である)で表される化合物と

を含むことが好ましい。

第一重合触媒組成物が(B)成分及び(C)をさらに含むことにより、より効率的に、共役ジエン化合物と、非共役オレフィン化合物と、芳香族ビニル化合物との多元共重合体を製造することができる。

【0051】

前記イオン性化合物(B-1)及び前記ハロゲン化合物(B-2)は、前記(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、前記(C)成分が必要となる。また、前記第一触媒組成物は、通常の希土類元素化合物系の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、前記第一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 $0.1 \sim 50$ 倍molであることが好ましい。

【0052】

上記(B-1)のイオン性化合物としては、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であって、前記(A)成分の希土類元素化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物等を挙げることができる。

ここで、非配位性アニオンとしては、例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル)、フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられる。一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等を挙げることができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(置換フェニル)カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ(置換フェニル)カルボニウムカチオンとして、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

10

20

30

40

50

- 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、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

なお、前記触媒組成物におけるイオン性化合物(B - 1)の合計の含有量は、(A)成分に対して0.1 ~ 10倍molであることが好ましく、約1倍molであることがさらに好ましい。

【0053】

前記(B - 2)のハロゲン化合物は、ルイス酸、金属ハロゲン化合物とルイス塩基との錯化合物及び活性ハロゲンを含む有機化合物のうち少なくとも一種であり、前記(A)成分の希土類元素化合物と反応して、カチオン性遷移金属化合物やハロゲン化遷移金属化合物や遷移金属中心が電荷不足の化合物を生成することができる。

なお、前記触媒組成物におけるハロゲン化合物(B - 2)の合計の含有量は、(A)成分に対して1 ~ 5倍molであることが好ましい。

20

【0054】

前記ルイス酸としては、B(C₆F₅)₃等のホウ素含有ハロゲン化合物、Al(C₆F₅)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3族、第4族、第5族、第6族又は第8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合物又は有機金属ハロゲン化合物が挙げられる。また、ハロゲンとしては、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プロマイド、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プロマイド、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プロマイド、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プロマイド、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プロマイド、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プロマイド、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プロマイド、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プロマイド、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、アルミニウムトリプロマイド、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プロマイド、エチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムジプロマイドが特に好ましい。

30

【0055】

前記金属ハロゲン化合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合物としては、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、臭化銅、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。

40

50

【 0 0 5 6 】

また、前記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成するルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコール等が好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2 - エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸、トリエチルアミン、N, N - ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2 - エチルヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1 - デカノール、ラウリルアルコール等が挙げられ、これらの中でも、リン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2 - エチルヘキサン酸、パーサチック酸、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。

10

【 0 0 5 7 】

前記ルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物 1 mol 当り、0.01 ~ 30 mol、好ましくは 0.5 ~ 10 mol 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、共重合体中に残存する金属を低減することができる。

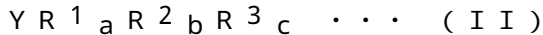
20

【 0 0 5 8 】

なお、前記活性ハロゲンを含む有機化合物としては、ベンジルククロライド等が挙げられる。これらのハロゲン化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 5 9 】

前記第一触媒組成物に用いられ得る前記 (C) 成分は、下記式 (I I) :



(式中、Y は、周期律表第 1 族、第 2 族、第 12 族及び第 13 族から選択される金属であり、R¹ 及び R² は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基又は水素原子であり、R³ は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、R¹、R²、R³ はそれぞれ互いに同一又は異なってもよく、また、Y が周期律表第 1 族から選択される金属である場合には、a は 1 で且つ b 及び c は 0 であり、Y が周期律表第 2 族及び第 12 族から選択される金属である場合には、a 及び b は 1 で且つ c は 0 であり、Y が周期律表第 13 族から選択される金属である場合には、a、b 及び c は 1 である) で表される化合物であり、好ましくは、下記式 (I I I) :

30



(式中、R¹ 及び R² は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基又は水素原子であり、R³ は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、R¹、R²、R³ はそれぞれ互いに同一又は異なってもよい) で表される有機アルミニウム化合物である。式 (I I I) 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 - n - プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ - t - ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム; 水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ - n - プロピルアルミニウム、水素化ジ - n - ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム; エチルアルミニウムジハイドライド、n - プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましい。以上に述べた (C) 成分としての有機アルミニウム化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。な

40

50

お、前記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molであることが好ましく、約10倍molであることがさらに好ましい。

【0060】

また、第一重合触媒組成物は、より高いシス-1,4結合含量の共重合体を高収率で合成することを可能にする、という点から、

(D)成分：配位子となり得る配位化合物

をさらに含むことが好ましい。

前記(D)成分としては、前記(A)成分のAQ¹、AQ²及びAQ³で表される官能基と交換可能なものであれば特に限定されないが、例えば、OH基、NH基、SH基のいずれかを有するものを挙げるができる。

【0061】

具体的な化合物として、前記OH基を有するものとしては、脂肪族アルコール、芳香族アルコール等が挙げられる。具体的には2-エチル-1-ヘキサノール、ジブチルヒドロキシトルエン、アルキル化フェノール、4,4'-チオビス-(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス-(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ジ-t-4-エチルフェノール、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチリルチオプロピオネート等を挙げるができるが、これに限定されるものではない。例えばヒンダードフェノール系のもので、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、3,5-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、オクチル化ジフェニルアミン、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール等を挙げるができる。また、ヒドラジン系として、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン等を挙げるができる。

【0062】

前記NH基を有するものとしては、アルキルアミン、アリールアミン等の第1級アミンあるいは第2級アミンを挙げるができる。具体的には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ピロール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、N,N'-ジベンジルエチレンジアミン、ビス(2-ジフェニルホスフィノフェニル)アミン等が挙げられる。

【0063】

前記SH基を有するものとしては、脂肪族チオール、芳香族チオール等のほか、下記式(VI)、(VII)で示される化合物が挙げられる。

10

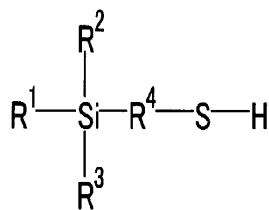
20

30

40

50

【化 1】



・・・(V I)

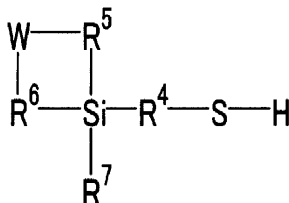
(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して $-O-C_jH_{2j+1}$ 、 $-(O-C_kH_{2k-})_a-O-C_mH_{2m+1}$ 又は $-C_nH_{2n+1}$ で表され、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも1つが $-(O-C_kH_{2k-})_a-O-C_mH_{2m+1}$ であり、 j 、 m 及び n はそれぞれ独立して0~12の整数であり、 k 及び a はそれぞれ独立して1~12の整数であり、 R^4 は炭素数1~12の整数であって、直鎖、分岐、もしくは環状の、飽和もしくは不飽和の、アルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、シクロアルケニルアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、シクロアルキルアルケニレン基、シクロアルケニルアルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基である。)

10

上記式(V I)で示されるものの具体例として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、(メルカプトメチル)ジメチルエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

20

【化 2】



・・・(V I I)

30

(式中、 W は $-NR^8-$ 、 $-O-$ 又は $-CR^9R^{10}-$ (ここで、 R^8 及び R^9 は $-C_pH_{2p+1}$ であり、 R^{10} は $-C_qH_{2q+1}$ であり、 p 及び q はそれぞれ独立して0~20の整数である。)で表され、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して $-M-C_rH_{2r}-$ (ここで、 M は $-O-$ 又は $-CH_2-$ であり、 r は1~20の整数である。)で表され、 R^7 は $-O-C_jH_{2j+1}$ 、 $-(O-C_kH_{2k-})_a-O-C_mH_{2m+1}$ 又は $-C_nH_{2n+1}$ で表され、 j 、 m 及び n はそれぞれ独立して0~12の整数であり、 k 及び a はそれぞれ独立して1~12の整数であり、 R^4 は炭素数1~12であって、直鎖、分岐、もしくは環状の、飽和もしくは不飽和の、アルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、シクロアルケニルアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、シクロアルキルアルケニレン基、シクロアルケニルアルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基である。)

40

式(V I I)で示されるものの具体例として、3-メルカプトプロピル(エトキシ)-1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-メルカプトプロピル(エトキシ)-1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-メルカプトプロピル(エトキシ)-1, 3-ジオキサ-6-ドデシルアザ-2-シラシクロオクタンなどが挙げられる。

【0064】

前記(D)成分の配位化合物は、シクロペンタジエン骨格を有する化合物であることが好ましい。

50

さらに、シクロペンタジエン骨格を有する化合物は、シクロペンタジエニル基、インデニル基、及びフルオレニル基から選択される基を有することが好ましく、具体的には、置換又は無置換シクロペンタジエン、置換又は無置換のインデン、置換又は無置換のフルオレンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物である。より高い触媒活性を得ることができる点から、置換又は無置換のインデニル基であることが更に好ましい。重合の際の溶媒として環境負荷の大きいトルエンを使用することなく、活性を高めることができるからである。

ここで、置換シクロペンタジエン化合物、置換インデン化合物、置換フルオレン化合物の置換基としては、ヒドロカルビル基、メタロイド基が挙げられ、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であることがより一層好ましい。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。

【0065】

前記置換シクロペンタジエン化合物としては、例えば、ペンタメチルシクロペンタジエン、テトラメチルシクロペンタジエン、イソプロピルシクロペンタジエン、トリメチルシリル-テトラメチルシクロペンタジエン、(1-ベンジルジメチルシリル)シクロペンタ[1]フェナントレン等が挙げられる。

【0066】

前記置換インデン化合物としては、例えば、2-フェニル-1H-インデン、3-ベンジル-1H-インデン、3-メチル-2-フェニル-1H-インデン、3-ベンジル-2-フェニル-1H-インデン、1-ベンジル-1H-インデン、1-メチル-3-ジメチルベンジルシリル-インデン、1,3-ビス(t-ブチルジメチルシリル)-インデン、(1-ベンジルジメチルシリル-3-シクロペンチル)インデン、(1-ベンジル-3-t-ブチルジメチルシリル)インデン等が挙げられ、特に、分子量分布を小さくする観点から、3-ベンジル-1H-インデン、1-ベンジル-1H-インデンが好ましい。

【0067】

前記置換フルオレン化合物としては、トリメチルシリルフルオレン、イソプロピルフルオレン等が挙げられる

【0068】

ここで、前記インデニル基を有する化合物としては、例えば、インデン、1-メチルインデン、1-エチルインデン、1-ベンジルインデン、2-フェニルインデン、2-メチルインデン、2-エチルインデン、2-ベンジルインデン、3-メチルインデン、3-エチルインデン、3-ベンジルインデン等が挙げられるが、その中でも、置換フェニルインデニル化合物を用いることが好ましい。

【0069】

なお、前記(D)成分は、前記(A)成分の希土類元素化合物1molに対して、0.01～10mol、特に0.1～1.2mol添加するのが好ましい。添加量が0.01mol未満の場合、モノマーの重合が十分に進まないおそれがある。添加量を希土類元素化合物と等量(1.0mol)とすることが好ましいが、過剰量添加されていてもよい。しかし、また、添加量を10mol超とすると、試薬のロスが大きいいため、好ましくない。

【0070】

- 第二の重合触媒組成物 -

次に、第二の重合触媒組成物(以下、「第二重合触媒組成物」ともいう)について説明する。第二重合触媒組成物としては、下記式(IX)：

10

20

30

40

50

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が挙げられる。

【0071】

第二重合触媒組成物は、さらに、通常メタロセン錯体を含む重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含んでいてもよい。ここで、メタロセン錯体は、一つ又は二つ以上のシクロペンタジエニル又はその誘導体が中心金属に結合した錯体化合物であり、特に、中心金属に結合したシクロペンタジエニル又はその誘導体の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、第二重合触媒組成物に含まれる錯体の濃度は0.1～0.0001 mol/Lの範囲であることが好ましい。

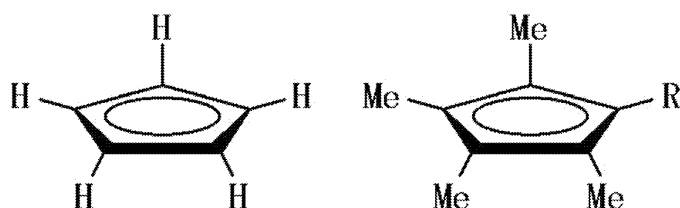
【0072】

上記式(I X)及び(X)で表されるメタロセン錯体において、式中のCpR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CpRは、C₉H_{7-x}R_x又はC₉H_{11-x}R_xで示され得る。ここで、Xは0～7又は0～11の整数である。また、Rはそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基である。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であることがさらに好ましく、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(I X)及び(X)における二つのCpRは、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

【0073】

上記式(X I)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CpR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CpRは、C₅H_{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であることがさらに好ましく、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CpRとして、具体的には、以下のものが例示される。

【化6】



(式中、Rは水素原子、メチル基又はエチル基を示す。)

式(X I)において、上記インデニル環を基本骨格とするCpRは、式(I X)のCpRと同様に定義され、好ましい例も同様である。

【0074】

10

20

30

40

50

式 (X I) において、上記フルオレニル環を基本骨格とする $C_p R$ 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 であることがさらに好ましく、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。

10

【0075】

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

【0076】

式 (IX) 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 (式 (IX) における $R^a \sim R^f$) は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は水素原子である。また、 $R^a \sim R^f$ のうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましい。 $R^a \sim R^f$ のうち少なくとも一つを水素原子にすることで、触媒の合成が容易になり、また、ケイ素まわりのかさ高さが低くなるため、非共役オレフィン化合物や芳香族ビニル化合物が導入され易くなる。同様の観点から、 $R^a \sim R^c$ のうち少なくとも一つが水素原子であり、 $R^d \sim R^f$ のうち少なくとも一つが水素原子であることがさらに好ましい。さらに、アルキル基としては、メチル基が好ましい。

20

【0077】

式 (X) 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、下記で説明される式 (XI) 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。

30

【0078】

式 (XI) 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ロキシド基が挙げられ、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。

40

【0079】

式 (XI) 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- $tert$ -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。

50

【 0 0 8 0 】

式 (X I) において、 X が表すアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、 2 , 6 - ジ - t e r t - 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 - t e r t - ブチル - 6 - イソプロピルフェニルアミド基、 2 - t e r t - 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 - t e r t - ブチルフェニルアミド基等のアリアルアミド基；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。

【 0 0 8 1 】

式 (X I) において、 X が表すシリル基としては、トリメチルシリル基、トリス (トリメチルシリル) シリル基、ピス (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。

【 0 0 8 2 】

式 (X I) において、 X が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子のいずれでもよいが、塩素原子又は臭素原子が好ましい。また、 X が表す炭素数 1 ~ 2 0 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、 s e c - ブチル基、 t e r t - 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。

【 0 0 8 3 】

式 (X I) において、 X としては、ビストリメチルシリルアミド基又は炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基が好ましい。

【 0 0 8 4 】

式 (X I) において、 [B] ⁻ で示される非配位性アニオンとしては、例えば、4 価のホウ素アニオンが挙げられる。該 4 価のホウ素アニオンとして、具体的には、テトラフェニルボレート、テトラキス (モノフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ジフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (テトラフルオロメチルフェニル) ボレート、テトラ (トリル) ボレート、テトラ (キシリル) ボレート、 (トリフェニル、ペンタフルオロフェニル) ボレート、 [トリス (ペンタフルオロフェニル) 、フェニル] ボレート、トリデカヒドライド - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート等が挙げられ、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。

【 0 0 8 5 】

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

【 0 0 8 6 】

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

【 0 0 8 7 】

10

20

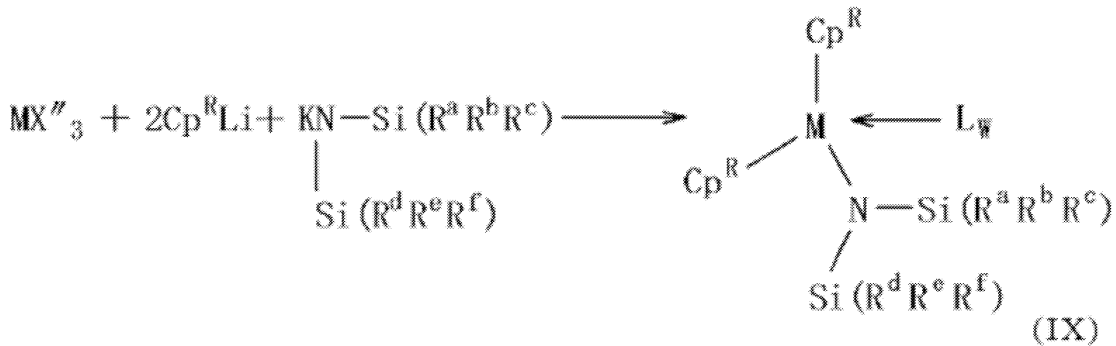
30

40

50

上記式 (IX) 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、式 (IX) で表されるメタロセン錯体を得るための反応例を示す。

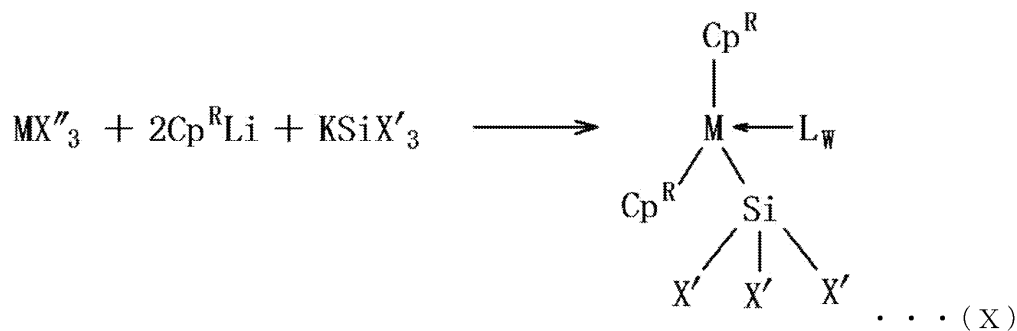
【化 7】



(式中、X' はハライドを示す。)

上記式 (X) 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、式 (X) 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 8】



(式中、X' はハライドを示す。)

【0088】

上記式 (XI) 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。

10

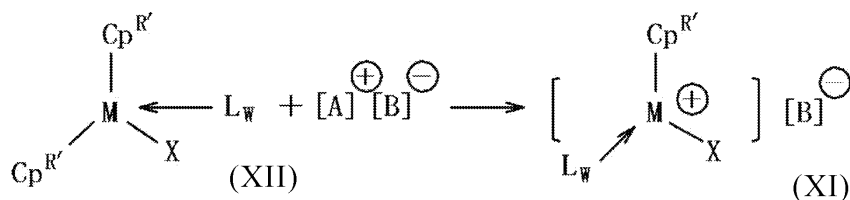
20

30

40

50

【化 9】



【0089】

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

10

【0090】

[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、オキシニウムカチオン、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ルキ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。

20

30

【0091】

上記反応に用いる式[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、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mol加えることが好ましく、約1倍mol加えることがさらに好ましい。なお、式(XI)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、式(XI)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、上記反応に用いる式(XII)で表される化合物と式[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、反応系中で式(XI)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、式(IX)又は(X)で表されるメタロセン錯体と式[A]⁺[B]⁻で表されるイオン性化合物とを組み合わせることにより、反応系中で式(XI)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。

40

【0092】

上記式(IX)及び(X)で表されるメタロセン錯体、並びに上記式(XI)で表される

50

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。

【0093】

上記第二重合触媒組成物に用いることができる助触媒は、通常メタロセン錯体を含む重合触媒組成物の助触媒として用いられる成分から任意に選択され得る。該助触媒としては、例えば、アルミノキサン、有機アルミニウム化合物、上記のイオン性化合物等が好適に挙げられる。これら助触媒は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0094】

上記アルミノキサンとしては、アルキルアルミノキサンが好ましく、例えば、メチルアルミノキサン(MAO)、修飾メチルアルミノキサン等が挙げられる。また、修飾メチルアルミノキサンとしては、MMAO-3A(東ソーファインケム社製)等が好ましい。なお、上記第二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に対する、アルミノキサンのアルミニウム元素Alの元素比率Al/Mが、10~1000程度、好ましくは100程度となるようにすることが好ましい。

【0095】

一方、上記有機アルミニウム化合物としては、式 $AlRR'R''$ (式中、R及びR'はそれぞれ独立して炭素数1~10の炭化水素基又は水素原子であり、R''は炭素数1~10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。上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、アルキルアルミニウムジクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましい。また、トリアルキルアルミニウムとしては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が挙げられる。なお、上記重合触媒組成物における有機アルミニウム化合物の含有量は、メタロセン錯体に対して1~50倍molであることが好ましく、約10倍molであることがさらに好ましい。

【0096】

さらに、上記重合触媒組成物においては、上記式(IX)及び(X)で表されるメタロセン錯体、並びに上記式(XI)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結合含量や得られる共重合体の分子量を増大できる。

【0097】

- 第三の重合触媒組成物 -

次に、第三の重合触媒組成物(以下、「第三重合触媒組成物」ともいう)について説明する。

第三重合触媒組成物としては、希土類元素含有化合物として、下記式(XIII)：



(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を含む重合触媒組成物が挙げられる。

【0098】

上記メタロセン系複合触媒の好適例においては、下記式(XIV)：

10

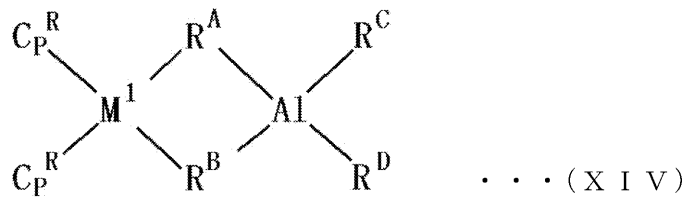
20

30

40

50

【化 1 0】



10

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

上記メタロセン系重合触媒を用いることで、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、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、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。

20

【0099】

上記メタロセン系複合触媒において、上記式(XIII)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、ネオジウムNd、プラセオジウムPr、ガドリニウムGd、セリウムCe、ホルミウムHo、スカンジウムSc及びイットリウムYが好適に挙げられる。

【0100】

上記式(XIII)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。

30

【0101】

上記式(XIII)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。

【0102】

上記式(XIII)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。

40

【0103】

上記式(XIII)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。

【0104】

50

上記式 (XIV) 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、ネオジウム 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。

【0105】

上記式 (XIV) 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 であることがさらに好ましく、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。

10

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 (XIV) における二つの Cp^R は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

20

【0106】

上記式 (XIV) において、 R^A 及び R^B は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、該 R^A 及び R^B は、 M^1 及び A1 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。

【0107】

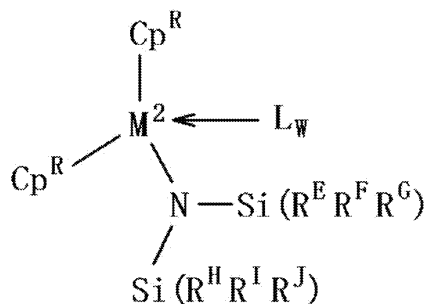
上記式 (XIV) において、 R^C 及び R^D は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は水素原子である。ここで、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。

30

【0108】

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 (XV) :

【化11】



40

... (XV)

(式中、 M^2 は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、 Cp^R は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、 $R^E \sim R^J$ は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は水素原子を示し、L は、中性ルイス塩基を示し、w は、

50

0 ~ 3の整数を示す)で表されるメタロセン錯体を、 $A_1 R^K R^L R^M$ で表される有機アルミニウム化合物と反応させることで得られる。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。

【0109】

上記式(XV)で表されるメタロセン錯体において、 $C_p R$ は、無置換インデニル又は置換インデニルであり、上記式(XIV)中の $C_p R$ と同義である。また、上記式(XV)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(XIV)中の金属 M^1 と同義である。

10

【0110】

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

【0111】

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

20

【0112】

また、上記式(XV)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。

【0113】

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、 $A_1 R^K R^L R^M$ で表され、ここで、 R^K 及び R^L は、それぞれ独立して炭素数1~20の1価の炭化水素基又は水素原子で、 R^M は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、但し、 R^M は上記 R^K 又は R^L と同一でも異なってもよい。炭素数1~20の1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアシル基等が挙げられる。

30

【0114】

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、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-n-プロピルアルミニウム、水素化ジ-n-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム；エチルアルミニウムジヒドライド、n-プロピルアルミニウムジヒドライド、イソブチルアルミニウムジヒ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、トリエチルアルミニウム、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、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。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

40

50

は、メタロセン錯体に対して1～50倍molであることが好ましく、約10倍molであることがさらに好ましい。

【0115】

前記第三重合触媒組成物は、上記メタロセン系複合触媒と、ホウ素アニオンとを含んでもよく、さらに、通常メタロセン系触媒を含む重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含むことが好ましい。なお、上記メタロセン系複合触媒とホウ素アニオンとを合わせて2成分触媒ともいう。前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、さらにホウ素アニオンを含有するため、各単量体成分の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。

【0116】

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-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。

【0117】

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、オキシニウムカチオン、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ルキ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mol加えることが好ましく、約1倍mol加えることがさらに好ましい。

【0118】

なお、上記式(XV)で表されるメタロセン錯体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(XIV)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。

【0119】

10

20

30

40

50

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

【 0 1 2 0 】

(カップリング工程)

カップリング工程は、前記重合工程において得られた多元共重合体の高分子鎖の少なくとも一部 (例えば、末端) を変性する反応 (カップリング反応) を行う工程である。

10

前記カップリング工程においては、重合反応が 1 0 0 % に達した際にカップリング反応を行うことが好ましい。

前記カップリング反応に用いるカップリング剤としては、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、ビス (マレイン酸 - 1 - オクタデシル) ジオクチルスズ (I V) 等のスズ含有化合物 ; 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート化合物 ; グリシジルプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、などが挙げられる。これらは、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ビス (マレイン酸 - 1 - オクタデシル) ジオクチルスズ (I V) が、反応効率と低ゲル生成の点で、好ましい。

20

なお、カップリング反応を行うことにより、数平均分子量 (M n) を増加させることができる。

【 0 1 2 1 】

(洗浄工程)

洗浄工程は、前記重合工程において得られた多元共重合体を洗浄する工程である。なお、洗浄に用いる媒体としては、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、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどが挙げられるが、重合触媒としてルイス酸由来の触媒を使用する際は、特にこれらの溶媒に対して酸 (たとえば塩酸、硫酸、硝酸) を加えて使用することができる。添加する酸の量は溶媒に対して 1 5 m o l % 以下が好ましい。これ以上では酸が共重合体中に残存してしまうことで混練及び加硫時の反応に悪影響を及ぼす可能性がある。

30

この洗浄工程により、共重合体中の触媒残渣量を好適に低下させることができる。

【 0 1 2 2 】

< ゴム組成物 >

本発明のゴム組成物は、少なくとも、本発明の多元共重合体を含み、さらに必要に応じて、充填剤、架橋剤、その他の成分や、本発明の多元共重合体以外のゴム成分を含むことができる。

そして、本発明のゴム組成物は、本発明の多元共重合体を含むことを特徴とする。これによって、優れ低発熱性及び耐摩耗性を得ることができる。

40

【 0 1 2 3 】

本発明のゴム組成物における前記多元共重合体の配合量 (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、多元共重合体の効果をより確実に得られる観点からは、ゴム組成物全体に対して 3 0 質量 % 以上とすることが好ましい。

【 0 1 2 4 】

本発明の多元共重合体以外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、ポリイソプレン、ブタジエンゴム (B R)、アクリロニトリル - ブタジエンゴム (N B R)、クロロプレンゴム、エチレン - プロピレンゴム (E P M)、エチレン - プロピレン - 非共役ジエンゴム (E P D M)、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。これらは、一種単独で用いてもよく、二種

50

以上を組み合わせ用いてもよい。

【0125】

また、前記ゴム組成物には、その補強性を向上させること等を目的として、必要に応じて、充填剤を用いることができる。前記充填剤の配合量としては、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、10～100質量部が好ましく、20～80質量部がより好ましく、30～60質量部が特に好ましい。前記充填剤の配合量が10質量部以上であることにより、充填剤を配合したことによる補強性向上の効果が得られ、また、100質量以下であることにより、低発熱性の大幅な低下を回避しつつ、良好な作業性を保持することができる。

【0126】

なお、前記充填剤としては、特に制限はなく、カーボンブラック、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、ガラスパルーン、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、酸化マグネシウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム等が挙げられるが、これらの中でも、カーボンブラックを用いることが好ましい。これらは、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0127】

また、前記カーボンブラックとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、FEF、GPF、SRF、HAF、N339、IISAF、ISAF、SAF、などが挙げられる。これらは、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N₂SA、JIS K 6217-2:2001に準拠して測定する)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、20～100m²/gが好ましく、35～80m²/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(N₂SA)が20m²/g以上であることにより、ゴム組成物の耐久性が向上し、十分な耐亀裂成長性が得られ、また、100m²/g以下であることにより、低発熱性の大幅な低下を回避しつつ、良好な作業性を保持することができる。

【0128】

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、架橋剤を含むことができる。前記架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硫黄系架橋剤、有機過氧化物系架橋剤、無機架橋剤、ポリアミン架橋剤、樹脂架橋剤、硫黄化合物系架橋剤、オキシム-ニトロソアミン系架橋剤等が挙げられる。なお、タイヤ用ゴム組成物としては、これらの中でも硫黄系架橋剤(加硫剤)がより好ましい。

【0129】

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、0.1～20質量部が好ましい。前記架橋剤の含有量が0.1質量部未満であると、架橋がほとんど進行しないおそれがあり、一方、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り、また、加硫物の物性が損なわれるおそれがある。

【0130】

本発明のゴム組成物は、その他の成分として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-アミン系、アルデヒド-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、本発明のゴム組成物は、必要に応じて、軟化剤、架橋助剤、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、その他の配合剤等、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。

【0131】

10

20

30

40

50

また、本発明のゴム組成物は、架橋され、架橋ゴム組成物として用いてもよい。前記架橋ゴム組成物は、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。

【0132】

< ゴム物品 >

本発明のゴム物品は、本発明のゴム組成物を用いたことを特徴とする。

本発明のゴム物品は、本発明の多元共重合体を含むゴム組成物を用いているため、低発熱性及び耐摩耗性に優れる。なお、本発明のゴム物品の種類や製造方法としては、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。ここで、ゴム物品としては、タイヤ、防振ゴム、免震ゴム、コンベアベルト等のベルト、ゴムクローラ、各種ホース等が挙げられる。なお、本発明のゴム組成物をタイヤに用いる場合、当該ゴム組成物の適用部位としては、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、トレッドゴム、ベーストレッドゴム、サイドウォールゴム、サイド補強ゴム及びビードフィラーなどが挙げられる。これらの中でも、本発明のゴム組成物をごレッドゴムに用いることが、タイヤの低発熱性及び耐摩耗性を効果的に向上させる観点で好ましい。

10

【実施例】

【0133】

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。

20

【0134】

(合成例 1 : 共重合体 A)

十分に乾燥した 2 L ステンレス反応器に、スチレン 0.7 g (6.7 mmol) 及びシクロヘキサン 300 g 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 1,3-ビス(t-ブチルジメチルシリル)インデニルガドリニウムビス(ビス(ジメチルシリル)アミド) [1,3-(t-BuMe₂Si)₂C₉H₅Gd(N(SiHMe₂)₂)₂] 56 μmol、ジイソブチルアルミニウムヒドライド 2.3 mmol、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート [Me₂NHPhB(C₆F₅)₄] 62 μmol を仕込み、トルエン 35 mL に溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、全量を反応容器へ添加後、1,3-ブタジエン 134 g (2.48 mol) を含む単量体溶液 561 g を導入し、エチレン圧下 (1.0 MPa) で、70 で 120 分間、重合を行った。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール) (NS-5) 5 質量% の 2-プロパノール溶液 2 mL を加えて反応を停止させ、更に大量の 2-プロパノールで共重合体を分離し、60 で真空乾燥し共重合体 A を得た。得られた重合体 A の収量は 155 g であった。

30

【0135】

(合成例 2 : 共重合体 B)

十分に乾燥した 2 L ステンレス反応器に、スチレン 1.5 g (14.4 mmol) 及びシクロヘキサン 320 g 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 1,3-ビス(t-ブチルジメチルシリル)インデニルガドリニウムビス(ビス(ジメチルシリル)アミド) [1,3-(t-BuMe₂Si)₂C₉H₅Gd(N(SiHMe₂)₂)₂] 62 μmol、ジイソブチルアルミニウムヒドライド 2.3 mmol、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート [Me₂NHPhB(C₆F₅)₄] 65 μmol を仕込み、トルエン 35 mL に溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、全量を反応容器へ添加後、1,3-ブタジエン 134 g (2.48 mol) を含む単量体溶液 543 g を導入し、エチレン圧下 (1.0 MPa) で、70 で 121 分間、重合を行った。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール) (NS-5) 5 質量% の 2

40

50

- プロパノール溶液 2 mL を加えて反応を停止させ、更に大量の 2 - プロパノールで共重合体を分離し、60 で真空乾燥し共重合体 B を得た。得られた重合体 B の収量は 137 g であった。

【0136】

(合成例 3 : 共重合体 C)

十分に乾燥した 2 L ステンレス反応器に、スチレン 3.0 g (0.03 mol) 及びシクロヘキサン 300 g 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 1,3 - ビス (t - ブチルジメチルシリル) インデニルガドリニウムビス (ビス (ジメチルシリル) アミド) [1,3 - (t - BuMe₂Si)₂C₉H₅Gd(N(SiHMe₂)₂)₂] 113 μmol、ジイソブチルアルミニウムヒドライド 3.3 mmol、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 [Me₂NHP h B (C₆F₅)₄] 124 μmol を仕込み、トルエン 50 mL に溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、全量を反応容器へ添加後、1,3 - ブタジエン 134 g (2.48 mol) を含む単量体溶液 558 g を導入し、エチレン圧下 (1.0 MPa) で、70 で 120 分間、重合を行った。重合後、2,2' - メチレン - ビス (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール) (NS - 5) 5 質量% の 2 - プロパノール溶液 2 mL を加えて反応を停止させ、更に大量の 2 - プロパノールで共重合体を分離し、60 で真空乾燥し共重合体 C を得た。得られた重合体 C の収量は 108 g であった。

【0137】

(合成例 4 : 共重合体 a)

十分に乾燥した 2 L ステンレス反応器に、スチレン 30 g (0.29 mmol) 及びシクロヘキサン 280 g 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 1,3 - ビス (t - ブチルジメチルシリル) インデニルガドリニウムビス (ビス (ジメチルシリル) アミド) [1,3 - (t - BuMe₂Si)₂C₉H₅Gd(N(SiHMe₂)₂)₂] 113 μmol、ジイソブチルアルミニウムヒドライド 3.3 mmol、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 [Me₂NHP h B (C₆F₅)₄] 124 μmol を仕込み、シクロヘキサン 50 mL に溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、全量を反応容器へ添加後、1,3 - ブタジエン 134 g (2.48 mol) を含む単量体溶液 573 g を導入し、エチレン圧下 (0.5 MPa) で、70 で 300 分間、重合を行った。重合後、2,2' - メチレン - ビス (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール) (NS - 5) 5 質量% の 2 - プロパノール溶液 2 mL を加えて反応を停止させ、更に大量の 2 - プロパノールで共重合体を分離し、60 で真空乾燥し共重合体 a を得た。得られた重合体 a の収量は 74 g であった。

【0138】

(合成例 5 : 共重合体 b)

十分に乾燥した 2 L ステンレス反応器に、スチレン 1.5 g (14.4 mmol) 及びシクロヘキサン 320 g 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 1,3 - ビス (t - ブチルジメチルシリル) インデニルガドリニウムビス (ビス (ジメチルシリル) アミド) [1,3 - (t - BuMe₂Si)₂C₉H₅Gd(N(SiHMe₂)₂)₂] 84 μmol、ジイソブチルアルミニウムヒドライド 1.7 mmol、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 [Me₂NHP h B (C₆F₅)₄] 92 μmol を仕込み、シクロヘキサン 60 mL に溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、全量を反応容器へ添加後、1,3 - ブタジエン 134 g (2.48 mol) を含む単量体溶液 554 g を導入し、エチレン圧下 (1.5 MPa) で、70 で 30 分間、重合を行った。重合後、2,2' - メチレン - ビス (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール) (NS - 5) 5 質量% の 2 - プロパノール溶液 2 mL を加えて反応を停止させ、更に大量の 2 - プロパノールで共重合体を分離し、60 で真空乾燥し共重合体 b を得た。得られた重合体 b の収量は 4

6 gであった。

【0139】

(合成例6：共重合体c)

十分に乾燥した400ml耐圧ガラス反応器に、1,3-ブタジエン9.14g(0.17mol)を含むトルエン溶液260ml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-PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂]₂]30.5μmol、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(Me₂NHPhB(C₆F₅)₄)_{35.8μmol}、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド1.48mmolを仕込み、トルエン10ml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、全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、新たに1,3-ブタジエン9.14g(0.17mol)を含むトルエン溶液60mlを添加した後、さらに60分間重合を行った。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)(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、60℃で真空乾燥し共重合体cを得た。得られた共重合体cの収量は17gであった。

10

【0140】

(合成例7：共重合体d)

十分に乾燥した2Lステンレス反応器に、スチレン218g(2.1mol)及びトルエン560g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1,3-ビス(t-ブチルジメチルシリル)インデニルガドリニウムビス(ビス(ジメチルシリル)アミド)[1,3-(t-BuMe₂Si)₂C₉H₅Gd(N(SiHMe₂)₂)₂]₂]270μmol、ジイソブチルアルミニウムハイドライド1.1mmol、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート[Me₂NHPhB(C₆F₅)₄]_{297μmol}を仕込み、トルエン39ml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、全量を反応容器へ添加後、1,3-ブタジエン21g(0.38mol)を含む単量体溶液86gを導入し、エチレン圧下(1.4MPa)で、65℃で480分間、重合を行った。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)(NS-5)5質量%の2-プロパノール溶液2mlを加えて反応を停止させ、更に大量の2-プロパノールで共重合体を分離し、60℃で真空乾燥し共重合体dを得た。得られた共重合体dの収量は25gであった。

20

30

【0141】

合成例1~7で得られた各共重合体の性質(芳香族ビニル単位の含有量、非共役オレフィン単位の含有量、共役ジエン単位の含有量、重量平均分子量、分子量分布、融点、非共役オレフィン部分の融解エンタルピー)を、以下の通り測定した。測定結果を表1に示す。なお、合成例1~7で得られた各共重合体の主鎖については、いずれも非環状であった。

【0142】

・各共重合体の同定

まず、上述のようにして得られた共重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ-屈折率曲線(GPC-RI曲線)を測定して、単分散であることを確認するとともに、¹H-NMRスペクトル及び¹³C-NMRスペクトルを測定して、芳香族ビニル化合物由来の芳香環骨格を確認して、三元共重合体であるか否かを確認した。このようにして、共重合体A~C及びa~dが三元共重合体であることを確認した。

40

【0143】

・ポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ-[GPC:東ソー株式会社製HLC-8321GPC/HT、カラム:東ソー製GMHHR-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、トリクロロベンゼンを溶媒として用い、各共重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)

50

)を求めた。なお、測定温度は140 である。

【0144】

・融点(T_m)

示差走査熱量計(DSC、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、「DSCQ2000」)を用い、JIS K 7121-1987に準拠して、各共重合体の融点を測定した。また、複数の融点を有する場合には、それらのうち最も高い融点を評価対象とし、その値を表1に記載した。

【0145】

・非共役オレフィン部分の融解エンタルピー

多元共重合体における非共役オレフィン部分の結晶融解熱量は、示差走査熱量計(DSC、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、「DSCQ2000」)を用い、JIS K 7121-1987に準拠して、昇温速度10 /minで、0~140 の温度領域で結晶が融解する際の熱量(J/g)として求めた。

【0146】

【表1】

	共重合体A	共重合体B	共重合体C	共重合体a	共重合体b	共重合体c	共重合体d
芳香族ビニル単位の含有量 [mol%]	0.3	0.5	1.2	12	2.2	0	9
非共役オレフィン単位の含有量 [mol%]	37	28	34	9	42	16	70
共役ジエン単位の含有量 [mol%]	63	72	65	79	56	84	21
重量平均分子量(Mw)	177	203	225	242	183	242	361
分子量分布(Mw/Mn)	3.7	3.1	3.6	2.1	4.1	5.2	2.6
融点 [°C]	77	85	75	126	116	101	75
非共役オレフィン部分の融解エンタルピー [J/g]	24	20	19	3	21	11	33

【0147】

(ゴム組成物の調製及び評価)

また、各共重合体を用い、表2に示す配合処方で、常法に従ってゴム組成物を調製し、各実施例及び比較例のサンプルとして作製する。

次いで、このゴム組成物のサンプルを、160 で30分間架橋(加硫)して加硫ゴム組成物を得る。その後、この加硫ゴム組成物に対し、低発熱性及び耐摩耗性を下記のように評価する。評価結果を表2に示す。

【0148】

・低発熱性

各加硫ゴム組成物のサンプルについて、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、tan を測定する。

評価については、比較例1のtan を100とし、(比較例1の測定値)/(各測定値)×100として、規格化したものを表示する。この値は、大きい程、低発熱性に優れることを意味する。

【0149】

・耐摩耗性

各加硫ゴム組成物のサンプルについて、JIS K 6264-2:2005に従って、ランボーン型摩耗試験機を用い、40 におけるスリップ率60%での摩耗量を測定した後、摩耗量の逆数を算出する。

評価は、比較例1の摩耗量の逆数を100としたときの、指数値として表示する。この値が大きいほど、摩耗量が少なく、耐摩耗性に優れることを意味する。

【0150】

10

20

30

40

50

		実施例1	参考例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合処方	共重合体A	100	—	—	—	—	—	—
	共重合体B	—	100	—	—	—	—	—
	共重合体C	—	—	100	—	—	—	—
	共重合体a	—	—	—	100	—	—	—
	共重合体b	—	—	—	—	100	—	—
	共重合体c	—	—	—	—	—	100	—
	共重合体d	—	—	—	—	—	—	100
	CB ^{※1}	50	50	50	50	50	50	50
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
	亜鉛華	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤 ^{※2}	2	2	2	2	2	2	2
	Wax ^{※3}	1	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華	4	4	4	4	4	4	4
	加硫促進剤A ^{※4}	1	1	1	1	1	1	1
	加硫促進剤B ^{※5}	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	
評価	低発熱性	115	109	108	100	105	95	104
	耐摩耗性	110	108	110	100	104	92	106

10

20

【0151】

- 1 シースト7HM（東洋炭素（株）製）
- 2 ノクラック6C（大内新興化学工業（株）製）
- 3 サнтаイトA（精工化学（株）製）
- 4 ノクセラーDM-P（大内新興化学工業（株）製）
- 5 ノクセラーNS-P（大内新興化学工業（株）製）

【0152】

表2の結果から、実施例・参考例1～3のサンプルについては、比較例1～4のサンプルに比べて、低発熱性及び耐摩耗性のいずれについても、より優れた結果が得られた。

30

【産業上の利用可能性】

【0153】

本発明によれば、低発熱性及び耐摩耗性に優れた多元共重合体を提供することができる。さらに、上記多元共重合体を用いることで、低発熱性及び耐摩耗性に優れたゴム組成物及びゴム物品を提供することができる。

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2015/190072(WO,A1)
国際公開第2015/190073(WO,A1)
特開2017-075287(JP,A)
特開平11-035744(JP,A)
特開平11-080269(JP,A)
特開2015-220313(JP,A)
国際公開第2017/065301(WO,A1)
特開2017-075274(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F 236/00 - 236/22
C08F 210/00 - 212/36