

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-153773

(P2012-153773A)

(43) 公開日 平成24年8月16日(2012.8.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	4J002
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	4J026
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	
CO8K 5/09 (2006.01)	CO8K 5/09	
CO8F 255/04 (2006.01)	CO8F 255/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-12642 (P2011-12642)  
 (22) 出願日 平成23年1月25日 (2011.1.25)

(71) 出願人 000002093  
 住友化学株式会社  
 東京都中央区新川二丁目27番1号  
 (74) 代理人 100113000  
 弁理士 中山 亨  
 (74) 代理人 100151909  
 弁理士 坂元 徹  
 (72) 発明者 中野 貞之  
 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴムロール用ゴム組成物及びゴムロール

(57) 【要約】

【課題】耐摩耗性に優れるゴムロールが得られるエチレン - オレフィン - 非共役ポリエン共重合体ゴム系のゴムロール用ゴム組成物を提供すること。

【解決手段】成分(A) ~ (D)を特定量含有するゴムロール用ゴム組成物。

成分(A) : ゴム成分(1)が60 ~ 75重量%、ゴム成分(2)が40 ~ 25重量%、[ゴム成分(1)のヨウ素価 - ゴム成分(2)のヨウ素価]が5以上30以下である共重合体ゴム。

ゴム成分(1) : エチレン単位が50 ~ 80モル%、 - オレフィン単位が50 ~ 20モル%、ヨウ素価が10 ~ 45であるエチレン - オレフィン - 非共役ポリエン共重合体ゴム

ゴム成分(2) : エチレン単位が80モル%を超え95モル%以下、 - オレフィン単位が20モル%未満5モル%以上、ヨウ素価が0 ~ 30であるエチレン - オレフィン系共重合体ゴム

成分(B) : 補強剤

成分(C) : 軟化剤

成分(D) : 加硫剤

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) を含有し、

成分 (A) 100 重量部あたり、

成分 (B) の含有量が 20 重量部以上 150 重量部以下であり、

成分 (D) の含有量が 0.01 重量部以上 15 重量部以下であり、

成分 (B) の含有量と成分 (C) の含有量との重量比 (成分 (B) の含有量 / 成分 (C) の含有量) が 0.3 ~ 0.7 であるゴムロール用ゴム組成物。

成分 (A) : 下記ゴム成分 (1) 及びゴム成分 (2) からなり、ゴム成分 (1) とゴム成分 (2) との合計を 100 重量% として、ゴム成分 (1) の含有量が 60 重量% 以上 75 重量% 以下であり、ゴム成分 (2) の含有量が 40 重量% 以下 25 重量% 以上である共重合体ゴム。

ゴム成分 (1) : エチレンに基づく単量体単位の含有量が 50 モル% 以上 80 モル% 以下、  
- オレフィンに基づく単量体単位の含有量が 50 モル% 以下 20 モル% 以上 (ただし、エチレンに基づく単量体単位と - オレフィンに基づく単量体単位との合計を 100 モル% とする。) であり、ヨウ素価が 10 以上 45 以下であるエチレン - - オレフィン - 非共役ポリエン共重合体ゴム

ゴム成分 (2) : エチレンに基づく単量体単位の含有量が 80 モル% を超え 95 モル% 以下、  
- オレフィンに基づく単量体単位の含有量が 20 モル% 未満 5 モル% 以上 (ただし、エチレンに基づく単量体単位と - オレフィンに基づく単量体単位との合計を 100 モル% とする。) であり、ヨウ素価が 0 以上 30 以下であり、[ ゴム成分 (1) のヨウ素価 - ゴム成分 (2) のヨウ素価 ] が 5 以上 30 以下であるエチレン - - オレフィン系共重合体ゴム

成分 (B) 補強剤

成分 (C) 軟化剤

成分 (D) 加硫剤

## 【請求項 2】

成分 (A) の - オレフィンがプロピレンであり、非共役ポリエンが、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、ジシクロペンタジエンおよび 5 - ビニル - 2 - ノルボルネンからなる非共役ポリエン群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 3】

成分 (A) の分子量分布が 2 以上 7 以下である請求項 1 または 2 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 4】

成分 (A) が、直列に連結した 2 つの反応槽を用いて、ゴム成分 (1) 及びゴム成分 (2) のいずれか一方を第 1 反応槽で製造し、第 1 反応槽で製造されたゴム成分を第 2 反応槽に供給し、他方のゴム成分を第 2 反応槽で製造する方法により得られた共重合体ゴムである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物が加硫された加硫ゴムをゴム層として有するゴムロール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ゴムロール用ゴム組成物及びゴムロールに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

物流機器、事務機器等には、搬送ロール、給紙ロール、転写ロール、現像ロールとしてゴムロールが使用されている。

ゴムロールのゴム層に用いる材料としては、例えば、特許文献 1 には、エチレン - プロ

10

20

30

40

50

ピレン - 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体ゴムおよびアルキルベンゼン系オイルを含有するゴム組成物を加硫した加硫ゴムが記載されている。また、特許文献 2 には、エチレン - プロピレン - 5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴムを含有するゴム組成物を加硫した加硫ゴムが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 9 - 272767 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 330489 号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、エチレン - オレフィン - 非共役ポリエン共重合体ゴムを含有するゴム組成物を加硫した加硫ゴムをゴム層として有する従来のゴムロールは耐摩耗性において、未だ十分満足のいくものではなかった。

【0005】

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、耐摩耗性に優れるゴムロールが得られるエチレン - オレフィン - 非共役ポリエン共重合体ゴム系のゴム組成物、及び、該ゴム組成物を加硫して得られる加硫ゴムをゴム層として有するゴムロールを提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第 1 は、下記成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) を含有し、

成分 (A) 100 重量部あたり、

成分 (B) の含有量が 20 重量部以上 150 重量部以下であり、

成分 (D) の含有量が 0.01 重量部以上 15 重量部以下であり、

成分 (B) の含有量と成分 (C) の含有量との重量比 (成分 (B) の含有量 / 成分 (C) の含有量) が 0.3 ~ 0.7 であるゴムロール用ゴム組成物にかかるものである。

成分 (A) : 下記ゴム成分 (1) 及びゴム成分 (2) からなり、ゴム成分 (1) とゴム成分 (2) との合計を 100 重量% として、ゴム成分 (1) の含有量が 60 重量% 以上 75 重量% 以下であり、ゴム成分 (2) の含有量が 40 重量% 以下 25 重量% 以上である共重合体ゴム。

30

ゴム成分 (1) : エチレンに基づく単量体単位の含有量が 50 モル% 以上 80 モル% 以下、  
- オレフィンに基づく単量体単位の含有量が 50 モル% 以下 20 モル% 以上 (ただし、エチレンに基づく単量体単位と - オレフィンに基づく単量体単位との合計を 100 モル% とする。) であり、ヨウ素価が 10 以上 45 以下であるエチレン -  
- オレフィン - 非共役ポリエン共重合体ゴム

ゴム成分 (2) : エチレンに基づく単量体単位の含有量が 80 モル% を超え 95 モル% 以下、  
- オレフィンに基づく単量体単位の含有量が 20 モル% 未満 5 モル% 以上 (ただし、エチレンに基づく単量体単位と - オレフィンに基づく単量体単位との合計を 100 モル% とする。) であり、ヨウ素価が 0 以上 30 以下であり、[ゴム成分 (1) のヨウ素価 - ゴム成分 (2) のヨウ素価] が 5 以上 30 以下であるエチレン -  
- オレフィン系共重合体ゴム

40

成分 (B) 補強剤

成分 (C) 軟化剤

成分 (D) 加硫剤

【0007】

また、本発明の第 2 は、上記ゴム組成物が加硫された加硫ゴムをゴム層として有するゴムロールにかかるものである。

【発明の効果】

50

## 【 0 0 0 8 】

本発明により、耐摩耗性に優れるゴムロールが得られるエチレン - - オレフィン - 非共役ポリエン共重合体ゴム系のゴム組成物、及び、該ゴム組成物を加硫して得られる加硫ゴムをゴム層として有するゴムロールを提供することができる。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明に用いる成分 ( A ) は、下記ゴム成分 ( 1 ) 及びゴム成分 ( 2 ) からなり、ゴム成分 ( 1 ) とゴム成分 ( 2 ) との合計を 1 0 0 重量 % として、ゴム成分 ( 1 ) の含有量が 6 0 重量 % 以上 7 5 重量 % 以下であり、ゴム成分 ( 2 ) の含有量が 4 0 重量 % 以下 2 5 重量 % 以上である共重合体ゴムである。

ゴム成分 ( 1 ) : エチレンに基づく単量体単位の含有量が 5 0 モル % 以上 8 0 モル % 以下、 - オレフィンに基づく単量体単位の含有量が 5 0 モル % 以下 2 0 モル % 以上 ( ただし、エチレンに基づく単量体単位と - オレフィンに基づく単量体単位との合計を 1 0 0 モル % とする。 ) であり、ヨウ素価が 1 0 以上 4 5 以下であるエチレン - - オレフィン - 非共役ポリエン共重合体ゴム

ゴム成分 ( 2 ) : エチレンに基づく単量体単位の含有量が 8 0 モル % を超え 9 5 モル % 以下、 - オレフィンに基づく単量体単位の含有量が 2 0 モル % 未満 5 モル % 以上 ( ただし、エチレンに基づく単量体単位と - オレフィンに基づく単量体単位との合計を 1 0 0 モル % とする。 ) であり、ヨウ素価が 0 以上 3 0 以下であり、 [ ゴム成分 ( 1 ) のヨウ素価 - ゴム成分 ( 2 ) のヨウ素価 ] が 5 以上 3 0 以下であるエチレン - - オレフィン系共重合体ゴム

## 【 0 0 1 0 】

ゴム成分 ( 1 ) 及びゴム成分 ( 2 ) の - オレフィンとしては、好ましくは、炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンであり、プロピレン、 1 - ブテン、 1 - ペンテン、 1 - ヘキセン、 1 - ヘプテン、 1 - オクテン、 1 - ノネン、 1 - デセン等の直鎖状 - オレフィン ; 3 - メチル - 1 - ブテン、 3 - メチル - 1 - ペンテン、 4 - メチル - 1 - ペンテン等の分岐状 - オレフィンがあげられる。これらは、 1 種以上使用される。 - オレフィンとしては、好ましくは、プロピレン、 1 - ブテンであり、より好ましくはプロピレンである。

## 【 0 0 1 1 】

ゴム成分 ( 1 ) 及びゴム成分 ( 2 ) の非共役ポリエンとしては、たとえば、 1 , 4 - ヘキサジエン、 1 , 6 - オクタジエン、 2 - メチル - 1 , 5 - ヘキサジエン、 6 - メチル - 1 , 5 - ヘプタジエン、 7 - メチル - 1 , 6 - オクタジエン等の鎖状非共役ジエン ; シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラインデン、 5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、 5 - ( 2 - プロペニル ) - 2 - ノルボルネン、 5 - ( 3 - ブテニル ) - 2 - ノルボルネン、 5 - ( 4 - ペンテニル ) - 2 - ノルボルネン、 5 - ( 5 - ヘキセニル ) - 2 - ノルボルネン、 5 - ( 5 - ヘプテニル ) - 2 - ノルボルネン、 5 - ( 7 - オクテニル ) - 2 - ノルボルネン、 5 - メチレン - 2 - ノルボルネン、 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、 6 - クロロメチル - 5 - イソプロペニル - 2 - ノルボルネン等の環状非共役ジエン ; 2 , 3 - ジイソプロピリデン - 5 - ノルボルネン、 2 - エチリデン - 3 - イソプロピリデン - 5 - ノルボルネン、 2 - プロペニル - 2 , 2 - ノルボルナジエン、 1 , 3 , 7 - オクタトリエン、 1 , 4 , 9 - デカトリエン、 6 , 1 0 - ジメチル - 1 , 5 , 9 - ウンデカトリエン、 5 , 9 - ジメチル - 1 , 4 , 8 - デカトリエン、 4 - エチリデン - 8 - メチル - 1 , 7 - ノナジエン、 1 3 - エチル - 9 - メチル - 1 , 9 , 1 2 - ペンタデカトリエン、 8 , 1 4 , 1 6 - トリメチル - 1 , 7 , 1 4 - ヘキサデカトリエン、 4 - エチリデン - 1 2 - メチル - 1 , 1 1 - ペンタデカジエン等のトリエンがあげられる。これらは、 1 種以上使用される。非共役ポリエンとしては、好ましくは、 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、ジシクロペンタジエンおよび 5 - ビニル - 2 - ノルボルネンからなる非共役ポリエン群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である。

## 【 0 0 1 2 】

ゴム成分(1)のエチレン- -オレフィン-非共役ポリエン共重合体ゴムとしては、例えば、エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン-ジシクロペンタジエン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン-5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムをあげることができる。

【0013】

ゴム成分(1)のエチレンに基づく単量体単位(エチレン単位)の含有量は50モル%以上80モル%以下、 -オレフィンに基づく単量体単位( -オレフィン単位)の含有量は50モル%以下20モル%以上である。耐摩耗性及び耐熱性を高めるために、好ましくは、エチレン単位の含有量は55モル%以上78モル%以下、 -オレフィン単位の含有量は45モル%以下22モル%以上であり、より好ましくは、エチレン単位の含有量は60モル%以上78モル%以下、 -オレフィン単位の含有量は40モル%以下22モル%以上である。ただし、エチレン単位の含有量と -オレフィン単位の含有量の合計を100モル%とする。

10

【0014】

ゴム成分(1)のヨウ素価(g/100gゴム)は10以上45以下である。耐摩耗性を高めるために、好ましくは10以上35以下であり、より好ましくは10以上30以下である。

20

【0015】

ゴム成分(2)のエチレン- -オレフィン系共重合体ゴムとしては、エチレン- -オレフィン共重合体ゴム、エチレン- -オレフィン-非共役ポリエン共重合体ゴムをあげることができる。エチレン- -オレフィン共重合体ゴムとしては、例えば、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン共重合体ゴム、エチレン-1-ヘキセン共重合体ゴム、エチレン-1-オクテン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-1-ヘキセン共重合体ゴムをあげることができる。エチレン- -オレフィン-非共役ポリエン共重合体ゴムとしては、例えば、エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン-ジシクロペンタジエン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン-5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴムをあげることができる。

30

【0016】

ゴム成分(2)のエチレン単位の含有量は80モル%を超え95モル%以下、 -オレフィン単位の含有量が20モル%未満5モル%以上である。耐摩耗性及び強度を高めるために、好ましくは、エチレン単位の含有量は80モル%以上90モル%以下、 -オレフィン単位の含有量が20モル%以下10モル%以上であり、より好ましくは、エチレン単位の含有量は80モル%以上85モル%以下、 -オレフィン単位の含有量が20モル%以下15モル%以上である。ただし、エチレン単位の含有量と -オレフィン単位の含有量の合計を100モル%とする。

40

【0017】

ゴム成分(2)のヨウ素価(g/100gゴム)は0以上30以下である。耐摩耗性および耐候性を高めるために、好ましくは0以上25以下であり、より好ましくは0以上20以下である。

【0018】

[ゴム成分(1)のヨウ素価-ゴム成分(2)のヨウ素価]は5以上30以下である。該値は、耐摩耗性および強度を高めるために、好ましくは6以上である。また、該値は、耐熱性を高めるために、好ましくは25以下であり、より好ましくは20以下である。

【0019】

50

成分(A)中のゴム成分(1)の含有量は、60重量%以上75重量%以下であり、ゴム成分(2)の含有量は40重量%以下25重量%以上である。耐摩耗性及び混練加工性を高めるために、好ましくは、ゴム成分(1)の含有量は63重量%以上72重量%以下であり、ゴム成分(2)の含有量は37重量%以下28重量%以上である。ただし、ゴム成分(1)とゴム成分(2)の合計を100重量%とする。

【0020】

成分(A)の極限粘度[ ]は、耐摩耗性、混練加工性を高めるために、好ましくは1 dl/g以上10 dl/g以下であり、より好ましくは1.5 dl/g以上8 dl/g以下であり、更に好ましくは1.8 dl/g以上5 dl/g以下である。該極限粘度[ ]は、テトラリン中、135 で測定される。

10

【0021】

成分(A)の分子量分布(ポリスチレン換算Z平均分子量(Mz)と数平均分子量(Mn)の比: Mz/Mw)は、耐摩耗性、混練加工性を高めるために、好ましくは2以上7以下である。また、分子量分布は、耐摩耗性を高めるために、単峰性であることが好ましい。

【0022】

成分(A)の製造方法としては、直列に連結した2つの反応槽を用いて、ゴム成分(1)とゴム成分(2)とのいずれか一方を第1反応槽で製造し、第1反応槽で製造されたゴム成分を第2反応槽に供給し、該ゴム成分の存在下、他方のゴム成分を第2反応槽で製造する方法をあげることができる。例えば、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、非共役ポリエン、溶媒、水素および重合触媒を第1反応槽に供給し、ゴム成分(1)とゴム成分(2)とのいずれか一方を第1反応槽で製造し、第1反応槽で製造されたゴム成分、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、非共役ポリエン、溶媒、水素および重合触媒を第2反応槽に供給し、他方のゴム成分を第2反応槽で製造する方法があげられる。

20

【0023】

ゴム成分(1)の製造に用いられる重合触媒としては、好適には、下記一般式(1)で表されるバナジウム化合物と下記一般式(2)で表される有機アルミニウム化合物とを重合触媒成分とする重合触媒である。

一般式(1)

$VO(OR)_mX_{3-m}$  (式中、Rは炭素原子数1~8の直鎖状炭化水素基を表し、Xはハロゲン原子を表し、mは0~3を充足する数を表す。)

30

一般式(2)

$R''_jAlX''_{3-j}$  (式中、R''は炭化水素基を表し、X''はハロゲン原子を表し、jは0<j~3を充足する数を表す。)

【0024】

一般式(1)において、Rは炭素原子数1~8の直鎖状炭化水素基を表し、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などの炭素原子数1~8の直鎖状アルキル基をあげることができる。好ましくは、炭素原子数1~3の直鎖状アルキル基である。Xはハロゲン原子を表し、塩素原子などをあげることができる。また、mは0~3を充足する数を表し、好ましくは0~2を充足する数である。

40

【0025】

一般式(1)で表されるバナジウム化合物において、mが0を超える化合物は、 $VOCl_3$ 、 $VO(OCH_3)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $VO(O(n-C_3H_7))Cl_2$ 、 $VO(O(n-C_4H_9))Cl_2$ 、 $VO(O(n-C_5H_{11}))Cl_2$ 、 $VO(O(n-C_6H_{13}))Cl_2$ 、 $VO(O(n-C_7H_{15}))Cl_2$ 、 $VO(O(n-C_8H_{17}))Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_{0.5}Cl_{2.5}$ 、 $VO(OC_2H_5)_{0.5}Cl_{2.5}$ 、 $VO(O(n-C_3H_7))_{0.5}Cl_{2.5}$ 、 $VO(O(n-C_4H_9))_{0.5}Cl_{2.5}$ 、 $VO(O(n-C_5H_{11}))_{0.5}Cl_{2.5}$ 、 $VO(O(n-C_6H_{13}))_{0.5}Cl_{2.5}$ 、 $VO(O(n-C_7H_{15}))_{0.5}Cl_{2.5}$ 、 $VO(O(n-C_8H_{17}))_{0.5}Cl_{2.5}$ 、 $VO(OCH_3)_{1.5}Cl_{0.5}$ 、 $VO(OC_2H_5)_{1.5}Cl_{0.5}$ 、 $VO(O(n$

50

-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>1.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>、VO(O(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>))<sub>1.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>、VO(O(n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>))<sub>1.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>、VO(O(n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>))<sub>1.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>、VO(O(n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>))<sub>1.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>、VO(O(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>))<sub>1.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>、VO(OCH<sub>3</sub>)<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>、VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>、VO(O(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>、VO(O(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>))<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>、VO(O(n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>))<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>、VO(O(n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>))<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>、VO(O(n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>))<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>、VO(O(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>))<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>等をあげることができる。好ましくは、VOCl<sub>3</sub>、VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>、VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.5</sub>Cl<sub>2.5</sub>、VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>1.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>、VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>である。

## 【0026】

一般式(1)で表されるバナジウム化合物は、VOX<sub>3</sub>とROHとを所定のモル比で反応させる方法により得られる。例えば、VOCl<sub>3</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHとの反応は、次式で示される。



## 【0027】

一般式(2)において、R''は炭化水素基を表し、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基をあげることができる。X''はハロゲン原子を表し、塩素原子などをあげることができる。また、jは0<j≤3を充足する数を表し、好ましくは1≤j≤2を充足する数である。

## 【0028】

一般式(2)で表される有機アルミニウム化合物としては、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlCl、(iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlCl、(n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>AlCl、(n-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub>、(iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub>、(n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)AlCl<sub>2</sub>、(iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)AlCl<sub>2</sub>、(n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)AlCl<sub>2</sub>等が例示できる。

## 【0029】

ゴム成分(2)の製造に用いられる重合触媒としては、好適には、下記一般式(3)で表されるバナジウム化合物と上記一般式(2)で表される有機アルミニウム化合物とを重合触媒成分とする重合触媒である。

一般式(3)

VO(OR')<sub>n</sub>X'<sub>3-n</sub>(式中、R'は炭素原子数3~8の第2級または第3級炭化水素基を表し、X'はハロゲン原子を表し、nは0<n≤3を充足する数を表す。)

## 【0030】

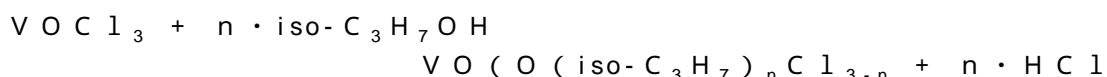
一般式(3)において、R'は炭素原子数3~8の第2級または第3級炭化水素基を表し、例えば、iso-プロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの炭素原子数3~8の第2級または第3級アルキル基をあげることができる。好ましくは、炭素原子数3~4の第2級または第3級アルキル基である。X'はハロゲン原子を表し、塩素原子などをあげることができる。また、nは0<n≤3を充足する数を表し、好ましくは0.5<n≤2を充足する数である。

## 【0031】

一般式(3)で表されるバナジウム化合物としては、VO(O(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))Cl<sub>2</sub>、VO(O(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))<sub>0.5</sub>Cl<sub>2.5</sub>、VO(O(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))<sub>1.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>、VO(O(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>等をあげることができる。好ましくは、VO(O(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>である。

## 【0032】

一般式(3)で表されるバナジウム化合物は、VOX'<sub>3</sub>とR'OHとを所定のモル比で反応させる方法により得られる。例えば、VOCl<sub>3</sub>とiso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OHとの反応は、次式で示される。



10

20

30

40

50

## 【0033】

ゴム成分(1)及びゴム成分(2)の製造において、上記有機アルミニウム化合物の使用量と上記バナジウム化合物の使用量のモル比(有機アルミニウム化合物のモル/バナジウム化合物のモル)は、好ましくは、2.5~50である。

## 【0034】

溶媒としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素等の不活性溶媒を用いることができる。

## 【0035】

重合温度は、通常、-20~200であり、好ましくは0~150であり、より好ましくは20~120である。また、重合圧力は、通常、0.1MPa~10MPaであり、好ましくは0.1MPa~5MPaであり、より好ましくは0.1MPa~3MPaである。

10

## 【0036】

本発明に用いる成分(B)は、補強剤である。補強剤としては、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、微粉タルク、微粉ケイ酸アルミニウムがあげられる。カーボンブラックとしては、SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MTがあげられ、これらのカーボンブラックは、シランカップリング剤などの表面処理剤で表面処理されていてもよい。

## 【0037】

ゴム組成物中の成分(B)の含有量は、成分(A)を100重量部として、20重量部以上であり、耐摩耗性、特に、加硫剤として有機過酸化物を使用した加硫ゴムの耐摩耗性を高めるために、好ましくは30重量部以上であり、より好ましくは50重量部以上であり、更に好ましくは60重量部以上である。また、ゴム組成物中の成分(B)の含有量は、成分(A)を100重量部として、耐摩耗性を高めるために、150重量部以下であり好ましくは130重量部以下であり、より好ましくは110重量部以下であり、更に好ましくは100重量部以下である。

20

## 【0038】

本発明に用いる成分(C)は、軟化剤である。軟化剤としては、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油、サブ、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸及び脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質があげられる。

30

## 【0039】

成分(B)の含有量と成分(C)の含有量との重量比(成分(B)の含有量/成分(C)の含有量)は、0.3以上であり、耐摩耗性を高めるために、好ましくは0.35以上であり、より好ましくは0.4以上であり、更に好ましくは0.42以上である。また、当該重量比は、0.7以下であり、耐摩耗性を高めるために、好ましくは0.65以下であり、より好ましくは0.6以下である。なお、成分(C)の含有量には油展共重合体ゴムの調製段階で添加する軟化剤も含まれる。また、ゴム組成物中の成分(C)の含有量は、成分(A)を100重量部として、140重量部以上250重量部以下が好ましい。

40

## 【0040】

本発明に用いる成分(D)は、加硫剤である。加硫剤としては、硫黄、硫黄系化合物、有機過酸化物があげられる。硫黄としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄があげられる。

## 【0041】

有機過酸化物としては、ジクミルパーオキシド、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)OOC(O)C}_6\text{H}_5$  -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)

50

ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-(第三ブチルペルオキシ)ヘキサン-3、ジ第三ブチルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシド-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、および第三ブチルヒドロペルオキシドなどをあげることができる。好ましくは、ジクミルパーオキシド、  
 , ' -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジ第三ブチルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシド-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンであり、より好ましくは、  
 , ' -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジ第三ブチルペルオキシド-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンである。

【0042】

加硫剤としては、耐熱性を高めるために、好ましくは、有機過酸化物である。

10

【0043】

ゴム組成物中の成分(D)の含有量は、成分(A)を100重量部として、0.01重量部以上15重量部以下である。成分(D)として、硫黄及び/又は硫黄系化合物を使用する場合、硫黄および硫黄系化合物の合計含有量は、成分(A)を100重量部として、好ましくは0.01重量部以上10重量部以下であり、より好ましくは0.1重量部以上5重量部以下である。また、成分(D)として、有機過酸化物を使用する場合、有機過酸化物の含有量は、好ましくは0.1重量部以上15重量部以下であり、より好ましくは1重量部以上8重量部以下である。

【0044】

ゴム組成物は、添加剤、例えば、加硫助剤、加硫促進剤、発泡剤、発泡助剤、安定剤、消泡剤を含有していてもよい。

20

【0045】

硫黄または硫黄系化合物に対する加硫助剤としては、酸化マグネシウム、酸化亜鉛などの金属酸化物があげられる。好ましくは、酸化亜鉛である。該加硫助剤の含有量は、成分(A)を100重量部として、好ましくは1重量部以上20重量部以下である。

【0046】

有機過酸化物に対する加硫助剤としては、トリアリルイソシアヌレート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタアクリロキシエチルホスフェート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、N-メチロールメタクリルアミド、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、メタクリル酸アルミニウム、メタクリル亜鉛、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸マグネシウム、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等があげられる。該加硫助剤の含有量は、成分(A)を100重量部として、好ましくは0.05重量部以上15重量部以下であり、より好ましくは0.1重量部以上8重量部以下である。

30

40

【0047】

50

加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、N, N' - ジメチル - N, N' - ジフェニルチウラムジスルフィド、N, N' - ジオクタデシル - N, N' - ジイソプロピルチウラムジスルフィド、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾール - スルフエンアミド、N - オキシジエチレン - 2 - ベンゾチアゾール - スルフエンアミド、N, N - ジイソプロピル - 2 - ベンゾチアゾールスルフエンアミド、2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - (2, 4 - ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2 - (2, 6 - ジエチル - 4 - モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジル - ジスルフィド、ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン、オルソトリル - パイ - グアニド、ジフェニルグアニジン - フタレート、アセトアルデヒド - アニリン反応物、ブチルアルデヒド - アニリン縮合物、ヘキサメチレントトラミン、アセトアルデヒドアンモニア、2 - メルカプトイミダゾリン、チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリア、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルチオカルバミン酸亜鉛、ジ - n - ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフエニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフエニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、ジブチルキサントゲン酸亜鉛、エチレンチオウレアがあげられる。加硫促進剤の含有量は、成分(A)を100重量部として、好ましくは0.05重量部以上20重量部以下であり、より好ましくは0.1重量部以上8重量部以下である。

10

20

## 【0048】

発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等の無機発泡剤；N, N' - ジメチル - N, N' - ジニトロソテレフタルアミド、N, N' - ジニトロソペンタメチレントトラミン等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、パリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンズルホニルヒドラジド、P, P' - オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン - 3, 3' - ジスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4, 4' - ジフェニルジスルホニルアジド、P - トルエンズルホニルアジド等のアジド化合物があげられる。発泡剤の含有量は、成分(A)を100重量部として、好ましくは0.01重量部以上15重量部以下であり、より好ましくは0.05重量部以上8重量部以下である。

30

## 【0049】

発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸等の有機酸；尿素またはその誘導体があげられる。発泡助剤の含有量は、成分(A)を100重量部として、好ましくは0.01重量部以上15重量部以下であり、より好ましくは0.05重量部以上8重量部以下である。

## 【0050】

安定剤としては、アミン系老化防止剤、ヒンダードフェノール系老化防止剤、イオウ系老化防止剤があげられる。安定剤の含有量は、成分(A)を100重量部として、好ましくは0.01重量部以上15重量部以下であり、より好ましくは0.05重量部以上8重量部以下である。

40

## 【0051】

消泡剤としては、酸化カルシウムがあげられる。消泡剤の含有量は、成分(A)を100重量部として、好ましくは0.05重量部以上20重量部以下であり、より好ましくは0.1重量部以上8重量部以下である。

## 【0052】

ゴム組成物は、必要に応じて、樹脂を含有していてもよい。樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリ - 4 - メチル - ペンテン - 1、ポリ

50

スチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンエーテルなどがあげられる。ポリエチレン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等をあげることができる。

#### 【0053】

ゴム組成物の調製方法としては、公知のゴム配合物の調製方法を用いることができる。例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスなどのインターナルミキサーを用いて、成分(A)、成分(B)、成分(C)及び必要に応じて安定剤などの添加剤を、80 ~ 170 の温度で3分間~10分間混練して、一次混練品を調製し、次いで、オープンロールなどのロール類あるいはニーダーを用いて、温度40 ~ 80 で、一次混練品に、成分(D)、必要に応じて加硫促進剤、加硫助剤などを加えて、5分間~30分間混練することにより調製することができる。上記のインターナルミキサーでの混練温度が、成分(D)、加硫促進剤および加硫助剤の分解温度よりも低い場合には、成分(D)、加硫促進剤および加硫助剤を同時に混練することもできる。

10

#### 【0054】

本発明のゴム組成物は、物流機器、家電製品、事務機器等のゴムロールに用いられる。ゴムロールとしては、搬送用ロール、給紙用ロール、帯電用ロール、転写用ロール、現像用ロール、導電用ロールなどがあげられる。

#### 【0055】

ゴムロールは、本発明のゴム組成物を加硫して得られる加硫ゴムをゴム層として有する。該加硫ゴムの製造方法としては、ゴム組成物を、公知の成形機(例えば、押出成形機、カレンダーロール成形機、プレス成形機、インジェクション成形機、トランスファー成形機など)によって、所望形状を有する成形体に成形し、該成形と同時に又は該成形の後に、成形体を加熱あるいは電子線照射して加硫する方法があげられる。また、必要に応じて、加硫後に、加硫ゴムを賦形してもよい。上記成形機としては、好ましくは、プレス成形機、インジェクション成形機またはトランスファー成形機である。

20

#### 【0056】

加熱により加硫する方法においては、熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF(極超短波電磁波)、スチーム、LCM(熱溶融塩槽)などの加熱手段を有する加熱槽;金型を用いることができる。加熱手段としては、好ましくは、LCM加熱槽又は金型である。加熱温度は、好ましくは130 ~ 270 であり、加熱時間は、好ましくは1分間~30分間である。

30

#### 【0057】

電子線照射により加硫する方法においては、電子線のエネルギーは、好ましくは0.1 MeV ~ 10 MeVであり、より好ましくは0.3 MeV ~ 2 MeVである。また、吸収線量が0.5 Mrad ~ 35 Mradとなるように照射することが好ましく、吸収線量が0.5 Mrad ~ 10 Mradとなるように照射することがより好ましい。

#### 【0058】

本発明のゴム組成物を加硫して得られる加硫ゴムの硬度(JIS K6253 タイプA)は、好ましくは15 ~ 70であり、より好ましくは20 ~ 60であり、更に好ましくは25 ~ 55である。

40

#### 【実施例】

#### 【0059】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明する。

#### 【0060】

##### [測定・評価方法]

##### (1)エチレン単位量およびプロピレン単位量

共重合体ゴムをホットプレス機により厚み約0.1mmのフィルムに成形し、赤外分光光度計(日本分光工業社製 IR-810)により該フィルムの赤外吸収スペクトルを測定した。該赤外吸収スペクトルから、文献(赤外吸収スペクトルによるポリエチレンのキャラクタリゼーション 高山、宇佐美 等著 又は Die Makromolekul

50

are Chemie, 177, 461 (1976) Mc Rae, M.A., Madam S, W.F. 等著) 記載の方法に従って、エチレン単位量およびプロピレン単位量を求めた。

【0061】

(2) ヨウ素価

共重合体ゴムをホットプレス機により厚み約0.5mmのフィルムに成形した。赤外分光光度計により該フィルムの5-エチリデン-2-ノルボルネン由来のピーク(1688  $\text{cm}^{-1}$ の吸収ピーク)の強度を測定した。該ピーク強度から二重結合のモル含量を求め、該モル含量からヨウ素価を算出した。

【0062】

(3) 分子量分布

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)法によって、下記の条件(1)~(9)で、z平均分子量( $M_z$ )と数平均分子量( $M_n$ )を測定し、分子量分布( $M_z/M_w$ )を求めた。

(1) 装置: Waters製150C

(2) 分離カラム: 昭和電工社製Shodex Packed Column A-80M

(3) 測定温度: 140

(4) キャリア: オルトジクロロベンゼン

(5) 流量: 1.0 mL/分

(6) 試料濃度: 約1 mg/1 mL

(7) 試料注入量: 400  $\mu\text{L}$

(8) 検出器: 示差屈折

(9) 分子量標準物質: 標準ポリスチレン

【0063】

(4) 極限粘度

極限粘度は、ウベローデ型粘度計を用い、135 のテトラリン溶液中で測定した。

【0064】

(5) 耐摩耗性

耐摩耗性は、アクロン摩耗試験機(上島製作所製)により、JIS K6264-1993に規定のアクロン摩耗試験に準拠して測定した。試験片として、JIS K6264-1993に規定のリング状試験片を用いた。試験片と摩耗輪との角度を $10^\circ$ 、摩耗輪を試験片に押し付ける荷重を2N、試験片の回転速度を250 rpm、摩耗輪の回転数を1000回の条件で、予備運転を行った。次に、試験片と摩耗輪との角度を $10^\circ$ 、摩耗輪を試験片に押し付ける荷重を2N、試験片の回転速度を250 rpm、摩耗輪の回転数を500回の条件で本試験運転を行った。本試験運転前の試験片重量、本試験運転後の試験片重量及び試験片の密度から、本試験運転での摩耗輪1000回転当たりの摩耗容積を求めた。

【0065】

実施例1

(共重合体ゴムの調製)

攪拌機を備えたステンレススチール製の温度を45 に保った第1重合槽に、単位時間・第1重合槽の単位容積あたり、ヘキサンを0.755 kg/(hr·L)、エチレンを41.8 g/(hr·L)、プロピレンを89.5 g/(hr·L)の速度で供給した。VOCl<sub>3</sub>を29.1 mg/(hr·L)、エタノールを14.0 mg/(hr·L)の速度(VOCl<sub>3</sub>/エタノール=1/1.8(モル比))で、第1重合槽に供給した。なお、VOCl<sub>3</sub>とエタノールとは、重合槽に供給する前に、ラインミキサーで混合・攪拌した。また、エチルアルミニウムセスキクロライド(EASC)を166 mg/(hr·L)、水素を0.050 NL/(hr·L)の速度で第1重合槽に供給した。更に5-エチリデン-2-ノルボルネンを3.5 g/(hr·L)の速度で第1重合槽に供給した。

第1重合槽からは、重合槽内の重合溶液の量が一定となるように、重合溶液を抜き出し

10

20

30

40

50

た。第1重合槽から抜き出された重合溶液を分析した結果、第1重合槽で、単位時間・第1重合槽の単位容積あたり、 $40 \text{ g} / (\text{hr} \cdot \text{L})$ の共重合体ゴムが生成していた。該共重合体ゴムのエチレン単位量/プロピレン単位量(モル比)は $0.75 / 0.25$ であり、ヨウ素価は $11 (\text{g} / 100 \text{ g ゴム})$ であった。

#### 【0066】

第1重合槽と同容積の攪拌機を備えたステンレススチール製の温度を $60$  に保った第2重合槽に、第1重合槽から抜き出した重合溶液をフィードした。単位時間・第2重合槽の単位容積あたり、ヘキサンを $0.423 \text{ kg} / (\text{hr} \cdot \text{L})$ 、エチレンを $18.0 \text{ g} / (\text{hr} \cdot \text{L})$ の速度で第2重合槽に供給した。 $\text{VO}(\text{O}(\text{i s o} - \text{C}_3\text{H}_7))_{0.8}\text{Cl}_{2.2}$ を $9.7 \text{ mg} / (\text{hr} \cdot \text{L})$ の速度で第2重合槽に供給した。また、エチルアルミニウムセスキクロライド(EASC)を $34 \text{ mg} / (\text{hr} \cdot \text{L})$ 、水素を $0.080 \text{ NL} / (\text{hr} \cdot \text{L})$ の速度で第2重合槽に供給した。

第2重合槽からは、重合槽内の重合溶液の量が一定となるように、重合溶液を抜き出した。第2重合槽から抜き出された重合溶液を分析した結果、該重合溶液中の共重合体ゴムの含有量は、単位時間・第2重合槽の単位容積あたり、 $55 \text{ g} / (\text{hr} \cdot \text{L})$ であった。

第2重合槽から抜き出された重合溶液に、当該重合溶液中の共重合体ゴム100重量部あたり30重量部のパラフィン系オイル(出光興産社製 ダイアナPW380)を添加し、重合溶液から重合溶媒を除去して、油展共重合体ゴム(以下、EPDM-Aと記す。)を調製した。

EPDM-Aを分析したところ、EPDM-A中の共重合体ゴムのエチレン単位量/プロピレン単位量(モル比)は $0.77 / 0.23$ であり、ヨウ素価は $11 (\text{g} / 100 \text{ g ゴム})$ であり、極限粘度は $3.1 \text{ dl} / \text{g}$ 、分子量分布は $2.2$ であった。

第2重合槽では、単位時間・第2重合槽の単位容積あたり、 $15 \text{ g} / (\text{hr} \cdot \text{L})$ の共重合体ゴムが生成し、該共重合体ゴムのエチレン単位量/プロピレン単位量(モル比)は $0.83 / 0.17$ であり、ヨウ素価は $5 (\text{g} / 100 \text{ g ゴム})$ であることがわかった。

#### 【0067】

(ゴム組成物の調製)

工程(1)

130重量部のEPDM-Aと、5重量部の酸化亜鉛(正同化学社製 酸化亜鉛2種)と、1重量部のステアリン酸と、80重量部のFEFカーボンブラック(旭カーボン社製 旭60G)と、150重量部のパラフィン系オイル(出光興産社製 ダイアナPS430)をバンブリーミキサーで混練して、混練物を得た。混練においては、混練開始時のバンブリーミキサーの温度を $80$  とし、ローター回転数を $60 \text{ rpm}$ とし、混練時間を5分間とした。

#### 【0068】

工程(2)

上記混練物と、該混練物中のEPDM-A 130重量部あたり、7重量部のジクミルパーオキサイド(日油社製 パークミルD(40)有効成分60%)、2重量部のエチレングリコールジメタクリレート(三菱レイヨン社製 アクリエステルEDをロール温度 $50$  の8インチのオープンロールで混合して、ゴム組成物を得た。

#### 【0069】

(加硫成形体の調製)

工程(2)で得られたゴム組成物を、 $170$  で25分間圧縮成形して、成形と加硫とを同時に行い、JIS K6264-1993に規定のリング状試験片(加硫成形体)を作成した。該試験片の評価結果を表1に示す。

#### 【0070】

比較例1

(共重合体ゴムの調製)

攪拌機を備えたステンレススチール製の温度を $42$  に保った第1重合槽に、単位時間・第1重合槽の単位容積あたり、ヘキサンを $0.776 \text{ kg} / (\text{hr} \cdot \text{L})$ 、エチレンを

10

20

30

40

50

51.3 g / (hr · L)、プロピレンを63.2 g / (hr · L)、エタノールを3.7 mg / (hr · L)の速度で供給した。VO(O(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>を8.7 mg / (hr · L)の速度で第1重合槽に供給した。また、エチルアルミニウムセスキクロライド(EASC)を75.3 mg / (hr · L)、水素を0.050 NL / (hr · L)の速度で第1重合槽に供給した。更に5-エチリデン-2-ノルボルネンを2.4 g / (hr · L)の速度で第1重合槽に供給した。

第1重合槽からは、重合槽内の重合溶液の量が一定となるように、重合溶液を抜き出した。第1重合槽から抜き出された重合溶液を分析した結果、第1重合槽で、単位時間・第1重合槽の単位容積あたり、50 g / (hr · L)の共重合体ゴムが生成していた。該共重合体ゴムのエチレン単位量/プロピレン単位量(モル比)は0.83/0.17であり、ヨウ素価は8(g/100gゴム)であった。

10

【0071】

第1重合槽と同容積の攪拌機を備えたステンレススチール製の温度を45 に保った第2重合槽に、第1重合槽から抜き出した重合溶液をフィードした。単位時間・第2重合槽の単位容積あたり、ヘキサンを0.427 kg / (hr · L)、エチレンを17.9 g / (hr · L)、エタノールを2.5 mg / (hr · L)の速度で第2重合槽に供給した。VO(O(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))<sub>0.8</sub>Cl<sub>2.2</sub>を5.8 mg / (hr · L)の速度で第2重合槽に供給した。また、エチルアルミニウムセスキクロライド(EASC)を51 mg / (hr · L)、水素を0.200 NL / (hr · L)の速度で第2重合槽に供給した。

第2重合槽からは、重合槽内の重合溶液の量が一定となるように、重合溶液を抜き出した。第2重合槽から抜き出された重合溶液を分析した結果、該重合溶液中の共重合体ゴムの含有量は、単位時間・第2重合槽の単位容積あたり、74 g / (hr · L)であった。

20

第2重合槽から抜き出された重合溶液に、当該重合溶液中の共重合体ゴム100重量部あたり30重量部のパラフィン系オイル(出光興産社製 ダイアナPW380)を添加し、重合溶液から重合溶媒を除去して、油展共重合体ゴム(以下、EPDM-Bと記す。)を調製した。

EPDM-Bを分析したところ、EPDM-B中の共重合体ゴムのエチレン単位量/プロピレン単位量(モル比)は0.83/0.17であり、ヨウ素価は9(g/100gゴム)であり、極限粘度は3.1 dl/g、分子量分布は3であった。

第2重合槽では、単位時間・第2重合槽の単位容積あたり、24 g / (hr · L)の共重合体ゴムが生成し、該共重合体ゴムのエチレン単位量/プロピレン単位量(モル比)は0.83/0.17であり、ヨウ素価は9(g/100gゴム)であることがわかった。

30

【0072】

(ゴム組成物の調製、加硫成形体の調製)

EPDM-AにかえてEPDM-Bを用いた以外は、実施例1の「ゴム組成物の調製」および「加硫成形体の調製」と同様にして、リング状試験片を作成した。該試験片の評価結果を表1に示す。

【0073】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1
配合 (重量部)		
工程 (1)		
E PDM-A	130	
E PDM-B		130
酸化亜鉛	5	5
ステアリン酸	1	1
F E Fカーボンブラック	80	80
プロセスオイル(ダイナPS430)	150	150
工程 (2)		
ジクミルパーオキサイド	7	7
エチレングリコールジメタクリレート	2	2
評価		
耐摩耗性 (mm <sup>3</sup> )	4	17

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AE003 AE033 AE043 AE053 AG003 BA013 BB041 BB042 BB051 BB052  
BB133 BB151 BB152 BK003 DA036 DA048 DE236 DJ006 DJ016 DJ046  
EF057 EF067 EG037 EG047 EK018 EK028 EK038 EK048 FD016 FD030  
FD070 FD148 FD150 FD203 FD207 FD320  
4J026 AA11 AA12 AA13 AA64 BA02 BA03