

(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
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/163552 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08C 19/38 (2006.01) C08L 7/00 (2006.01)
C08F 136/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001062
- (22) 国際出願日: 2017年1月13日(13.01.2017)
- (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 2016-060638 2016年3月24日(24.03.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山縣 悠介(YAMAGATA Yusuke); 〒1048340 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 Tokyo (JP). 会田 昭二郎(KAITA Shojiro); 〒1048340 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 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION, CROSSLINKED RUBBER COMPOSITION, AND RUBBER PRODUCT

(54) 発明の名称: ゴム組成物、架橋ゴム組成物及びゴム製品

(57) Abstract: The present invention provides a rubber composition which contains a rubber component having excellent cold flow resistance and is superior in low-loss characteristics and wear resistance to conventional ones. The rubber composition is characterized by including a modified conjugated-diene-based polymer which has a hydroxyl group at a terminal and further including natural rubber and/or polyisoprene rubber. It is preferable that the modified conjugated-diene-based polymer has a cis-1,4 bond content of 95% or higher and a molecular-weight distribution (Mw/Mn) of 2.5 or less. It is preferable that the content of the modified conjugated-diene-based polymer in the rubber component be 20 mass% or higher.

(57) 要約: 本発明は、耐コールドフロー性に優れたゴム成分を含み、従来よりも低ロス性と耐摩耗性を向上させたゴム組成物として、末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体と、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方と、を含有することを特徴とするゴム組成物を提供する。前記変性共役ジエン系重合体は、シス-1,4結合量が95%以上であることが好ましく、分子量分布(Mw/Mn)が2.5以下であることが好ましく、また、ゴム成分中の前記変性共役ジエン系重合体の含有量は、20質量%以上であることが好ましい。



WO 2017/163552 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物、架橋ゴム組成物及びゴム製品

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物、架橋ゴム組成物及びゴム製品に関するものである。

背景技術

[0002] 昨今、自動車の低燃費化に対する要求が強くなりつつあり、転がり抵抗の小さいタイヤが求められている。そのため、タイヤのトレッド等に使用するゴム組成物として、 $\tan \delta$ が低く（以下、低ロス性とする）、低発熱性に優れたゴム組成物が求められている。また、タイヤ用のゴム組成物は、安全性や経済性の観点から、耐摩耗性に優れることが求められる。

更に、タイヤ以外のゴム製品においても、エネルギーロスの低減、安全性や製品寿命の観点から、低ロス性と耐摩耗性を向上させることが求められている。

これに対して、ゴム成分にカーボンブラックやシリカ等の補強性充填剤を配合したゴム組成物の低ロス性及び耐摩耗性を改良するには、ゴム組成物中の補強性充填剤とゴム成分との親和性を向上させ、ゴム組成物中での、補強性充填剤の分散性を向上させることが有効である。

例えば、ゴム組成物中の補強性充填剤とゴム成分との親和性を向上させるために、ゴム成分として、特開2009-221203号公報（下記特許文献1）や国際公開第2007/034785号（下記特許文献2）に記載のような、末端変性により補強性充填剤との親和性を向上させた変性共役ジエン系重合体が開発されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-221203号公報

特許文献2：国際公開第2007/034785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、本発明者らが検討したところ、上記特許文献1及び2に記載の変性共役ジエン系重合体を使用して調製したゴム組成物であっても、低ロス性及び耐摩耗性が十分とはいえず、依然として改良の余地があることが分かった。

一方、ブタジエン重合体のような直鎖状の共役ジエン系重合体においては、輸送や貯蔵の際に、自重や何らかの荷重を受けることによって、該重合体が流動する「コールドフロー」と呼ばれる現象が生じ易く、取り扱いの点で問題がある。そのため、ゴム組成物に使用するゴム成分としては、耐コールドフロー性に優れ、貯蔵安定性が良好なものを使用することが好ましい。

[0005] そこで、本発明は、上記従来技術の問題を解決し、耐コールドフロー性に優れたゴム成分を含み、従来よりも低ロス性と耐摩耗性を向上させたゴム組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、かかるゴム組成物を架橋してなる架橋ゴム組成物、更には、かかるゴム組成物を用いたゴム製品を提供することを更なる課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決する本発明の要旨構成は、以下の通りである。

[0007] 本発明のゴム組成物は、末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体と、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方と、を含有することを特徴とする。

かかる本発明のゴム組成物は、耐コールドフロー性に優れる、末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体を含み、低ロス性と耐摩耗性が向上している。

[0008] 本発明のゴム組成物において、前記変性共役ジエン系重合体は、シス-1,4結合量が95%以上であることが好ましい。この場合、ゴム組成物の耐摩耗性を更に向上させることができる。

[0009] 本発明のゴム組成物において、前記変性共役ジエン系重合体は、分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下であることが好ましい。この場合、ゴム組成物の作業性が向上し、混練りが容易となる。

なお、本発明において、変性共役ジエン系重合体の分子量分布は、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表わされ、ここで、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて、ポリスチレン換算の値として求める。

[0010] 本発明のゴム組成物の好適例においては、ゴム成分中の前記変性共役ジエン系重合体の含有量が 20 質量%以上である。この場合、ゴム組成物の低ロス性と耐摩耗性との向上効果が大きくなる。

[0011] 本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記変性共役ジエン系重合体が、変性ブタジエン重合体である。この場合、ゴム組成物の低ロス性が更に向上する。

[0012] 本発明のゴム組成物は、更に、カーボンブラックと、シリカと、を含むことが好ましい。この場合、ゴム組成物の低ロス性と耐摩耗性が更に向上する。

[0013] ここで、前記カーボンブラックの含有量は、前記シリカの含有量より多いことが好ましい。この場合、ゴム組成物の耐摩耗性が更に向上する。

[0014] 更に、前記カーボンブラックの含有量は、前記シリカの含有量の 2 倍より多いことが好ましい。この場合、ゴム組成物の耐摩耗性がより一層向上する。

[0015] また、本発明の架橋ゴム組成物は、上記のゴム組成物の架橋物であることを特徴とする。

かかる本発明の架橋ゴム組成物は、低ロス性と耐摩耗性に優れる。

[0016] また、本発明のゴム製品は、上記のゴム組成物又は架橋ゴム組成物を用いたことを特徴とする。

かかる本発明のゴム製品は、エネルギーロスが小さく、低発熱性であるこ

とに加え、耐摩耗性が高く、製品寿命が長い。

[0017] 本発明のゴム製品は、タイヤであることが好ましい。かかる本発明のタイヤは、転がり抵抗が小さく、低燃費性に優れ、また、耐摩耗性にも優れる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、耐コールドフロー性に優れたゴム成分を含み、従来よりも低ロス性と耐摩耗性を向上させたゴム組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、かかるゴム組成物を架橋してなる架橋ゴム組成物、更には、かかるゴム組成物を用いたゴム製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] 以下に、本発明のゴム組成物、架橋ゴム組成物及びゴム製品を、その実施形態に基づき、詳細に例示説明する。

[0020] <ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体と、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方と、を含有することを特徴とする。

共役ジエン系重合体の末端を変性して、末端にヒドロキシル基を設けることで、共役ジエン系重合体の耐コールドフロー性を向上させることができる。また、かかる末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体を用いてゴム組成物を調製することで、ゴム組成物の低ロス性と耐摩耗性を向上させることができる。そして、理由は明らかではないが、該末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体と、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムとをブレンドして、ゴム組成物を調製することで、ゴム組成物の低ロス性と耐摩耗性を大幅に向上させることができる。

[0021] 本発明のゴム組成物において、前記変性共役ジエン系重合体は、シス-1,4結合量が95%以上であることが好ましく、97%以上であることが更に好ましく、98%以上であることがより一層好ましい。シス-1,4結合量が95%以上の変性共役ジエン系重合体をゴム組成物に使用することで、ゴム組成物の力学特性が向上し、ゴム組成物の耐摩耗性を更に向上させるこ

とができる。

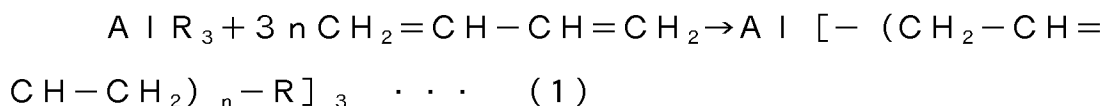
[0022] 本発明のゴム組成物において、前記変性共役ジエン系重合体は、分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下であることが好ましく、2.2 以下であることが更に好ましく、1.8 以下であることがより一層好ましい。分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下の変性共役ジエン系重合体をゴム組成物に使用することで、ゴム組成物の作業性が向上し、混練りが容易となる。

[0023] 前記末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体は、例えば、以下の第 1 反応工程と、第 2 反応工程と、第 3 反応工程と、を経て製造することができ、必要に応じて、その他の工程を経てもよい。

[0024] <<第 1 反応工程>>

前記第 1 反応工程は、少なくとも共役ジエン化合物を含む原料モノマーを、有機アルミニウム化合物と、希土類元素化合物含有触媒と、を用いて重合させる工程である。

前記第 1 反応工程では、例えば、原料モノマーとして 1, 3-ブタジエンを用いた場合、以下の化学反応式 (1) で示される反応が起こる。



但し、化学反応式 (1) 中において、R は炭化水素基又は水素原子を示し、n は任意の自然数を示す。

[0025] 前記第 1 反応工程における反応温度としては、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、室温 (20℃) ~ 120℃ が好ましく、30℃ ~ 100℃ がより好ましく、40℃ ~ 80℃ が特に好ましい。前記反応温度が、室温 (20℃) 未満であると、温度調整のコストが高くなることがあり、120℃ を超えると、副生成物が生成することがある。一方、前記反応温度が、特に好ましい範囲内であると、製造コストの点で有利である。

[0026] 前記第 1 反応工程における反応圧力は、下限値が、通常、1 kgf/cm² (kg/cm²) であり、上限値として限界はないが、工業的な観点から 100 kgf/cm² が好ましい。即ち、前記第 1 反応工程における反応圧力とし

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、 $1 \text{ kg f / cm}^2 \sim 100 \text{ kg f / cm}^2$ が好ましく、 $5 \text{ kg f / cm}^2 \sim 50 \text{ kg f / cm}^2$ がより好ましく、 $10 \text{ kg f / cm}^2 \sim 30 \text{ kg f / cm}^2$ が特に好ましい。前記反応圧力が、 1 kg f / cm^2 未満であると、反応に多大な時間を要することがあり、 100 kg f / cm^2 を超えると、工業的観点から好ましくないことがある。一方、前記反応圧力が、特に好ましい範囲内であると、反応効率の点で有利である。

[0027] 前記第1反応工程における反応時間としては、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、1秒間～24時間が好ましく、10分間～10時間がより好ましく、1時間～8時間が特に好ましい。前記反応時間が、1秒間未満であると、反応が十分に進行しないことがあり、24時間を超えると、工業的観点から好ましくないことがある。一方、前記反応時間が、特に好ましい範囲内であると、生産効率の点で有利である。

[0028] 第1反応工程は、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。

[0029] 第1反応工程で用いられる溶媒としては、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、トルエン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、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、トルエンが、重合物の溶解性の点で、好ましい。

[0030] ー原料モノマーー

前記原料モノマーは、少なくとも共役ジエン化合物を含み、該共役ジエン化合物と共重合可能なその他のモノマーを含んでいてもよい。前記原料モノマーの使用量としては、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、後述するアルキルアルミニウムに対して、10倍モル～1,000,000倍モルが好ましく、20倍モル～100,000倍モルがより好ましく、50倍モル～10,000倍モルが特に好ましい。前記使用量が、10倍モル未満であると、分子量が増加しないことがあり、1,000,0

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。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。

[0034] ー希土類元素化合物含有触媒ー

前記希土類元素化合物含有触媒としては、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〔(A)成分〕を含有する触媒である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、後述する、第一の希土類元素化合物含有触媒、第二の希土類元素化合物含有触媒、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。

[0035] また、前記希土類元素化合物含有触媒の使用量は、前記原料モノマーの合計に対して、0.000001倍モル～0.1倍モルが好ましく、0.000002倍モル～0.01倍モルがより好ましく、0.000005倍モル～0.001倍モルが特に好ましい。前記使用量が、0.000001倍モル未満であると、反応が十分に進行しないことがあり、0.1倍モルを超えると、分子量が増加しないことがある。一方、前記使用量が、特に好ましい範囲内であると、製造コストの点で有利である。

[0036] 前記(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くてもよい。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

化合物が安定であり、取り扱いやすくなることがある。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、ランタン、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用いてもよい。

[0037] 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)：



[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、リン化合物残基、無置換又は置換のシクロペンタジエニル、若しくは無置換又は置換のインデニルを示し、 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。

[0038] 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；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-ニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-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-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-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-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-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-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-ニルフェニルホスフィン酸等のホスフィン酸の残基；無置換のシクロペンタジエニル；テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等の置換のシクロペンタジエニル；無置換のインデニル；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の置換のインデニル；など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。

[0039] 前記希土類元素化合物含有触媒において、上記希土類元素化合物と反応するルイス塩基としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記希土類元素化合物が複数のルイス塩基と反応する場合 [式 (X I) 及び (X I 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もよい。

[0040] さらに、前記希土類元素化合物含有触媒には、
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 (B-1)、
アルミノキサン (B-2)、
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)、並びに
置換又は無置換の、シクロペンタジエン、インデン及びフルオレンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物 (B-4)
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 (B) 成分を、
更に含んでもよい。

なお、前記希土類元素化合物含有触媒における (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。

[0041] 上記 (B-1) で分類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もできる。

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、上記希土類元素化合物含有触媒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。

[0042] 上記（B-2）で分類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： $[-Al(R')_3O-]$ 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、トリブチルアルミニウム、トリエ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、上記希土類元素化合物含有触媒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）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程度となるようにすることが好ましい。

[0043] 上記（B-3）で分類されるハロゲン化合物は、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、上記希土類元素化合物含有触媒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。

[0044] 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、 $Al(C_6F_5)_3$ 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VII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ROMA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ROMA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ROMA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ROMA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ROMA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ROMA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ROMA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ROMA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ROMA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ROMAイド、エチルアルミニウムセスキブROMAイド、エチルアルミニウムジブROMAイドが特に好ましい。

[0045] 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、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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 上記（B-4）で分類される化合物は、置換又は無置換の、シクロペンタジエン、インデン及びフルオレン、即ち、シクロペンタジエン、置換シクロペンタジエン、インデン、置換インデン、フルオレン、置換フルオレンからなる群から選択される。

ここで、置換シクロペンタジエン、置換インデン、置換フルオレンの置換基としては、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。

前記シクロペンタジエン、置換シクロペンタジエンは、シクロペンタジエニル基を有する。ここで、置換シクロペンタジエンとしては、例えば、テトラメチルシクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン等が挙げられる。

また、前記インデン及び置換インデンは、インデニル基を有する。ここで、置換インデンとしては、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。

また、前記フルオレン及び置換フルオレンは、フルオレニル基を有する。ここで、置換フルオレンとしては、トリメチルシリルフルオレン、9-メチル-9H-フルオレン等が挙げられる。

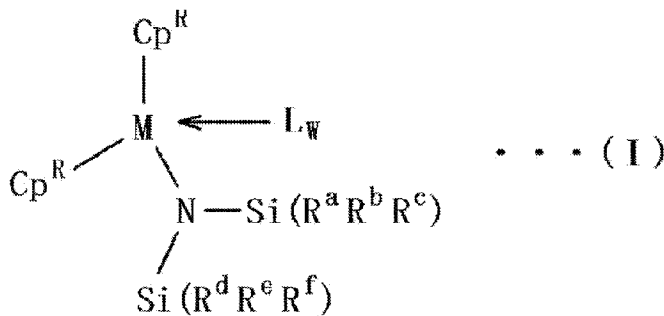
上記構成によれば、前記化合物（B-4）が具える共役電子を増加させることができ、重合反応系における触媒活性を更に向上させることができる。そのため、反応時間を更に短くし、反応温度を更に高くすることができる。

[0050] 前記化合物（B-4）の使用量は、触媒活性を十分に得る観点から、（A）成分を構成する希土類元素1molに対して、0mol超であることが好ましく、0.5mol以上であることが更に好ましく、1mol以上であることが特に好ましく、また、触媒活性の低下を抑制する観点から、前記（A）成分を構成する希土類元素1molに対して、3mol以下であることが好ましく、2.5mol以下であることが更に好ましく、2.2mol以下であることが特に好ましい。

[0051] ——第一の希土類元素化合物含有触媒——

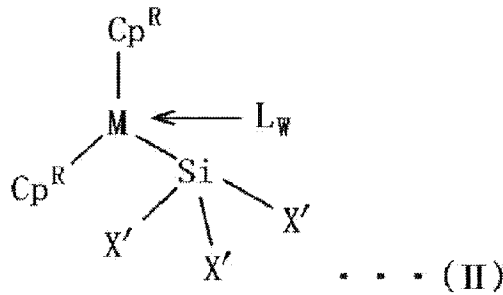
前記第一の希土類元素化合物含有触媒としては、下記一般式（I）：

[化1]



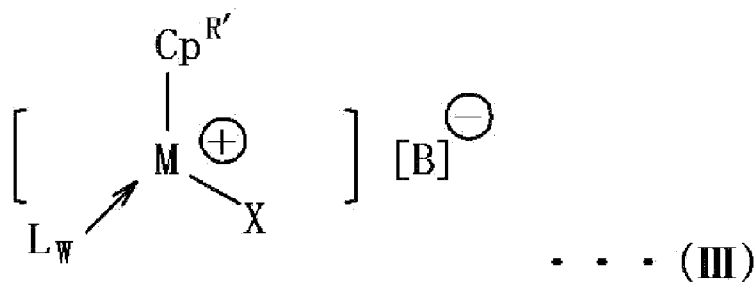
（式中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、 Cp^R は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、 $\text{R}^a \sim \text{R}^f$ は、それぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基又は水素原子を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示す）で表されるメタロセン錯体、及び下記一般式（II）：

[化2]



(式中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、 Cp^{R} は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、 X' は、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]



(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、 $\text{Cp}^{\text{R}'}$ 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、 $[\text{B}]^-$ 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種類の錯体を含む希土類元素化合物含有触媒(以下、第一希土類元素化合物含有触媒ともいう)が挙げられ、該希土類元素化合物含有触媒は、更に、通常メタロセン錯体を含む希土類元素化合物含有触媒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

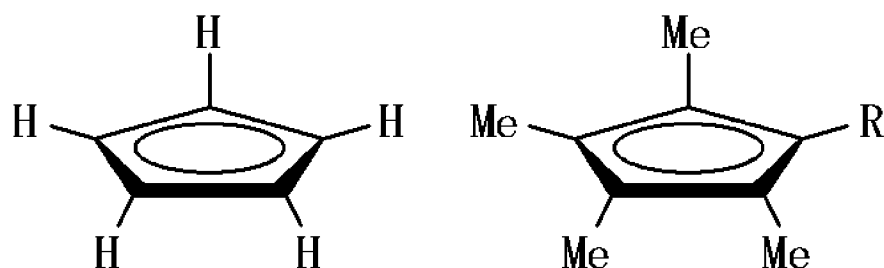
タロセン錯体は、一つ又は二つ以上のシクロペンタジエニル又はその誘導体が中心金属に結合した錯体化合物であり、特に、中心金属に結合したシクロペンタジエニル又はその誘導体の一つであるメタロセン錯体を、ハーフメタロセン錯体と称することがある。

[0052] 上記一般式(1)及び式(11)で表されるメタロセン錯体において、式中の C_p^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 C_p^R は、 $C_9H_{7-x}R_x$ 又は $C_9H_{11-x}R_x$ で示され得る。ここで、 x は0~7又は0~11の整数である。また、 R はそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1~20であることが好ましく、1~10であることが更に好ましく、1~8であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。置換インデニルとして、具体的には、2-フェニルインデニル、2-メチルインデニル等が挙げられる。なお、一般式(1)及び式(11)における二つの C_p^R は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

[0053] 上記一般式(111)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体において、式中の $C_p^{R'}$ 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 $C_p^{R'}$ 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。)

[0054] 一般式(111)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(1)の Cp^R と同様に定義され、好ましい例も同様である。

[0055] 一般式(111)において、上記フルオレニル環を基本骨格とする $Cp^{R'}$ 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。

- [0056] 一般式(1)、式(11)及び式(111)における中心金属Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、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。
- [0057] 一般式(1)で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子 $[-N(SiR_3)_2]$ を含む。シリルアミド配位子に含まれるR基(一般式(1)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更に好ましい。更に、アルキル基としては、メチル基が好ましい。
- [0058] 一般式(11)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(111)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。
- [0059] 一般式(111)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。

[0060] 一般式(111)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。

[0061] 一般式(111)において、Xが表すアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニルアミド基、2, 6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2, 6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニルアミド基等のアリールアミド基；ビストリメチルシリルアミド基等のビストリアルキルシリルアミド基が挙げられ、これらの中でも、ビストリメチルシリルアミド基が好ましい。

[0062] 一般式(111)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。

[0063] 一般式(111)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。

[0064] 一般式(111)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。

[0065] 一般式(111)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。

[0066] 上記一般式(1)及び式(11)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(111)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体は、更に0～3個、好ましくは0～1個の中性ルイス塩基Lを含む。ここで、中性ルイス塩基Lとしては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチル

アニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記錯体が複数の中性ルイス塩基Lを含む場合、中性ルイス塩基Lは、同一であっても異なってもよい。

[0067] また、上記一般式(1)及び式(11)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(111)で表される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。

[0068] 上記第一希土類元素化合物含有触媒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希土類元素化合物含有触媒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。

[0069] 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、上記第一希土類元素化合物含有触媒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Alとの元素比率Al/Mが、10~100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 AlR_2R' (式中、R及びR'はそれぞれ独立してC1~C10の炭化水素基又は水素原子であり、R'はC1~C10の炭化水素基である)で表される有機アルミニウム化合物が好ましい。上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、アルキルアルミニウムジクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましい。また、ト

リアルキルアルミニウムとしては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が挙げられる。なお、上記希土類元素化合物含有触媒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、上記希土類元素化合物含有触媒においては、一般式 (I) 及び式 (I') で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式 (I') 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、重合体中にジエン由来部分を含む場合において、シス-1, 4 結合量を増大でき、また、得られる共重合体の分子量を増大できる。

[0072] ー 第二の希土類元素化合物含有触媒 ー

前記第二の希土類元素化合物含有触媒は、メタロセン系複合触媒を含むことを特徴とする。

[0073] 上記メタロセン系複合触媒は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムの希土類元素と周期律表第 13 族元素とを有し、下記式 (A) :



[式中、R はそれぞれ独立して無置換又は置換のシクロペンタジエニル若しくは無置換又は置換のインデニルを示し、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。

[0074] 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、一般式 (I) ～ (I') の中心金属 M と同義である。

[0075] 上記式 (A) において、R は、それぞれ独立して、無置換又は置換のシクロペンタジエニル若しくは無置換又は置換のインデニルであり、該 R は上記金属 M に配位している。なお、置換のシクロペンタジエニル基の具体例とし

ては、例えば、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、などが挙げられ、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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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、式 (A) のXと同義である。

[0079] また、前記希土類元素化合物含有触媒は、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いてもよく、更に、通常メタロセン系触媒を含む希土類元素化合物含有触媒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。上記第二希土類元素化合物含有触媒によれば、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。

[0080] 上記第二希土類元素化合物含有触媒において、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。

[0081] なお、上記ホウ素アニオンは、カチオンと組み合わせられたイオン性化合物として使用することができる。上記カチオンとしては、例えば、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アミンカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等が挙げられる。カルボニウムカチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ (置換フェニル) カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ (置換フェニル) カルボニルカチオンとして、具体的には、トリ (メチルフェニル) カルボニウムカチオン等が挙げられる。アミンカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン等のトリアルキルアンモニウムカチオン；N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらカチオンの中でも、N, N-ジアルキルアニリニウムカチオン又はカルボニウムカチオンが好ましく、N, N-ジアルキルアニリニウムカチオンが特に好ましい。従って、上記イオン性化合物とし

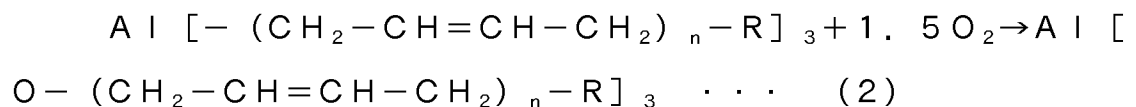
ては、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が好ましい。なお、ホウ素アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物は、上記メタロセン系複合触媒に対して0.1～10倍モル加えることが好ましく、約1倍モル加えることが更に好ましい。

[0082] 上記第二希土類元素化合物含有触媒に用いることができる助触媒としては、アルミノキサン等が好適に挙げられる。上記アルミノキサンとしては、アルキルアルミノキサンが好ましく、例えば、メチルアルミノキサン（MAO）、修飾メチルアルミノキサン等が挙げられる。また、修飾メチルアルミノキサンとしては、MMAO-3A（東ソーファインケム社製）等が好ましい。なお、これらアルミノキサンは、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] <<第2反応工程>>

前記第2反応工程は、前記第1反応工程において得られた第1反応物と酸素とを反応させる工程である。

前記第2反応工程では、例えば、原料モノマーとして1，3-ブタジエンを用いた場合、以下の化学反応式（2）で示される反応が起こる。

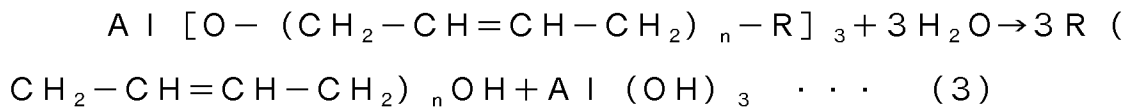


但し、化学反応式（2）中において、前記第1反応物は $\text{Al} \left[-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-\text{R} \right]_3$ であり、Rは炭化水素基又は水素原子を示し、nは任意の自然数を示す。

[0084] 前記第2反応工程における反応温度としては、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、室温（20℃）～120℃が好ましく、30℃～100℃がより好ましく、40℃～80℃が特に好ましい。前記反応温度が、室温（20℃）未満であると、温度調整のコストが高くなることがあり、120℃を超えると、温度調整が困難となることがある。一方、前記反応温度が、特に好ましい範囲内であると、製造コストの点で有利である

- 。
- [0085] 前記第2反応工程における反応圧力としては、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、 $0.1 \text{ kg f / cm}^2 \sim 100 \text{ kg f / cm}^2$ が好ましく、 $1 \text{ kg f / cm}^2 \sim 50 \text{ kg f / cm}^2$ がより好ましく、 $2 \text{ kg f / cm}^2 \sim 10 \text{ kg f / cm}^2$ が特に好ましい。前記反応圧力が、 0.1 kg f / cm^2 未満であると、十分に反応が進行しないことがあり、 100 kg f / cm^2 を超えると、工業的観点から好ましくないことがある。一方、前記反応圧力が、特に好ましい範囲内であると、製造設備の点で有利である。
- [0086] 前記第2反応工程における反応時間としては、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、1秒間～24時間が好ましく、10分間～10時間がより好ましく、30分間～3時間が特に好ましい。前記反応時間が、1秒間未満であると、反応が十分に進行しないことがあり、24時間を超えると、工業的観点から好ましくないことがある。一方、前記反応時間が、特に好ましい範囲内であると、生産効率の点で有利である。
- [0087] 第2反応工程で用いられる溶媒としては、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、トルエン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、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、トルエンが、重合物の溶解性の点で、好ましい。
- [0088] 前記酸素の使用量としては、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、前記第1反応物に対して、1倍モル～10,000倍モルが好ましく、5倍モル～1,000倍モルがより好ましく、10倍モル～500倍モルが特に好ましい。前記使用量が、1倍モル未満であると、反応が十分に進行しないことがある。一方、前記使用量が、特に好ましい範囲内であると、生産コストの点で有利である。
- [0089] <<第3反応工程>>
- 前記第3反応工程は、前記第2反応工程において得られた第2反応物と、水及びアルコールの少なくともいずれかとを反応させる工程である。

前記第3反応工程では、例えば、原料モノマーとして1, 3-ブタジエンを用い、水を用いた場合、以下の化学反応式(3)で示される反応が起こる。



但し、化学反応式(3)中において、前記第2反応物は $Al [O - (CH_2 - CH = CH - CH_2)_n - R]_3$ であり、Rは炭化水素基又は水素原子を示し、nは任意の自然数を示す。

- [0090] 前記第3反応工程における反応温度としては、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、 $0^\circ C \sim 100^\circ C$ が好ましく、 $10^\circ C \sim 80^\circ C$ がより好ましく、室温($20^\circ C$) $\sim 50^\circ C$ が特に好ましい。前記反応温度が、 $0^\circ C$ 未満であると、温度調整のコストが高くなることがあり、 $100^\circ C$ を超えると、製造設備が複雑となることがある。一方、前記反応温度が、特に好ましい範囲内であると、製造設備の点で有利である。
- [0091] 前記第3反応工程における反応圧力としては、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、 $0.1 \text{ kg f / cm}^2 \sim 100 \text{ kg f / cm}^2$ が好ましく、 $0.5 \text{ kg f / cm}^2 \sim 50 \text{ kg f / cm}^2$ がより好ましく、 $1 \text{ kg f / cm}^2 \sim 10 \text{ kg f / cm}^2$ が特に好ましい。前記反応圧力が、 0.1 kg f / cm^2 未満であると、反応が十分に進行しないことがあり、 100 kg f / cm^2 を超えると、工業的観点から好ましくないことがある。一方、前記反応圧力が、特に好ましい範囲内であると、製造設備の点で有利である。
- [0092] 前記第3反応工程における反応時間としては、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、1秒間 ~ 24 時間が好ましく、10分間 ~ 5 時間がより好ましく、15分間 ~ 1 時間が特に好ましい。前記反応時間が、1秒間未満であると、反応が十分に進行しないことがあり、24時間を超えると、工業的観点から好ましくないことがある。一方、前記反応時間が、特に好ましい範囲内であると、製造コストの点で有利である。

[0093] 第3反応工程で用いられる溶媒としては、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、テトラヒドロフラン（THF）、アセトン、メチルエチルケトン、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、テトラヒドロフラン（THF）が、溶解性の点で、好ましい。

[0094] 前記水及び／又はアルコールの使用量としては、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、前記第2反応物に対して、1倍モル～10,000倍モルが好ましく、5倍モル～1,000倍モルがより好ましく、10倍モル～500倍モルが特に好ましい。前記使用量が、1倍モル未満であると、反応が十分に進行しないことがある。一方、前記使用量が、特に好ましい範囲内であると、製造コストの点で有利である。

[0095] 前記アルコールとしては、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。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、イソプロパノールが、安全性の点で、好ましい。

[0096] <<その他の工程>>

前記その他の工程としては、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、反応物から目的の生成物を回収する回収工程、などが挙げられる。前記回収工程としては、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、濾過、カラムを通じた精製、再沈等が挙げられる。

[0097] なお、上述した第1反応工程と、第2反応工程と、第3反応工程と、を経て製造した、末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体は、変性剤が酸素であるため、変性に要するコストを低減できるという、経済的な利点もある。

[0098] 本発明のゴム組成物は、ゴム成分として、上述の末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体と、天然ゴム（NR）及びポリイソプレンゴム（IR）の少なくとも一方とを含み、更に、他のゴム成分を含んでもよい

。かかる他のゴム成分としては、末端にヒドロキシル基を有さないポリブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、スチレン-イソプレン共重合体ゴム（SIR）等の合成ジエン系ゴムが挙げられる。

[0099] 前記ゴム成分中の前記末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体の含有量は、好ましくは20質量%以上であり、更に好ましくは30質量%以上であり、より一層好ましくは40質量%以上であり、また、好ましくは80質量%以下であり、更に好ましくは70質量%以下であり、より一層好ましくは60質量%以下である。

また、前記ゴム成分中の前記天然ゴムとポリイソプレンゴムとの合計含有量は、好ましくは20質量%以上であり、更に好ましくは30質量%以上であり、より一層好ましくは40質量%以上であり、また、好ましくは80質量%以下であり、更に好ましくは70質量%以下であり、より一層好ましくは60質量%以下である。

ゴム成分中の前記変性共役ジエン系重合体の含有量が20質量%以上の場合、変性共役ジエン系重合体と天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムとをブレンドすることで奏される低ロス性と耐摩耗性との向上効果が大きくなる。

また、ゴム成分中の前記変性共役ジエン系重合体の含有量が80質量%以下で、天然ゴムとポリイソプレンゴムとの合計含有量が20質量%以上の場合も、変性共役ジエン系重合体と天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムとをブレンドすることで奏される低ロス性と耐摩耗性との向上効果が大きくなる。

[0100] 本発明のゴム組成物においては、前記変性共役ジエン系重合体が、変性ブタジエン重合体（末端にヒドロキシル基を有する変性ブタジエン重合体）であることが好ましい。変性ブタジエン重合体と天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムとをブレンドすることで、ゴム組成物の低ロス性が更に向上する。

- [0101] 本発明のゴム組成物は、更に、カーボンブラックと、シリカと、を含むことが好ましい。ゴム組成物がカーボンブラックを含むことで、ゴム組成物の耐摩耗性が更に向上し、また、ゴム組成物がシリカを含むことで、ゴム組成物の低ロス性が更に向上する。
- [0102] 前記カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、10～100質量部の範囲が好ましく、20～60質量部の範囲が更に好ましい。カーボンブラックの含有量がこの範囲であれば、ゴム組成物の作業性を良好に維持しつつ、ゴム組成物の耐摩耗性を更に向上させることができる。
- [0103] また、前記シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、10～50質量部の範囲が好ましく、15～30質量部の範囲が更に好ましい。シリカの含有量がこの範囲であれば、ゴム組成物の作業性を良好に維持しつつ、ゴム組成物の低ロス性を更に向上させることができる。
- [0104] ここで、前記カーボンブラックの含有量は、前記シリカの含有量より多いことが好ましい。カーボンブラックの含有量がシリカの含有量より多い場合、ゴム組成物の耐摩耗性が更に向上する。
- 更に、前記カーボンブラックの含有量は、前記シリカの含有量の2倍より多いことが好ましい。カーボンブラックの含有量がシリカの含有量の2倍より多い場合、ゴム組成物の耐摩耗性がより一層向上する。
- [0105] 本発明のゴム組成物は、充填剤として、上述のカーボンブラック、シリカ以外の充填剤を含んでもよい。かかる他の充填剤としては、例えば、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、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。
- [0106] 本発明のゴム組成物には、変性共役ジエン系重合体と、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムとを含むゴム成分、充填剤の他に、老化防止剤、軟化剤、シランカップリング剤、ステアリン酸、亜鉛華、加硫促進剤、加硫剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。

本発明のゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体と、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムとを少なくとも含むゴム成分に、必要に応じて適宜選択した各種配合剤を配合して、混練り、熟入れ、押出等することにより製造することができる。

[0107] <架橋ゴム組成物>

本発明の架橋ゴム組成物は、上記のゴム組成物の架橋物であることを特徴とする。

かかる本発明の架橋ゴム組成物は、上記のゴム組成物を架橋してなるため、低ロス性と耐摩耗性に優れる。

本発明の架橋ゴム組成物において、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、架橋温度（硫黄架橋の場合は、加硫温度）は120℃～200℃が好ましく、加橋時間は1分間～900分間が好ましい。

[0108] <ゴム製品>

本発明のゴム製品は、上記のゴム組成物又は架橋ゴム組成物を用いたことを特徴とする。

かかる本発明のゴム製品は、低ロス性と耐摩耗性に優れる上述のゴム組成物、又は該ゴム組成物を架橋してなる架橋ゴム組成物が用いられているため、エネルギーロスが小さく、低発熱性であることに加え、耐摩耗性が高く、製品寿命が長い。

[0109] 本発明のゴム製品は、タイヤであることが好ましい。上述の通り、本発明のゴム製品は、エネルギーロスが小さく、製品寿命が長いため、タイヤとして特に好適である。かかる本発明のタイヤは、転がり抵抗が小さく、低燃費性に優れ、また、耐摩耗性にも優れる。

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、サイドウォール、サイド補強ゴム及びビードフィラー等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0110] 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。

また、使用済みタイヤから、トレッドを削除して台タイヤを準備し、一方で、架橋ゴム組成物からなる加硫済みのトレッドを準備し、台タイヤの上に、加硫済みのトレッドを貼り付けることで、タイヤを更生することもできる。

[0111] なお、本発明のゴム製品は、タイヤ以外であってもよく、例えば、防振ゴム、免震ゴム、ベルト（コンベアベルト）、ゴムクローラ、各種ホース等であってもよい。

実施例

[0112] 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。

[0113] （重合例1）

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器に、ビス（2-フェニルインデニル）ガドリニウムビス（ジメチルシリルアミド） $[(2-PhC_9H_6)_2GdN(SiHMe_2)_2]$ $6.4\mu mol$ 、水素化ジイソブチルアルミニウム $0.9mmol$ 、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 $[Ph_3CB(C_6F_5)_4]$ $6.4\mu mol$ を、トルエン $10mL$ に溶解させて重合触媒組成物とした。

一方、十分に乾燥させた $1L$ 耐圧ガラス反応器に、ブタジエン $80.0g$ を含むトルエン溶液 $520g$ を加えモノマー溶液とした。

その後、重合触媒組成物をグローブボックスから取り出し、モノマー溶液に加えた。この反応系を $50^\circ C$ で 60 分間維持し重合反応を行った後、重合反応器中に酸素を 15 分間導入、さらに 45 分間静置した。

その後、 H_2O を $5mL$ および $2, 2'$ -メチレンビス（6-tert-ブチル-4-エチルフェノール）（大内新興化学工業社製、製品名：ノクラックN

S-5) のイソプロパノール溶液 (5 質量%) を 5 mL、反応系に加えることによって、重合反応を停止させた。

更に、反応器に大量のメタノールを加えることによって、反応生成物を沈殿及び分離し、更に 60°C で真空乾燥させて、末端にヒドロキシル基を有する重合体 A を得た (収量 : 80.0 g)。

[0114] (重合例 2)

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器に、トリスビストリメチルシリルアミドガドリニウム $\{Gd [N (SiMe_3)_2]_3\}$ 21.0 μ mol、1-ベンジルインデン 42.0 μ mol、水素化ジイソブチルアルミニウム 0.7 mmol、トリイソブチルアルミニウム 1.75 mmol、さらに MMAO (東ソー・ファインケム社製、製品名 : MMAO-3A) を、MMAO 中のアルミニウム (Al) のガドリニウム (Gd) に対するモル比 (Al/Gd) を 20 として加えた後、更に、ジエチルアルミニウムクロライド 42.0 μ mol を加え、シクロヘキサン 20 mL に溶解させて重合触媒組成物とした。

一方、十分に乾燥させた 1 L 耐圧ガラス反応器に、ブタジエン 70.0 g を含むトルエン溶液 450 g を加えモノマー溶液とした。

その後、重合触媒組成物をグローブボックスから取り出し、モノマー溶液に加えた。この反応系を 50°C で 60 分間維持し重合反応を行った後、重合反応器中に酸素を 15 分間導入、さらに 45 分間静置した。

その後、H₂O を 5 mL および 2, 2'-メチレンビス (6-t-ブチル-4-エチルフェノール) (大内新興化学工業社製、製品名 : ノクラック NS-5) のイソプロパノール溶液 (5 質量%) を 5 mL、反応系に加えることによって、重合反応を停止させた。

更に、反応器に大量のメタノールを加えることによって、反応生成物を沈殿及び分離し、更に 60°C で真空乾燥させて、末端にヒドロキシル基を有する重合体 B を得た (収量 : 70.0 g)。

[0115] (比較重合例 1)

重合例 1 において、酸素導入を行わないこと以外は同様の方法で重合を行い、末端にヒドロキシル基を有さない重合体 C を得た（収量：80.0 g）。

[0116] <重合体の評価>

上記のようにして製造した重合体 A～C について、（1）重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、（2）シス-1,4 結合量を下記の方法で測定し、更に、（3）耐コールドフロー性を下記の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

[0117] （1）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ー [GPC：東ソー製 HLC-8121 GPC/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)、GPC 測定温度：40℃] 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（ M_w ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）を求めた。

[0118] （2）シス-1,4 結合量

重合体中のブタジエン部分のミクロ構造を、¹H-NMR スペクトル（1,2-ビニル結合の結合量）及び¹³C-NMR スペクトル（シス-1,4 結合とトランス-1,4 結合の含有量比）の積分比より求めた。シス-1,4 結合量（%）の計算値を表 1 に示す。

[0119] （3）耐コールドフロー性

圧力 3.5 l b / i n²、温度 50℃で、重合体を 1 / 4 インチオリフィスに通して押し出すことによりコールドフロー（C/F）を測定した。定常状態にするために、10 分間放置後、押し出し速度を測定し、値を毎分のミリグラム数（mg / min）で示し、更に、重合体 C の値の逆数を 100 とし指数表示した。指数値が大きい程、耐コールドフロー性に優れ、貯蔵安定性が良好であることを示す。

[0120]

[表1]

	重合体A	重合体B	重合体C
重量平均分子量(Mw)	480×10^3	450×10^3	480×10^3
分子量分布(Mw/Mn)	1.6	2.1	1.6
シス-1,4結合量 (%)	97.8	98.5	97.8
耐コールドフロー性 (指数)	116	121	100

[0121] <ゴム組成物の評価方法>

上記の重合体A～Cを用い、表2～表5に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、加硫して得た加硫ゴム組成物（架橋ゴム組成物）に対し、下記の方法で（1）低ロス性、（2）耐摩耗性を評価した。結果を表2～表5に示す。

[0122] （1）低ロス性

得られたゴム組成物を160℃で20分加硫後、粘弾性測定装置（レオメトリックス社製）を使用し、温度60℃、動歪5%、周波数15Hzで $\tan \delta$ を測定し、

表2においては比較例1の $\tan \delta$ を100とし、

表3においては比較例4の $\tan \delta$ を100とし、

表4においては比較例5の $\tan \delta$ を100とし、

表5においては比較例6の $\tan \delta$ を100として、それぞれ指数表示した。

指数値が小さい程、 $\tan \delta$ が小さく、低ロス性に優れることを示す。

[0123] （2）耐摩耗性

得られたゴム組成物を160℃で20分加硫後、JIS K 6264-2:2005に準拠し、ランボーン摩耗試験機を使用して23℃で摩耗量を測定し、

表2においては比較例1の摩耗量の逆数を100とし、

表3においては比較例4の摩耗量の逆数を100とし、

表4においては比較例5の摩耗量の逆数を100とし、

表5においては比較例6の摩耗量の逆数を100として、それぞれ指数表示した。

指数値が大きい程、摩耗量が少なく、耐摩耗性が良好であることを示す。

[0124] [表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
配合	天然ゴム(NR)	0	0	0
	重合体A	0	100	0
	重合体B	0	0	100
	重合体C	100	0	0
	カーボンブラック *1	25	25	25
	シリカ *2	25	25	25
	ステアリン酸	2	2	2
	ワックス *3	1	1	1
	老化防止剤 *4	1	1	1
	亜鉛華	3	3	3
	加硫促進剤 *5	1	1	1
	硫黄	1.2	1.2	1.2
	シランカップリング剤 *6	2	2	2
評価	低ロス性	100	95	97
	耐摩耗性	100	101	100

[0125]

[表3]

		比較例 4	実施例 1	実施例 2	
配合	天然ゴム(NR)	質量部	80	80	80
	重合体A		0	20	0
	重合体B		0	0	20
	重合体C		20	0	0
	カーボンブラック *1		40	40	40
	シリカ *2		20	20	20
	ステアリン酸		2	2	2
	ワックス *3		1	1	1
	老化防止剤 *4		1	1	1
	亜鉛華		3	3	3
	加硫促進剤 *5		1	1	1
	硫黄		1.2	1.2	1.2
シランカップリング剤 *6	2	2	2		
評価	低ロス性	指数	100	92	95
	耐摩耗性		100	120	118

[0126]

[表4]

		比較例 5	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	
配合	天然ゴム(NR)	質量部	60	60	60	40	40
	重合体A		0	40	0	60	0
	重合体B		0	0	40	0	60
	重合体C		40	0	0	0	0
	カーボンブラック *1		40	40	40	40	40
	シリカ *2		20	20	20	20	20
	ステアリン酸		2	2	2	2	2
	ワックス *3		1	1	1	1	1
	老化防止剤 *4		1	1	1	1	1
	亜鉛華		3	3	3	3	3
	加硫促進剤 *5		1	1	1	1	1
	硫黄		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
シランカップリング剤 *6	2	2	2	2	2		
評価	低ロス性	指数	100	72	76	80	81
	耐摩耗性		100	126	128	136	131

[0127] [表5]

		比較例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	
配合	天然ゴム(NR)	質量部	30	30	30	30	30
	重合体A		0	70	0	70	0
	重合体B		0	0	70	0	70
	重合体C		70	0	0	0	0
	カーボンブラック *1		25	25	40	40	45
	シリカ *2		25	25	20	20	15
	ステアリン酸		2	2	2	2	2
	ワックス *3		1	1	1	1	1
	老化防止剤 *4		1	1	1	1	1
	亜鉛華		3	3	3	3	3
	加硫促進剤 *5		1	1	1	1	1
	硫黄		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
シランカップリング剤 *6	2	2	2	2	2		
評価	低ロス性	指数	100	70	79	80	85
	耐摩耗性		100	130	141	139	145

[0128] *1 カーボンブラック： 東海カーボン社製、商品名「シースト3」

- * 2 シリカ： 東ソー・シリカ社製、商品名「ニプシルAQ」
- * 3 ワックス： 精工化学社製、商品名「サンタイト A」
- * 4 老化防止剤： 大内新興化学工業社製、商品名「ノクラック6C」
- * 5 加硫促進剤： 大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラ-CZ」
- * 6 シランカップリング剤： ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド

[0129] 表3～表5から、本発明に従う実施例のゴム組成物は、低ロス性と耐摩耗性とが大幅に向上していることが分かる。

一方、表2から、ゴム成分として、末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体を使用するのみで、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムと組み合わせない場合、低ロス性及び耐摩耗性の向上幅が小さいことが分かる。

産業上の利用可能性

[0130] 本発明のゴム組成物は、タイヤを始めとして、各種ゴム製品に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 末端にヒドロキシル基を有する変性共役ジエン系重合体と、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方と、を含有することを特徴とする、ゴム組成物。
- [請求項2] 前記変性共役ジエン系重合体は、シス-1,4結合量が95%以上である、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記変性共役ジエン系重合体は、分子量分布(M_w/M_n)が2.5以下である、請求項1又は2に記載のゴム組成物。
- [請求項4] ゴム成分中の前記変性共役ジエン系重合体の含有量が20質量%以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載のゴム組成物。
- [請求項5] 前記変性共役ジエン系重合体が、変性ブタジエン重合体である、請求項1～4のいずれか一項に記載のゴム組成物。
- [請求項6] 更に、カーボンブラックと、シリカと、を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のゴム組成物。
- [請求項7] 前記カーボンブラックの含有量が前記シリカの含有量より多い、請求項6に記載のゴム組成物。
- [請求項8] 前記カーボンブラックの含有量が前記シリカの含有量の2倍より多い、請求項7に記載のゴム組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載のゴム組成物の架橋物であることを特徴とする、架橋ゴム組成物。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか一項に記載のゴム組成物、又は請求項9に記載の架橋ゴム組成物を用いたことを特徴とする、ゴム製品。
- [請求項11] タイヤである、請求項10に記載のゴム製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/001062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/38(2006.01)i, C08F136/06(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L7/00(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)
C08L15/00, B60C1/00, C08C19/38, C08F136/06, C08K3/04, C08K3/36, C08L7/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2000-273240 A (Idemitsu Atochem Kabushiki Kaisha), 03 October 2000 (03.10.2000), claims 1, 4; paragraphs [0015], [0025], [0043] (Family: none)	1-11
X A	JP 2003-12860 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 15 January 2003 (15.01.2003), claim 1; paragraphs [0013], [0015] (Family: none)	1-3, 5-11 4
X	JP 2006-83301 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 30 March 2006 (30.03.2006), claims 1, 2; paragraphs [0028], [0032], [0040] (Family: none)	1-11

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23 February 2017 (23.02.17)	Date of mailing of the international search report 11 April 2017 (11.04.17)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001062

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-146920 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 08 June 1989 (08.06.1989), page 4, upper right column, lines 1 to 5 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/38(2006.01)i, C08F136/06(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L7/00(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. C08L15/00, B60C1/00, C08C19/38, C08F136/06, C08K3/04, C08K3/36, C08L7/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2000-273240 A (出光アトケム株式会社) 2000.10.03, [請求項 1], [請求項 4], 段落[0015], [0025], [0043] (ファミリーなし)	1-11
X A	JP 2003-12860 A (東洋ゴム工業株式会社) 2003.01.15, [請求項 1], 段落[0013], [0015] (ファミリーなし)	1-3, 5-11 4
X	JP 2006-83301 A (住友ゴム工業株式会社) 2006.03.30,	1-11

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

23.02.2017

国際調査報告の発送日

11.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

小森 勇

4 J

4770

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
A	[請求項 1], [請求項 2], 段落[0028], [0032], [0040] (ファミリーなし) JP 1-146920 A (出光石油化学株式会社) 1989. 06. 08, 第 4 頁右上欄第 1-5 行 (ファミリーなし)	1-11