(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3540475号
(P3540475)
(45)発行日　平成16年7月7日(2004.7.7)　(24)登録日　平成16年4月2日(2004.4.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 23/08	C08L 23/08	
B60S 1/38	B60S 1/38	Z
// C08F 210/18	C08F 210/18	

請求項の数 4　(全 42 頁)

(21)出願番号　特願平7-319344
(22)出願日　平成7年12月7日(1995.12.7)
(65)公開番号　特開平9-157459
(43)公開日　平成9年6月17日(1997.6.17)
審査請求日　平成13年9月17日(2001.9.17)

前置審査

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(74)代理人　100081994
弁理士　鈴木　俊一郎
(72)発明者　川　崎　　雅　昭
千葉県市原市千種海岸３番地　三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者　東　條　　哲　夫
千葉県市原市千種海岸３番地　三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者　白　田　　孝
千葉県市原市千種海岸３番地　三井石油化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ワイパーブレード用ゴム組成物およびそのワイパーブレードゴム成形体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
エチレン、炭素原子数４～１４のα-オレフィンおよび非共役ポリエンからなるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）を含有してなるゴム組成物であり、
該エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）は、
エチレンと、炭素原子数４～１４のα-オレフィンと、非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られ、
(1) (a)エチレンから導かれる単位と
(b)炭素原子数４～１４のα-オレフィンから導かれる単位とを、
４０／６０～８０／２０［(a)／(b)］のモル比で含有し、
(2) ヨウ素価が１～５０であり、
(3) １３５℃デカリン中で測定される極限粘度［η］が１～５ｄｌ／ｇであり、
(4) 上記(3)で測定される極限粘度［η］と、これと同一重量平均分子量（光散乱法による）であるエチレン含量が７０モル％の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度［$\eta]_{blank}$との比［$g\eta^*$（＝［η］／［$\eta]_{blank}$）］が０．９５を超える値である
ことを特徴とするワイパーブレード用ゴム組成物。
【請求項２】
前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）は、
(5) ^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルおよび下記の式から求められるＢ値が、１．００～１．５０

であることを特徴とする請求項１に記載のワイパーブレード用ゴム組成物；
Ｂ値＝［P_{OE}］／（２・［P_E］・［P_O］）
（式中、［P_E］は、ランダム共重合体ゴム中の(a) エチレンから導かれる単位の含有モル分率であり、
［P_O］は、ランダム共重合体ゴム中の(b) α- オレフィンから導かれる単位の含有モル分率であり、
［P_{OE}］は、ランダム共重合体ゴムにおける全ダイアド（ｄｙａｄ）連鎖数に対するα-オレフィン・エチレン連鎖数の割合である）。
【請求項３】
前記エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）が、メタロセン系触媒の存在下に得られることを特徴とする請求項１に記載のワイパーブレード用ゴム組成物。
【請求項４】
請求項１～３のいずれかに記載のワイパーブレード用ゴム組成物の加硫物であることを特徴とするワイパーブレードゴム成形体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の技術分野】
本発明は、ワイパーブレード用ゴム組成物およびそのワイパーブレードゴム成形体に関し、さらに詳しくは、耐環境老化性（耐熱老化性、耐候性、耐オゾン性）に優れるとともに、耐動的疲労性（耐屈曲疲労性）に優れた寿命の長いワイパーブレードゴム成形体を提供することができるワイパーブレード用ゴム組成物およびそのワイパーブレードゴム成形体に関する。
【０００２】
【発明の技術的背景】
自動車、電車、航空機、船舶などの乗物のワイパーブレードに使用されるゴム製品（ワイパーブレードゴム成形体）は、常時、日光や風雨に曝されるため、優れた耐熱老化性、耐候性、耐オゾン性を有することが必要とされている。
【０００３】
従来、上記のようなワイパーブレードゴム成形体は、その原料として、天然ゴム（NR）、ブタジエンゴム（BR）、クロロプレンゴム（CR）などのゴムが使用されてきた。
【０００４】
しかしながら、ワイパーブレードゴム成形体は、近年のメンテナンスフリーの要請と相俟って、その長寿命化が要求されるようになった。
そこで、耐環境老化性に優れたエチレン・プロピレンゴム（EPDM）のワイパーブレードへの利用を実現させようと、種々の試みがなされている。
【０００５】
しかしながら、従来のＥＰＤＭを使用したワイパーブレードゴム成形体は、振動の特に激しい、いわゆる動的な条件下では疲労して破断し易いという問題があった。
【０００６】
したがって、従来より、耐環境老化性に優れるとともに、耐動的疲労性に優れた、寿命の長いワイパーブレードゴム成形体を提供することができるワイパーブレード用ゴム組成物およびそのワイパーブレードゴム成形体の出現が望まれている。
【０００７】
【発明の目的】
本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、耐環境老化性（耐熱老化性、耐候性、耐オゾン性）に優れるとともに、耐動的疲労性に優れた、寿命の長いワイパーブレードゴム成形体を成形することができるワイパーブレード用ゴム組成物およびそのワイパーブレードゴム成形体を提供することを目的としている。
【０００８】

【発明の概要】
本発明に係るワイパーブレード用ゴム組成物は、
エチレン、炭素原子数３～１４のα-オレフィンおよび非共役ポリエンからなるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）を含有してなるゴム組成物であり、
該エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）は、
メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数３～１４のα-オレフィンと、非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られ、
(1) (a)エチレンから導かれる単位と
(b)炭素原子数３～１４のα-オレフィンから導かれる単位とを、
４０／６０～８０／２０［(a)／(b)］のモル比で含有し、
(2) ヨウ素価が１～５０であり、
(3) １３５℃デカリン中で測定される極限粘度［η］が１～５ｄｌ／ｇである
ことを特徴としている。
【０００９】
本発明に係るワイパーブレード用ゴム組成物としては、次のようなゴム組成物（１）、（２）が好ましい。
（１）エチレン、炭素原子数４～１４のα-オレフィンおよび非共役ポリエンからなるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）を含有してなるゴム組成物であり、
該エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）は、
メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数４～１４のα-オレフィンと、非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られ、
(1) (a)エチレンから導かれる単位と
(b)炭素原子数４～１４のα-オレフィンから導かれる単位とを、
４０／６０～８０／２０［(a)／(b)］のモル比で含有し、
(2) ヨウ素価が１～５０であり、
(3) １３５℃デカリン中で測定される極限粘度［η］が１～５ｄｌ／ｇであり、(4) 上記(3)で測定される極限粘度［η］と、これと同一重量平均分子量（光散乱法による）であるエチレン含量が７０モル％の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度［η］$_{blank}$との比［ｇη*（＝［η］／［η］$_{blank}$）］が
０．９５を超える値である。
【００１０】
前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）は、
(5) ^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルおよび下記の式から求められるＢ値が、１．００～１．５０であることが好ましい。
【００１１】
Ｂ値＝［P_{0E}］／（２・［P_E］・［P_0］）
（式中、［P_E］は、ランダム共重合体ゴム中の(a) エチレンから導かれる単位の含有モル分率であり、
［P_0］は、ランダム共重合体ゴム中の(b) α-オレフィンから導かれる単位の含有モル分率であり、
［P_{0E}］は、ランダム共重合体ゴムにおける全ダイアド（dyad）連鎖数に対するα-オレフィン・エチレン連鎖数の割合である）。
（２）エチレン、炭素原子数３～１４のα-オレフィンおよび非共役ポリエンからなるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）を含有してなるゴム組成物であり、
該エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）は、
メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数３～１４のα-オレフィンと、炭素・炭素二重結合のうち当該触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、１分子内に１個の

み存在する非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られ、
(1) (a) エチレンから導かれる単位と
(b) 炭素原子数３～１４のα- オレフィンから導かれる単位とを、
４０／６０～８０／２０［(a)／(b)］のモル比で含有し、
(2) ヨウ素価が１～５０であり、
(3) １３５℃デカリン中で測定される極限粘度［η］が１～５ｄｌ／ｇであり、かつ、
(4) 上記(3) で測定される極限粘度［η］と、これと同一重量平均分子量（光散乱法による）であるエチレン含量が７０モル％の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度［$\eta]_{blank}$ との比［$g\eta^{*}$（＝［η］／［$\eta]_{blank}$）］が
０．２～０．９５である。

【００１２】
本発明に係るワイパーブレードゴム成形体は、上記のような本発明に係るワイパーブレード用ゴム組成物の加硫物であることを特徴としている。

【００１３】
【発明の具体的説明】
以下、本発明に係るワイパーブレード用ゴム組成物およびそのワイパーブレードゴム成形体について具体的に説明する。

【００１４】
本発明に係るワイパーブレード用ゴム組成物は、特定のエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）を含有してなる。
また、本発明に係るワイパーブレードゴム成形体は、本発明に係るワイパーブレード用ゴム組成物を架橋（加硫）して得られる。

【００１５】
エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）
本発明で用いられるエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）は、エチレンと、炭素原子数３～１４のα- オレフィンと、非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られる。

【００１６】
上述した、本発明に係る好ましいワイパーブレード用ゴム組成物（１）を構成するエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）は、直鎖状の分子構造を有しており、また、本発明に係る好ましいワイパーブレード用ゴム組成物（２）を構成するエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）は、長鎖分岐型の分子構造を有している。

【００１７】
［α- オレフィン］
上記炭素原子数３～１４のα- オレフィンとしては、たとえばプロピレン、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、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、3-メチル-1- ブテン、3-メチル-1- ペンテン、3-エチル-1- ペンテン、4-メチル-1- ペンテン、4-メチル-1- ヘキセン、4,4-ジメチル-1- ヘキセン、4,4-ジメチル-1- ペンテン、4-エチル-1- ヘキセン、3-エチル-1- ヘキセン、9-メチル-1- デセン、11- メチル-1- ドデセンおよびこれらの組合わせが挙げられる。

【００１８】
これらのうち、直鎖状のエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ１）を構成するα- オレフィンとしては、耐屈曲疲労性および耐摩耗性の観点から炭素原子数４～１０のα- オレフィンが好ましく、特に1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどが好ましく用いられる。

【００１９】
また、長鎖分岐型のエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ２）を構成するα- オレフィンとしては、炭素原子数３～１０のα- オレフィンが好ましく、特

にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

【００２０】

［非共役ポリエン］

直鎖状のエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ１）を構成する非共役ポリエンとしては、脂肪族ポリエン、脂環族ポリエンなどが挙げられる。

【００２１】

脂肪族ポリエンとしては、具体的には、

1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,13- テトラデカジエン、1,5,9-デカトリエン、

3-メチル-1,4- ヘキサジエン、4-メチル-1,4- ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-エチル-1,4- ヘキサジエン、3-メチル-1,5- ヘキサジエン、3,3-ジメチル-1,4- ヘキサジエン、3,4-ジメチル-1,5- ヘキサジエン、

5-メチル-1,4- ヘプタジエン、5-エチル-1,4- ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5- ヘプタジエン、5-エチル-1,5- ヘプタジエン、3-メチル-1,6- ヘプタジエン、4-メチル-1,6- ヘプタジエン、4,4-ジメチル-1,6- ヘプタジエン、4-エチル-1,6- ヘプタジエン、

4-メチル-1,4- オクタジエン、5-メチル-1,4- オクタジエン、4-エチル-1,4-オクタジエン、5-エチル-1,4- オクタジエン、5-メチル-1,5- オクタジエン、6-メチル-1,5- オクタジエン、5-エチル-1,5- オクタジエン、6-エチル-1,5- オクタジエン、6-メチル-1,6- オクタジエン、7-メチル-1,6- オクタジエン、6-エチル-1,6- オクタジエン、6-プロピル-1,6- オクタジエン、6-ブチル-1,6- オクタジエン、

4-メチル-1,4- ノナジエン、5-メチル-1,4- ノナジエン、4-エチル-1,4- ノナジエン、5-エチル-1,4- ノナジエン、5-メチル-1,5- ノナジエン、6-メチル-1,5- ノナジエン、5-エチル-1,5- ノナジエン、6-エチル-1,5- ノナジエン、6-メチル-1,6- ノナジエン、7-メチル-1,6- ノナジエン、6-エチル-1,6- ノナジエン、7-エチル-1,6- ノナジエン、7-メチル-1,7- ノナジエン、8-メチル-1,7- ノナジエン、7-エチル-1,7- ノナジエン、

5-メチル-1,4- デカジエン、5-エチル-1,4- デカジエン、5-メチル-1,5- デカジエン、6-メチル-1,5- デカジエン、5-エチル-1,5- デカジエン、6-エチル-1,5- デカジエン、6-メチル-1,6- デカジエン、6-エチル-1,6- デカジエン、7-メチル-1,6- デカジエン、7-エチル-1,6- デカジエン、7-メチル-1,7- デカジエン、8-メチル-1,7- デカジエン、7-エチル-1,7- デカジエン、8-エチル-1,7- デカジエン、8-メチル-1,8- デカジエン、9-メチル-1,8- デカジエン、8-エチル-1,8-デカジエン、

6-メチル-1,6- ウンデカジエン、9-メチル-1,8- ウンデカジエンなどの脂肪族ポリエン、

ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエン、

1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロペンタン、1,5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4- ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5- ビニルシクロオクタン、1,5-ジアリルシクロオクタン、1-アリル-4- イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-4- ビニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-3- ビニルシクロペンタンなどが挙げられる。

【００２２】

また、芳香族ポリエンとしては、具体的には、

ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼンなどが挙げられる。

本発明では、これらのうちでも炭素原子数が７以上である非共役ポリエンが好ましく、たとえば7-メチル-1,6- オクタジエン等のメチルオクタジエン（ＭＯＤ）、5-エチリデン-2- ノルボルネン等のエチリデンノルボルネン（ＥＮＢ）、ジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）などが好ましく用いられる。

【００２３】

これらの非共役ポリエンは、単独で、あるいは２種以上組合わせて用いることができる。

また、長鎖分岐型のエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ２）を構成する非共役ポリエンは、炭素・炭素二重結合のうち、メタロセン系触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、１分子内に１個のみ存在する非共役ポリエンである。このような非共役ポリエンには、両末端がビニル基である鎖状ポリエンは含まれない。２個以上のビニル基のうち、１個が末端ビニル基である場合には、他のビニル基は末端ではなく内部オレフィンの構造をとるものが好ましい。

【００２４】

このような非共役ポリエンとしては、脂肪族ポリエン、脂環族ポリエンが挙げられる。

このような脂肪族ポリエンとしては、具体的には、

1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4- ヘキサジエン、4-メチル-1,4- ヘキサジエン、5-メチル-1,4- ヘキサジエン、4-エチル-1,4- ヘキサジエン、3-メチル-1,5- ヘキサジエン、3,3-ジメチル-1,4- ヘキサジエン、

5-メチル-1,4- ヘプタジエン、5-エチル-1,4- ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5- ヘプタジエン、5-エチル-1,5- ヘプタジエン、

1,6-オクタジエン、4-メチル-1,4- オクタジエン、5-メチル-1,4- オクタジエン、4-エチル-1,4- オクタジエン、5-エチル-1,4- オクタジエン、5-メチル-1,5- オクタジエン、6-メチル-1,5- オクタジエン、5-エチル-1,5- オクタジエン、6-エチル-1,5- オクタジエン、6-メチル-1,6- オクタジエン、7-メチル-1,6- オクタジエン、6-エチル-1,6- オクタジエン、6-プロピル-1,6- オクタジエン、6-ブチル-1,6- オクタジエン、

4-メチル-1,4- ノナジエン、5-メチル-1,4- ノナジエン、4-エチル-1,4- ノナジエン、5-エチル-1,4- ノナジエン、5-メチル-1,5- ノナジエン、6-メチル-1,5- ノナジエン、5-エチル-1,5- ノナジエン、6-エチル-1,5- ノナジエン、6-メチル-1,6- ノナジエン、7-メチル-1,6- ノナジエン、6-エチル-1,6- ノナジエン、7-エチル-1,6- ノナジエン、7-メチル-1,7- ノナジエン、8-メチル-1,7- ノナジエン、7-エチル-1,7- ノナジエン、

5-メチル-1,4- デカジエン、5-エチル-1,4- デカジエン、5-メチル-1,5- デカジエン、6-メチル-1,5- デカジエン、5-エチル-1,5- デカジエン、6-エチル-1,5- デカジエン、6-メチル-1,6- デカジエン、6-エチル-1,6- デカジエン、7-メチル-1,6- デカジエン、7-エチル-1,6- デカジエン、7-メチル-1,7- デカジエン、8-メチル-1,7- デカジエン、7-エチル-1,7- デカジエン、8-エチル-1,7- デカジエン、8-メチル-1,8- デカジエン、9-メチル-1,8- デカジエン、8-エチル-1,8-デカジエン、

6-メチル-1,6- ウンデカジエン、9-メチル-1,8- ウンデカジエンなどが挙げられる。

【００２５】

また、脂環族ポリエンとしては、１個の不飽和結合を有する脂環部分と、内部オレフィン結合を有する鎖状部分とから構成されるポリエンが好適であり、たとえば5-エチリデン-2- ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2- ノルボルネン、6-クロロメチル-5- イソプロペニル-2- ノルボルネンなどを挙げることができる。

【００２６】

また、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- ノルボルネン等のトリエンなどを挙げることができる。

これらの非共役ポリエンのうちでも、5-エチリデン-2- ノルボルネン、1,4-ヘキサジエンなどが特に好ましい。

【００２７】

これらの非共役ポリエンは、単独で、あるいは２種以上組合わせて用いることができる。

［直鎖状エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム
（Ａ１）の特性］

本発明で好ましく用いられる直鎖状のエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ１）は、下記のような特性を有している。

(1) エチレン／α- オレフィン成分比

本発明で用いられる直鎖状エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ１）は、(a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素原子数４～１４のα- オレフィン（

以下、単にα-オレフィンということもある）から導かれる単位とを、４０／６０～８０／２０、好ましくは４０／６０～７５／２５、特に好ましくは５０／５０～７５／２５［(a)／(b)］のモル比で含有している。

【００２８】

このようなエチレン成分／α-オレフィン成分比の直鎖状エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、低温柔軟性および耐熱性のいずれにも優れている。なお、直鎖状エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、このエチレン／α-オレフィン成分比が８０／２０を超えると、低温柔軟性が低下し、一方、４０／６０未満であると、耐熱性が低下する傾向にある。(2) ヨウ素価

直鎖状エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ１）の非共役ポリエン成分量の一指標であるヨウ素価は、１～５０、好ましくは５～４０である。

【００２９】

この特性値は、本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムをイオウあるいは有機過酸化物を用いて架橋（加硫）する場合の目安となる。

(3) 極限粘度［η］

直鎖状エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ１）の１３５℃デカリン中で測定される極限粘度［η］は、１～５ｄｌ／ｇ、好ましくは１．５～５ｄｌ／ｇ、さらに好ましくは１．５～４ｄｌ／ｇである。

【００３０】

この特性値は、本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムの分子量を示す尺度であり、他の特性値と結合することにより、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性などの性質に優れた共重合体ゴムを得るに際して役立っている。

(4) $g\eta^*$ 値

上記のような直鎖状エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ１）の極限粘度［η］から求められる$g\eta^*$値は、０．９５を超えている。

【００３１】

この$g\eta^*$値は、次式により定義される。

$$g\eta^* = [\eta] / [\eta]_{blank}$$

（ここで、［η］は、上記(3) で測定される極限粘度であり、

$[\eta]_{blank}$は、その極限粘度［η］のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと同一重量平均分子量（光散乱法による）を有し、かつエチレン含量が７０モル％の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度である。）上記のような特性を有する直鎖状エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムからは、機械強度、耐候性、耐オゾン性に優れ、しかも低温柔軟性にも優れたワイパーブレードゴム成形体を提供することができるゴム組成物が得られる。

【００３２】

さらに、この直鎖状エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ１）は、下記のようなＢ値を有していることが好ましい。

(5) Ｂ値

直鎖状エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ１）は、^{13}C－ＮＭＲスペクトルおよび下記の式から求められるＢ値が１．００～１．５０であることが望ましい。

【００３３】

$$B値 = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_O])$$

（式中、$[P_E]$は、ランダム共重合体ゴム中の(a) エチレンから導かれる単位の含有モル分率であり、

$[P_O]$は、ランダム共重合体ゴム中の(b) α-オレフィンから導かれる単位の含有モル分率であり、

$[P_{OE}]$は、ランダム共重合体ゴムにおける全ダイアド（dyad）連鎖数に対するα-オレフィン・エチレン連鎖数の割合である。）

このＢ値は、共重合体ゴム中におけるエチレンとα-オレフィンとの分布状態を表わす指標であり、J.C.Randall （Macromolecules, 15, 353(1982)）、J.Ray（Macromolecules, 10,773 (1977)） らの報告に基づいて求めることができる。

【００３４】

上記のＢ値が大きいほど、エチレンあるいはα-オレフィンのブロック的連鎖が短くなり、エチレンおよびα-オレフィンの分布が一様であり、共重合体ゴムの組成分布が狭いことを示している。なおＢ値が１．００よりも小さくなるほど共重合体ゴムの組成分布は広くなり、このような共重合体ゴムは、組成分布の狭い共重合体ゴムと比べて、たとえば架橋した場合には強度などの物性を充分に発現しないことがある。

【００３５】

なお、本発明では、後述するように特定の第IVＢ族メタロセン系触媒を用いてエチレンとα-オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させることにより、上記Ｂ値が１．００～１．５０であるランダム共重合体ゴムを得ているが、たとえばチタン系非メタロセン系触媒の存在下に、エチレンとα-オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させても、上記範囲のＢ値を有するエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを得ることはできない。

【００３６】

［長鎖分岐型エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ２）の特性］

一方、本発明で好ましく用いられる長鎖分岐型のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ２）は、下記のような特性を有している。

(1) エチレン／α-オレフィン成分比

本発明で用いられる長鎖分岐型エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ２）は、(a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素原子数３～１４のα-オレフィン（以下、単にα-オレフィンと称することもある）から導かれる単位とを、４０／６０～８０／２０、好ましくは４５／５５～７５／２５、特に好ましくは５０／５０～７５／２５［(a)／(b)］のモル比で含有している。なお、長鎖分岐型エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、このエチレン／α-オレフィン成分比が８０／２０を超えると、低温柔軟性が低下し、一方、４０／６０未満であると、耐熱性が低下する傾向にある。

(2) ヨウ素価

長鎖分岐型エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ２）のヨウ素価は、１～５０、好ましくは５～４０である。

【００３７】

上記のようなヨウ素価を有する長鎖分岐型エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、加硫速度が速く、高速加硫が可能である。

(3) 極限粘度［η］

長鎖分岐型エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ２）の１３５℃デカリン中で測定される極限粘度［η］は、１～５ｄｌ／ｇ、好ましくは１．５～５ｄｌ／ｇ、さらに好ましくは１．５～４ｄｌ／ｇである。

(4) $g\eta^*$ 値

長鎖分岐型エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ２）の$g\eta^*$値は、０．２～０．９５、好ましくは０．４～０．９、さらに好ましくは０．５～０．８５である。この$g\eta^*$値は、上述した方法により求められる。

【００３８】

エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムの$g\eta^*$値が０．９５以下であると、分子中に長鎖分岐が形成されていることを示す。

［エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ）の調製方法］

上記のような直鎖状または長鎖分岐型のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重

合体ゴム（Ａ）は、特定のメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数３～１４のα-オレフィンと、非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより製造される。

【００３９】

本発明で用いられるメタロセン系触媒は、メタロセン化合物［Ａ］を含有すること以外は特に限定されず、たとえばメタロセン化合物［Ａ］と、有機アルミニウムオキシ化合物［Ｂ］および／またはメタロセン化合物［Ａ］と反応してイオン対を形成する化合物［Ｃ］とから形成されてもよい。また、メタロセン化合物［Ａ］と、有機アルミニウムオキシ化合物［Ｂ］および／またはイオン対を形成する化合物［Ｃ］とともに有機アルミニウム化合物［Ｄ］とから形成されてもよい。

【００４０】

以下に本発明において、メタロセン系触媒を形成する際に用いられる各成分について説明する。

メタロセン化合物［Ａ］

まず、上記直鎖状のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ１）の調製に際して用いられるメタロセン化合物［Ａ］としては、下記の一般式［Ｉ］で示される化合物が挙げられる。

【００４１】

$$ML_x \qquad \cdots [I]$$

式［Ｉ］中、Ｍは周期律表第ⅣＢ族から選ばれる遷移金属であり、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、ｘは遷移金属の原子価である。

【００４２】

Ｌは、遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも１個の配位子Ｌはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

【００４３】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、
シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらに
インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

【００４４】

これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。
これらのうちでは、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

【００４５】

式［Ｉ］で示される化合物が、配位子Ｌとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を２個以上有する場合には、そのうち２個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【００４６】

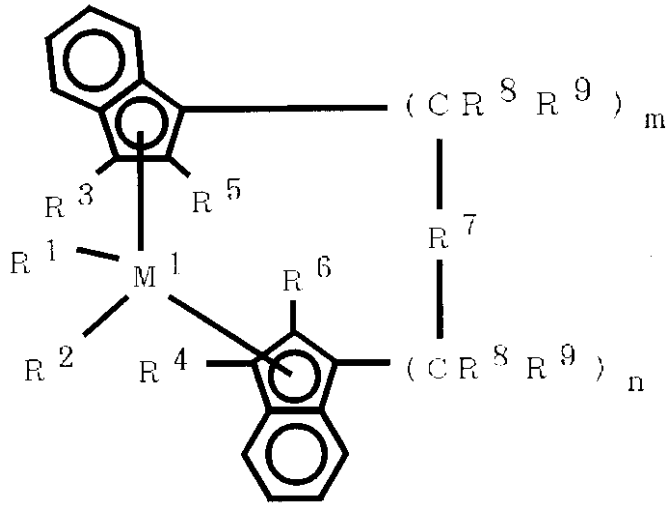
シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のＬとしては、炭素原子数１～１２の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、水素原子またはスルホン酸含有基（$-SO_3R^a$）［ここで、R^aはアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。］などが挙げられる。

【００４７】

炭素原子数１～１２の炭化水素基としては、メチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基などが挙げられる。

【００４８】
また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などが挙げられる。
アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられ、
スルホン酸含有基（－SO_3 R^a）としては、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、p-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。
【００４９】
ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。
上記式で表わされるメタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が４である場合、より具体的には、下記式［II］で表わされる。
【００５０】
$R^2_kR^3_lR^4_mR^5_nM$ ・・・［II］
式［II］中、Mは上記遷移金属であり、R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、R^3 、R^4 およびR^5 は、それぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有する基または上記一般式［Ｉ］中のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のＬと同様である。ｋは１以上の整数であり、ｋ＋ｌ＋ｍ＋ｎ＝４である。
【００５１】
Mがジルコニウムであり、かつ、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも２個含むメタロセン化合物としては、たとえば
ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）
などが挙げられる。このようなメタロセン化合物の他の例示は、本願出願人に係る特願平７－１６４３６２号特許出願明細書に記載されている。
【００５２】
上記の１，３－位置換シクロペンタジエニル基を１，２－位置換シクロペンタジエニル基に置換えた化合物を本発明で用いることもできる。
また上記式［II］において、R^2 、R^3 、R^4 およびR^5 の少なくとも２個すなわちR^2 およびR^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、この少なくとも２個の基はアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を例示することもできる。このとき、R^4 およびR^5 はそれぞれ独立に式［Ｉ］中で説明したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のＬと同様である。
【００５３】
このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、たとえば
エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、
エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル- フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド
などが挙げられる。このようなブリッジタイプのメタロセン化合物の他の例示は、本願出願人に係る特願平７－１６４３６２号特許出願明細書に記載されている。
【００５４】
さらに、下記式［Ａ］で示される特開平４-２６８３０７号公報に記載のメタロセン化合物が挙げられる。
メタロセンが式［Ａ］：
【００５５】

【化１】



•••••［Ａ］

【００５６】

［式［Ａ］中、M^1は、周期律表の第ⅣＢ族の金属であり、具体的には、例えば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを挙げることができる。

R^1およびR^2は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素原子数１～１０、好ましくは１～３のアルキル基、炭素原子数１～１０、好ましくは１～３のアルコキシ基、炭素原子数６～１０、好ましくは６～８のアリール基、炭素原子数６～１０、好ましくは６～８のアリールオキシ基、炭素原子数２～１０、好ましくは２～４のアルケニル基、炭素原子数７～４０、好ましくは７～１０のアリールアルキル基、炭素原子数７～４０、好ましくは７～１２のアルキルアリール基、炭素原子数８～４０、好ましくは８～１２のアリールアルケニル基、またはハロゲン原子、好ましくは塩素原子である。

【００５７】

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

【００５８】

R^3およびR^4は、特に水素原子であることが好ましい。

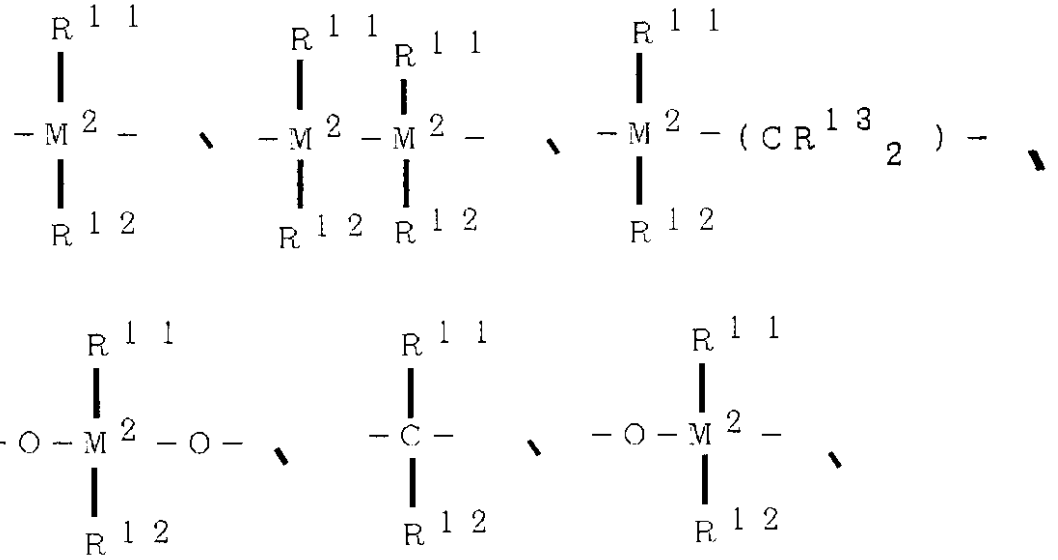
R^5およびR^6は、互いに同じでも異なっていてもよく、好ましくは同じであり、R^5およびR^6は、水素原子でないという条件のもとでR^3およびR^4について記載した意味を有する。R^5およびR^6は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数１～４のアルキル基、具体的には、メチル基が好ましい。

【００５９】

R^7は、下記：

【００６０】

【化２】



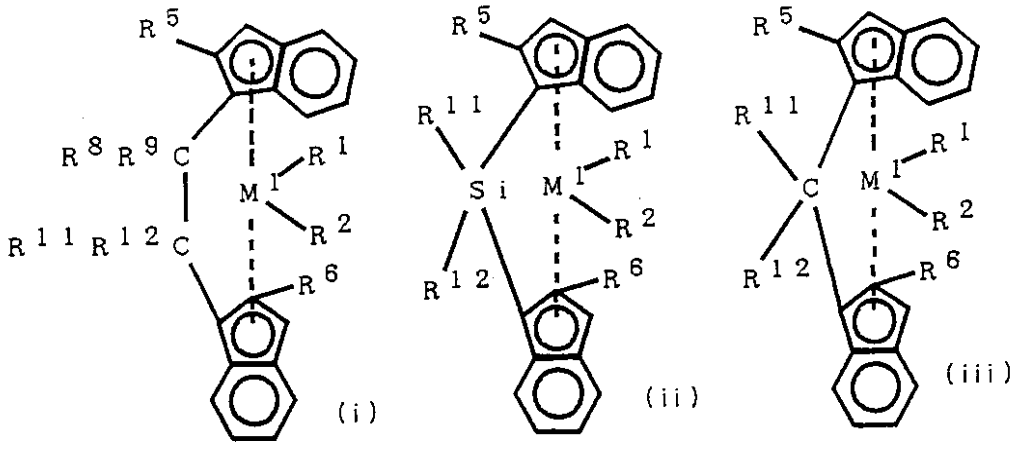
【００６１】
＝ＢＲ[11]、＝ＡｌＲ[11]、－Ｇｅ－、－Ｓｎ－、－Ｏ－、－Ｓ－、＝ＳＯ、＝SO_2、＝ＮＲ[11]、＝ＣＯ、＝ＰＲ[11] または＝Ｐ（Ｏ）Ｒ[11]であり、その際、Ｒ[11]、Ｒ[12]およびＲ[13]は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～１０、好ましくは１～４のアルキル基、さらに好ましくはメチル基、炭素原子数１～１０のフルオロアルキル基、好ましくはCF_3 基、炭素原子数６～１０、好ましくは６～８のアリール基、炭素原子数６～１０のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数１～１０、好ましくは１～４のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基、炭素原子数２～１０、好ましくは２～４のアルケニル基、炭素原子数７～４０、好ましくは７～１０のアリールアルキル基、炭素原子数８～４０、好ましくは８～１２のアリールアルケニル基、または炭素原子数７～４０、好ましくは７～１２のアルキルアリール基であるか、またはＲ[11]とＲ[12]またはＲ[11]とＲ[13]とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒になって環を形成してもよい。

【００６２】
M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくは珪素またはゲルマニウムである。
R^7 は、＝ＣＲ[11]Ｒ[12]、＝ＳｉＲ[11]Ｒ[12]、＝ＧｅＲ[11]Ｒ[12]、－Ｏ－、－Ｓ－、＝ＳＯ、＝ＰＲ[11]または＝Ｐ（Ｏ）Ｒ[11]であることが好ましい。

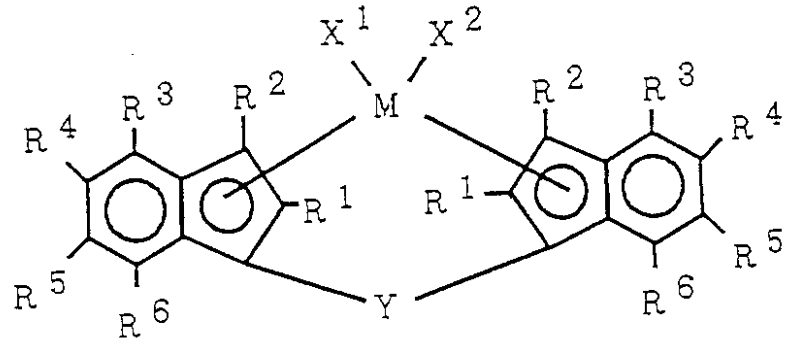
【００６３】
R^8 およびR^9 は、互いに同じであっても異なっていてもよく、Ｒ[11]について記載したと同じ意味を有する。
ｍおよびｎは、互いに同じであっても異なっていてもよく、０、１または２、好ましくは０または１であり、ｍ＋ｎは０、１または２、好ましくは０または１である。

【００６４】
上記条件を充たす特に好ましいメタロセン化合物を下記（ｉ）～（iii） に示す。

【００６５】
【化３】



【００６６】
［上記式（ｉ）、（ii）及び（iii） 中、M^1 はＺｒまたはＨｆであり、R^1 およびR^2 はメチル基または塩素原子であり、R^5 およびR^6 はメチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、R^8 、R^9 、R^{10}およびR^{12}が上記の意味を有する。］
このようなメタロセン化合物の製造方法については、従来より公知の方法にて製造することができる（例：特開平４-２６８３０７号公報参照）。
【００６７】
本発明では、下記式［Ｂ］で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）を用いることもできる。
【００６８】
【化４】



•••••［Ｂ］

【００６９】
式［Ｂ］中、Ｍは周期律表第IVＢ族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムである。
R^1 およびR^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。
【００７０】
炭素原子数１～２０の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。
炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基は、前記炭化水素基にハロゲン原子を置換した基である。
【００７１】

ケイ素含有基としては、モノ炭化水素置換シリル基、ジ炭化水素置換シリル基、トリ炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シリルのシリルエーテル基、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【００７２】

酸素含有基としては、ヒドロオキシ基、アルコキシ基、アリロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などが挙げられる。

【００７３】

窒素含有基としては、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

リン含有基としては、フォスフィノ基などが挙げられる。

【００７４】

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

【００７５】

R^3、R^4、R^5およびR^6は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基を示し、このうち水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。R^3とR^4、R^4とR^5、R^5とR^6のうち少なくとも１組は、それらが結合している炭素原子と一緒になって単環の芳香族環を形成していてもよい。

【００７６】

また芳香族環を形成する基以外の基は、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が２種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なおR^6が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

【００７７】

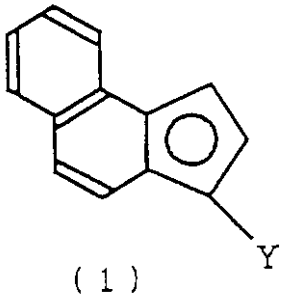
ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基として、具体的には、前記R^1およびR^2と同様の基が例示できる。

【００７８】

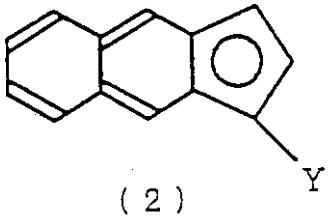
R^3とR^4、R^4とR^5、R^5とR^6のうち少なくとも１組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含む、Ｍに配位する配位子としては以下に示すようなものが挙げられる。

【００７９】

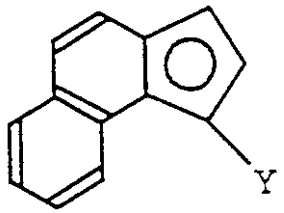
【化５】



（１）



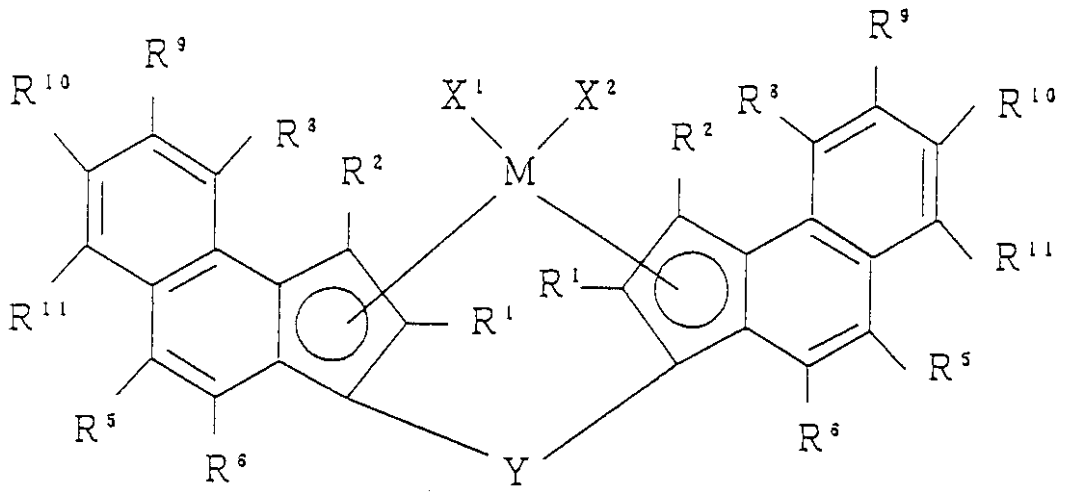
（２）



（３）

【００８０】
これらのうち上記式（１）で示される配位子が好ましい。
前記芳香族環は、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。
【００８１】
前記芳香族環に置換するハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基としては、前記R^1およびR^2と同様の基が例示できる。
【００８２】
X^1およびX^2は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、
前記R^1およびR^2と同様のハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基が例示できる。
【００８３】
イオウ含有基としては、前記R^1、R^2と同様の基、およびスルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられる。
Ｙは、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基、炭素原子数１～２０の２価のハロゲン化炭化水素基、２価のケイ素含有基、２価のゲルマニウム含有基、２価のスズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－NR^7－、－Ｐ（R^7）－、－Ｐ（Ｏ）（R^7）－、－BR^7－または－ＡｌR^7－［ただし、R^7は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基］を示す。具体的には、アルキレン基、アリールアルキレン基などの炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基；上記炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；２価のケイ素含有基；上記２価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した２価のゲルマニウム含有基；上記２価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した２価のスズ含有基置換基などであり、
R^7は、前記R^1、R^2と同様のハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基である。
【００８４】
このうち２価のケイ素含有基、２価のゲルマニウム含有基、２価のスズ含有基であることが好ましく、さらに２価のケイ素含有基であることが好ましく、このうち特にアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基であることが好ましい。

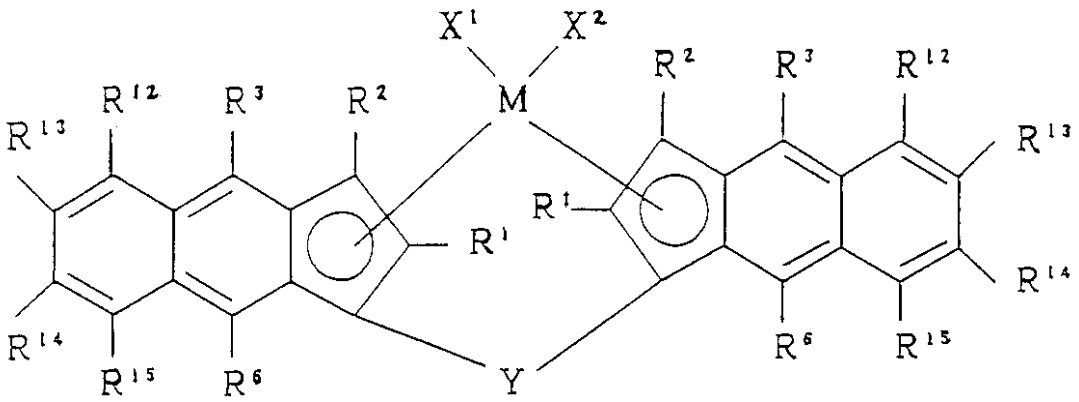
【００８５】
以下に上記式［Ｂ］で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。
【００８６】
【化６】



R^1	R^2	R^5	R^6	R^8	R^9	R^{10}	R^{11}	Y	X^1	X^2	M
H	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	メチルフェニルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジフェニルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジ(p-トリル)シリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジ(p-クロロフェニル)シリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	エチレン	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルゲルミル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルスズ	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Br	Br	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	OSO_2CH_3	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	SO_2CH_3	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Ti
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Hf
エチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
n-プロピル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
フェニル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	H	H	H	H	H	H	ジフェニルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	メチル	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	Cl	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	メチル	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	エチル	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	フェニル	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	メチル	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	メチル	メチル	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	CH_2 *1	メチル	H	H	H	CH_2 *1	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	フェニル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr

*1:R^5とR^{11}とは、互いに結合して５員環を形成している。

【００８７】
【化７】

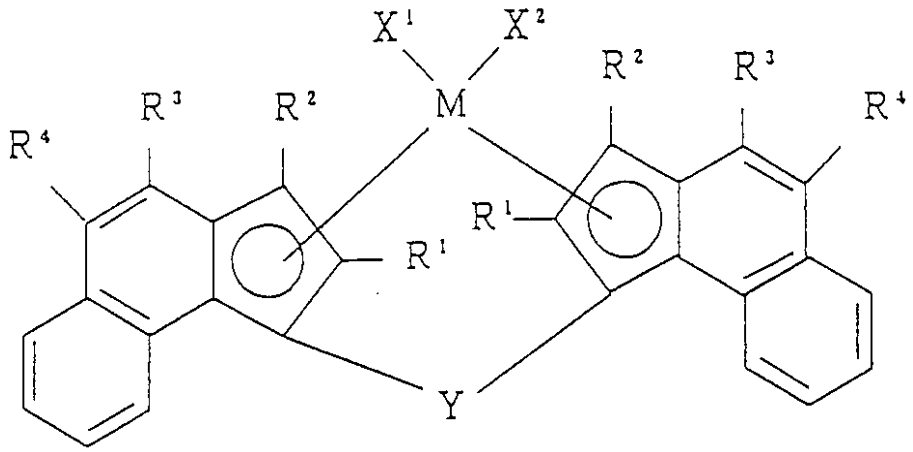


R^1	R^2	R^3	R^4	R^{12}	R^{13}	R^{14}	R^{15}	Y	X^1	X^2	M
H	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジフェニルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	メチル	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	メチル	メチル	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	CH_2 *2	CH_2 *2	CH_2 *2	H	H	CH_2 *2	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	メチル	メチル	メチル	H	H	メチル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr

*2：R^3とR^{12}、およびR^8とR^{15}とは、互いに結合して5員環を形成している。

【００８８】

【化８】



R^1	R^2	R^3	R^4	Y	X^1	X^2	M
H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
H	メチル	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
H	メチル	H	メチル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
H	メチル	メチル	メチル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	H	メチル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	メチル	メチル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr

【００８９】

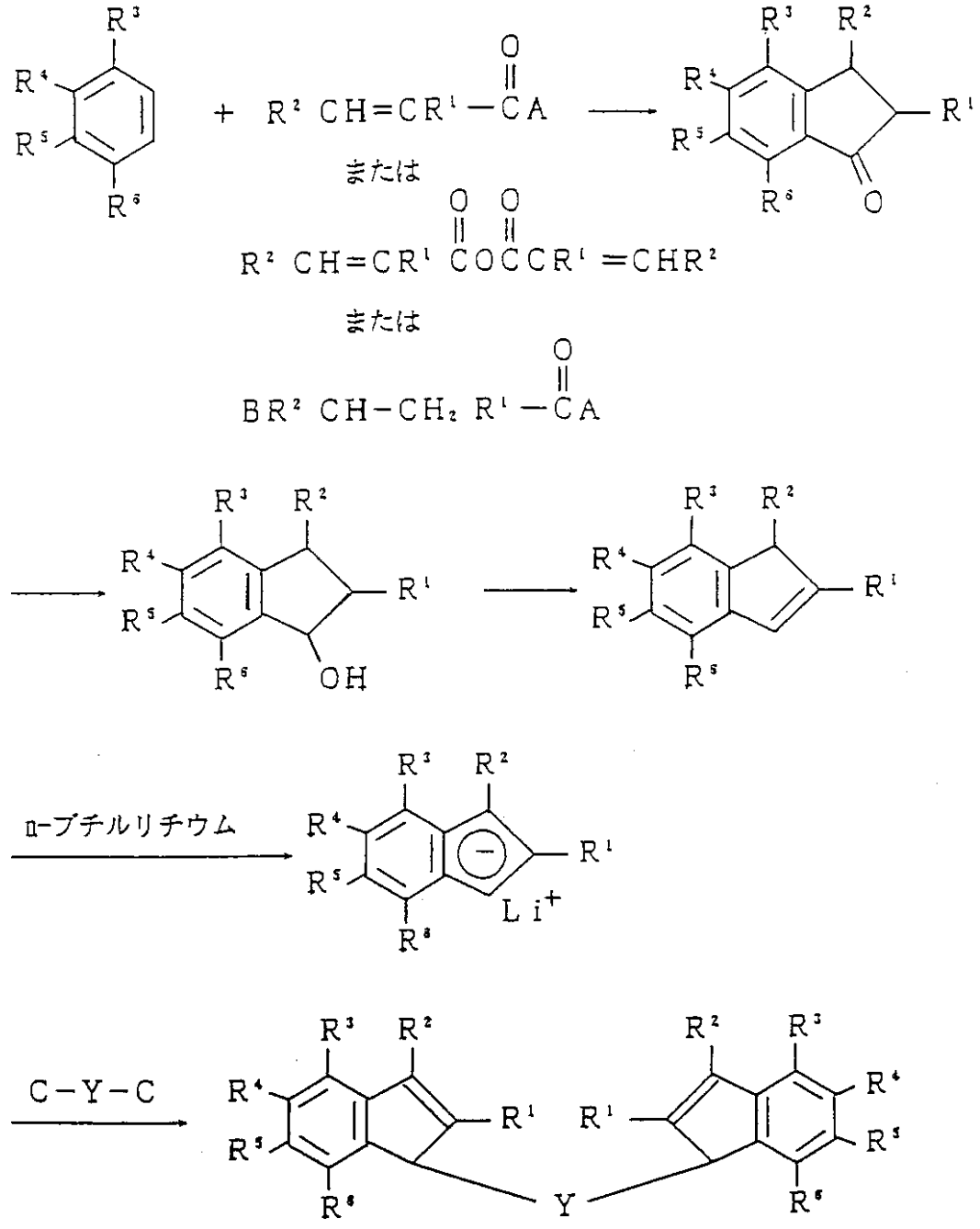
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。
前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、Ｒ型またはＳ型を用いることもできる。

【００９０】

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

【００９１】

【化９】

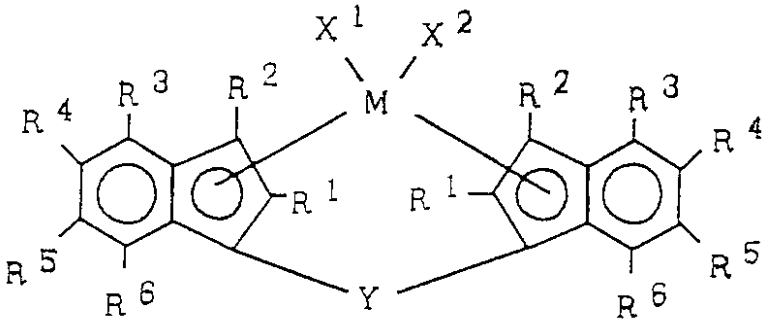


（ただし、Ａ、Ｂ、Ｃはハロゲン原子である）

【００９２】

本発明で用いられるこの遷移金属化合物は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平４－２６８３０７号公報に記載されている方法により合成することができる。

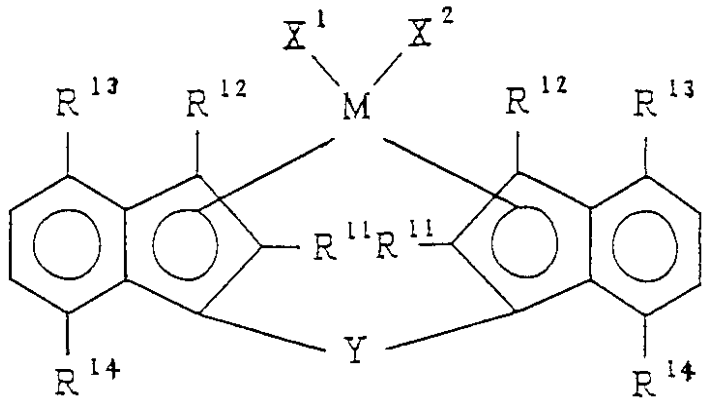
【００９３】
本発明においては、また下記式［Ｃ］で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）を用いることもできる。
【００９４】
【化１０】



•••••［Ｃ］

【００９５】
式［Ｃ］中、Ｍ、R^1 、R^2 、R^3 、R^4 、R^5 およびR^6 としては、前記式［Ｂ］の場合と同様なものが挙げられる。
R^3 、R^4 、R^5 およびR^6 のうち、R^3 を含む２個の基が、アルキル基であることが好ましく、R^3 とR^5 、またはR^3 とR^6 がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、２級または３級アルキル基であることが好ましい。また、このアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、R^1 、R^2 で例示した置換基が挙げられる。
【００９６】
R^3 、R^4 、R^5 およびR^6 で示される基のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。
炭素原子数１～２０の炭化水素基としては、鎖状アルキル基および環状アルキル基；アリールアルキル基などが挙げられ、２重結合、３重結合を含んでいてもよい。
【００９７】
またR^3 、R^4 、R^5 およびR^6 から選ばれる２種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。
ハロゲン原子として、具体的には、前記R^1 およびR^2 と同様の基が例示できる。
【００９８】
X^1 、X^2 、ＹおよびR^7 としては、前記式［Ｂ］の場合と同様のものが挙げられる。
上記式［Ｃ］で示されるメタロセン化合物（遷移金属化合物）としては、たとえば
rac-ジメチルシリレン- ビス（4,7-ジメチル-1- インデニル）ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン- ビス（2-メチル-4- フェニルエチル-7- メチル-1- インデニル）ジルコニウムジクロリド、
rac-ジ(i- プロピル）シリレン- ビス（2-メチル-4-i- プロピル-7- メチル-1- インデニル）ジルコニウムジクロリド、
rac-ジ(シクロヘキシル）シリレン- ビス（2-メチル-4-i- プロピル-7- メチル-1- インデニル）ジルコニウムジクロリド、
rac-メチルフェニルシリレン- ビス（2-メチル-4-i- プロピル-7- メチル-1- インデニル）ジルコニウムジクロリド
などが挙げられる。このようなメタロセン化合物の他の具体例は、本願出願人に係る特願平７－１６４３６２号出願明細書に記載されている。

【００９９】
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。
上記遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、Ｒ型またはＳ型を用いることもできる。
【０１００】
このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば前記と同様の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。
また上記の式［Ｃ］で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平４－２６８３０７号公報に記載の方法により合成することができる。
【０１０１】
本発明においては、上記のようなメタロセン化合物のうち、特に下記の一般式［III］ または［IV］で示される化合物が好ましく用いられる。一般式［III］ で示されるメタロセン化合物は、上記式［Ｃ］で示される化合物の一部であり、また、一般式［IV］で示されるメタロセン化合物は、上記式［Ｂ］で示される化合物の一部である。
【０１０２】
【化１１】



... [III]

【０１０３】
式中、Ｍは、周期律表第IVＢ族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。
R^{11}およびR^{12}
R^{11}およびR^{12}は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、
炭素原子数１～２０の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。
【０１０４】
これらの炭化水素基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などの有機シリル基で置換されていてもよい。
【０１０５】
酸素含有基としては、ヒドロオキシ基、アルコキシ基、アリロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。
イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素をイオウに置換した置換基、スルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられる。
【０１０６】
窒素含有基としては、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルアリー

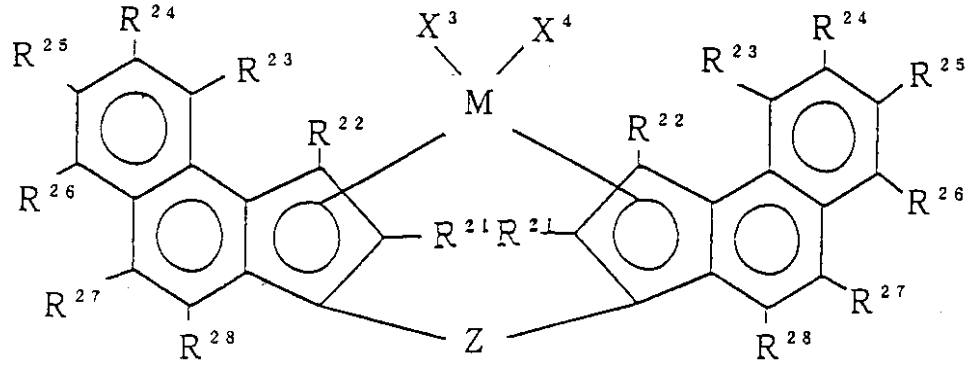
ルアミノ基などが挙げられる。
リン含有基としては、具体的には、ジメチルフォスフィノ基、ジフェニルフォスフィノ基などが挙げられる。
【０１０７】
R^{11}は、これらのうちでも炭化水素基であることが好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基の炭素原子数１～３の炭化水素基であることが好ましい。またR^{12}は、水素原子、炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子、あるいはメチル基、エチル基、プロピル基の炭素原子数１～３の炭化水素基であることが好ましい。
【０１０８】
R^{13}およびR^{14}
R^{13}およびR^{14}は、上記に例示したような炭素原子数１～２０のアルキル基である。
【０１０９】
R^{13}は、２級または３級アルキル基であることが好ましい。
R^{14}は、２重結合、３重結合を含んでいてもよい。
X^1 およびX^2
X^1 およびX^2 は、水素原子、ハロゲン原子、上記に例示したような炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基であることが好ましい。
【０１１０】
Y
Yは、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基、炭素原子数１～２０の２価のハロゲン化炭化水素基、２価のケイ素含有基、２価のゲルマニウム含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－NR^{15}－、－Ｐ（R^{15}）－、－Ｐ（Ｏ）（R^{15}）－、－ＢR^{15}－または－ＡｌR^{15}－［ただし、R^{15}は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基］である。
【０１１１】
炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基としては、アルキレン基、アリールアルキレン基などが挙げられる。
ハロゲン化炭化水素基としては、上記炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基が挙げられる。
【０１１２】
２価のケイ素含有基としては、アルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基、アルキルジシリル基、アルキルアリールジシリル基、アリールジシリル基などが挙げられる。
【０１１３】
２価のゲルマニウム含有基としては、上記２価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。
R^{15}は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基である。
【０１１４】
これらのうち、Yは、２価のケイ素含有基、２価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、２価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基であることが特に好ましい。
【０１１５】
上記一般式［III］で表わされるメタロセン化合物としては、たとえば
rac-ジメチルシリレン- ビス（2,7-ジメチル-4-i- プロピル-1- インデニル）ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン- ビス（2,7-ジメチル-4-sec- ブチル-1- インデニル）ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン- ビス（2,7-ジメチル-4- フェニルジクロルメチル-1-

インデニル）ジルコニウムジクロリド、
rac-ジ（i-プロピル）シリレン- ビス（2,7-ジメチル-4-i- プロピル-1- インデニル）ジルコニウムジクロリド、
rac-ジ（シクロヘキシル）シリレン- ビス（2,7-ジメチル-4-i- プロピル-1-
インデニル）ジルコニウムジクロリド、
rac-メチルフェニルシリレン- ビス（2,7-ジメチル-4-i- プロピル-1- インデニル）ジルコニウムジクロリド、
rac-ジフェニルシリレン- ビス（2,7-ジメチル-4-t- ブチル-1- インデニル）ジルコニウムジクロリド
などが挙げられる。このようなメタロセン化合物の他の具体例は、本願出願人に係る特願平７－１６４３６２号出願明細書に記載されている。

【０１１６】
このようなメタロセン化合物は、４位にi-プロピル基、sec-ブチル基、tert- ブチル基などの分岐アルキル基を有する化合物が特に好ましい。
本発明では、通常、前記遷移金属化合物のラセミ体がオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、Ｒ型またはＳ型を用いることもできる。

【０１１７】
上記のような遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平４－２６８３０７号公報に記載されている方法により合成することができる。本発明で好ましく用いられる下記式［IV］で示される化合物は、ＥＰ－５４９９００号およびカナダ－２０８４０１７号の明細書に記載されている。

【０１１８】
【化１２】



･･･［IV］

【０１１９】
式中、Ｍは、周期律表第IVＢ族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。
R^{21}は、互いに同じでも異なっていてもよく、
水素原子、
ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子または塩素原子、
ハロゲン化されていてもよい炭素原子数１～１０、好ましくは１～４のアルキル基、
炭素原子数６～１０、好ましくは６～８のアリール基、
－NR_2、－ＳＲ、－ＯＳｉR_3、－ＳｉR_3 または－PR_2 基（ただし、Ｒはハロゲン原子、好ましくは塩素原子、炭素原子数１～１０、好ましくは１～３のアルキル基または炭素原子数６～１０、好ましくは６～８のアリール基）である。

【０１２０】
R^{22}～R^{28}は、同一でも異なっていてもよく、R^{21}と同様の原子または基であり、これらR^{22}～R^{28}のうち隣接する少なくとも２個の基は、それらの結合する原子とともに、芳香

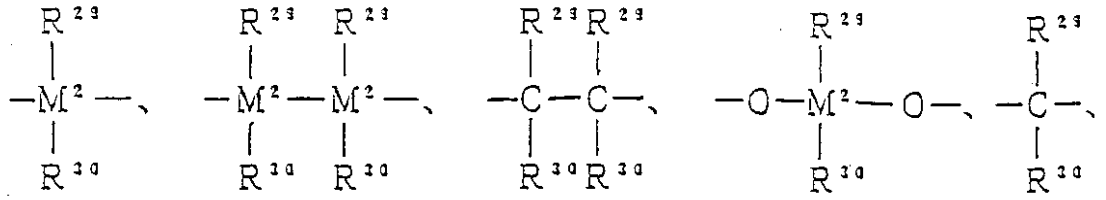
族環または脂肪族環を形成していてもよい。

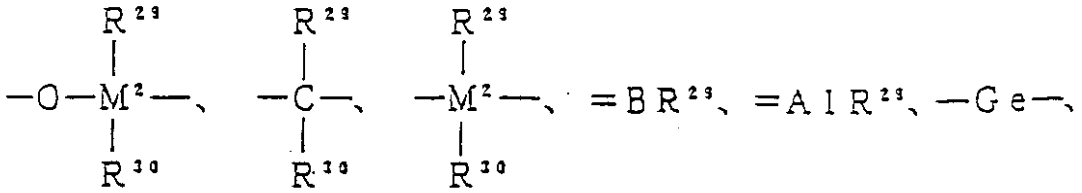
【０１２１】

X^3 およびX^4 は、互いに同じでも異なっていてもよく、
水素原子、ハロゲン原子、ＯＨ基、
炭素原子数１～１０、好ましくは１～３のアルキル基、
炭素原子数１～１０、好ましくは１～３のアルコキシ基、
炭素原子数６～１０、好ましくは６～８のアリール基、
炭素原子数６～１０、好ましくは６～８のアリールオキシ基、
炭素原子数２～１０、好ましくは２～４のアルケニル基、
炭素原子数７～４０、好ましくは７～１０のアリールアルキル基、
炭素原子数７～４０、好ましくは７～１２のアルキルアリール基、
炭素原子数８～４０、好ましくは８～１２のアリールアルケニル基である。

【０１２２】

【化１３】





【０１２３】

－Ｓｎ－、－Ｏ－、－Ｓ－、＝ＳＯ、$=SO_2$、$=NR^{29}$、＝ＣＯ、$=PR^{29}$ または＝Ｐ（Ｏ）R^{29}である。

ただし、R^{29}およびR^{30}は、互いに同一でも異なっていてもよく、
水素原子、ハロゲン原子、
炭素原子数１～１０、好ましくは１～４のアルキル基、特に好ましくはメチル基、
炭素原子数１～１０のフルオロアルキル基、好ましくはCF_3 基、
炭素原子数６～１０、好ましくは６～８のアリール基、
炭素原子数６～１０のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、
炭素原子数１～１０、好ましくは１～４のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基、
炭素原子数２～１０、好ましくは２～４のアルケニル基、
炭素原子数７～４０、好ましくは７～１０のアリールアルキル基、
炭素原子数８～４０、好ましくは８～１２のアリールアルケニル基、
炭素原子数７～４０、好ましくは７～１２のアリールアルキル基である。

【０１２４】

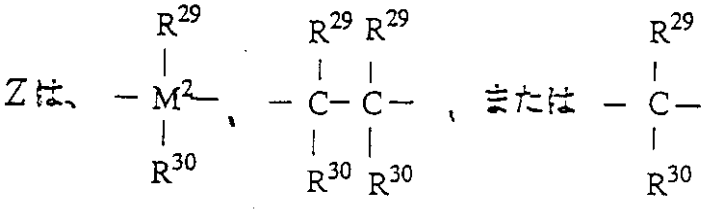
またR^{29}とR^{30}とは、それぞれ、それらの結合する原子とともに環を形成してもよい。
M^2 は、珪素、ゲルマニウムまたはスズである。

【０１２５】

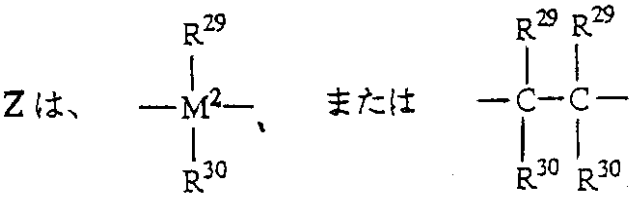
上述のアルキル基は、直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基であり、ハロゲン（ハロゲン化）はフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、特に好ましくはフッ素原子または塩素原子である。

【０１２６】

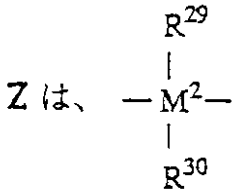
このような式［IV］で示される化合物のうちでも、
Mは、ジルコニウムまたはハフニウムであり、
R^{21}は、互いに同じであり、炭素原子数１～４のアルキル基であり、
R^{22}～R^{28}は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数１～４のアルキル基であり、
X^3 およびX^4 は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数１～３のアルキル基またはハロゲン原子であり、
【０１２７】
【化１４】



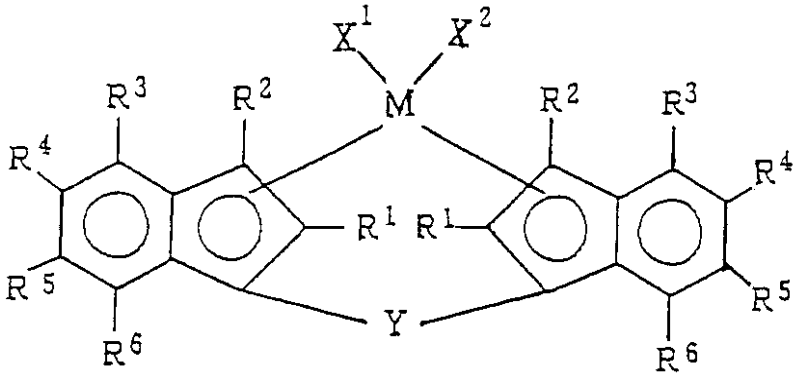
【０１２８】
（M^2 はケイ素であり、R^{29}およびR^{30}は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数１～４のアルキル基または炭素原子数６～１０のアリール基である。）
である化合物が好ましく、
置換基R^{22}およびR^{28}は、水素原子であり、R^{23}～R^{27}は、炭素原子数１～４のアルキル基または水素原子である化合物がより好ましい。
【０１２９】
さらには、Mは、ジルコニウムであり、
R^{21}は、互いに同一で炭素原子数１～４のアルキル基であり、
R^{22}およびR^{28}は、水素原子であり、
R^{23}～R^{27}は、同一でも異なっていてもよく、炭素原子数１～４のアルキル基または水素原子であり、
X^3 およびX^4 は、いずれも塩素原子であり、
【０１３０】
【化１５】



【０１３１】
（M^2 は、ケイ素であり、R^{29}およびR^{30}は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数１～４のアルキル基または炭素原子数６～１０のアリール基である。）
である化合物が好ましく、特に、
Mは、ジルコニウムであり、
R^{21}は、メチル基であり、
R^{22}～R^{28}は、水素原子であり、
X^3 およびX^4 は、塩素原子であり、
【０１３２】
【化１６】

Zは、

【０１３３】
（M^2 は、ケイ素であり、R^{29}およびR^{30}は、互いに同一でも異なっていてもよく、メチル基またはフェニル基である）である化合物が好ましい。
このような式［IV］で示されるメタロセン化合物としては、たとえば
rac-ジメチルシリレン- ビス｛1-（2-メチル-4,5- ベンゾインデニル）｝ジルコニウムジクロリド、
rac-メチルフェニルシリレン- ビス｛1-（2-メチル-4,5- アセナフトシクロペンタジエニル）｝ジルコニウムジクロリド
などが挙げられる。このようなメタロセン化合物の他の具体例は、本願出願人に係る特願平７－１６４３６２号出願明細書に記載されている。
【０１３４】
また、上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。
本発明では、通常式［III］ または［IV］で示されるメタロセン化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、Ｒ型またはＳ型を用いることもできる。
【０１３５】
上記のようなメタロセン化合物は、２種以上組合わせて用いることもできる。次に、本発明で好ましく用いられる長鎖分岐型のエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ２）の調製に際して用いられるメタロセン化合物［Ａ］としては、下記の一般式［Ｖ］で示される化合物が挙げられる。
【０１３６】
【化１７】



･･･［Ｖ］

【０１３７】
式中、Ｍは、周期律表第IVＢ族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。
置換基R^1
R^1 は、炭素原子数１～６の炭化水素基であり、アルキル基、アルケニル基などが挙げられる。
【０１３８】
これらのうち、インデニル基に結合した炭素が１級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数１～４のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。
【０１３９】

置換基R^2、R^4、R^5、R^6

R^2、R^4、R^5、R^6は、それぞれ同一または相異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子またはR^1と同様の炭素原子数１～６の炭化水素基である。

【０１４０】

ここでハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。

置換基R^3

R^3は、炭素原子数６～１６のアリール基である。このアリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、有機シリル基で置換されていてもよい。

【０１４１】

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基が好ましい。

また、このアリール基の置換基である炭素原子数１～２０の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基などが挙げられる。

【０１４２】

また、有機シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる。

X^1およびX^2

X^1およびX^2は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。具体的には、前記と同様のハロゲン原子および炭化水素基が挙げられる。

【０１４３】

また、酸素含有基としては、ヒドロオキシ基、アルコキシ基、アリロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素をイオウに置換した置換基、スルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられる。

【０１４４】

これらのうち、X^1およびX^2は、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基であることが好ましい。

Y

Yは、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基、炭素原子数１～２０の２価のハロゲン化炭化水素基、２価のケイ素含有基、２価のゲルマニウム含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－NR^7－、－Ｐ（R^7）－、－Ｐ（Ｏ）（R^7）－、－BR^7－または－ＡｌR^7－（ただし、R^7は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基）である。

【０１４５】

炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基としては、アルキレン基、アリールアルキレン基などが挙げられる。

ハロゲン化炭化水素基としては、上記炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基をハロゲン化した基が挙げられる。

【０１４６】

２価のケイ素含有基としては、アルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基、アルキルジシリル基、アルキルアリールジシリル基、アリールジシリル基などが挙げられる。

【０１４７】

２価のゲルマニウム含有基としては、上記２価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。

R^7は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基である。

【０１４８】

これらのうち、Yは、２価のケイ素含有基、２価のゲルマニウム含有基であることが好ま

しく、２価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基であることが特に好ましい。

【０１４９】

上記一般式［Ｖ］で表わされるメタロセン化合物としては、たとえば

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

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

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

rac-ジシクロヘキシルシリレン- ビス（2-メチル-4- フェニル-1- インデニル）ジルコニウムジクロリド、

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

などが挙げられる。このようなメタロセン化合物の他の具体例は、本願出願人に係る特願平７－１６４３６２号出願明細書に記載されている。

【０１５０】

また、上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウム、ハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。

本発明では、通常、上記メタロセン化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、Ｒ型またはＳ型を用いることもできる。

【０１５１】

本発明では、上記のようなメタロセン化合物を２種以上組合わせて用いることができる。

このようなメタロセン化合物は、Journal of Organometallic Chem.288(1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762 号明細書に準じて製造することができる。

【０１５２】

また、上記一般式［Ｖ］で示されるメタロセン化合物のほかに、下記一般式［VI］で示されるメタロセン化合物が挙げられる。

L^aMX_2 ・・・［VI］

（Ｍは、周期率表第IV族またはランタニド系列の金属であり、

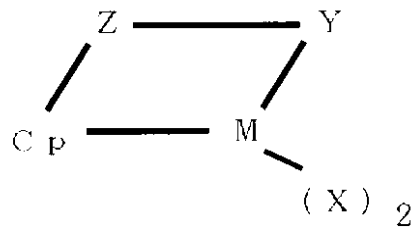
L^a は、非局在化π結合基の誘導体であり、金属Ｍ活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、

Ｘは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または２０以下の炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。）

このような式［VI］で示される化合物のうちでも、具体的に、下記式［VII］ で示される化合物が好ましい。

【０１５３】

【化１８】



・・・［VII］

【０１５４】

Ｍは、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Ｘは、上記と同様である。

Ｃｐは、Ｍにπ結合しており、かつ置換基Ｚを有する置換シクロペンタジエニル基または

その誘導体である。
【０１５５】
Ｚは、酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第IVA族の元素であり、
Ｙは、窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、
ＺとＹとで縮合環を形成してもよい。
【０１５６】
このような式［VII］で表わされる化合物としては、たとえば
（ジメチル（t-ブチルアミド）（テトラメチル-η^5- シクロペンタジエニル）シラン）チタンジクロリド、
（（t-ブチルアミド）（テトラメチル-η^5- シクロペンタジエニル）-1,2- エタンジイル）ジベンジルチタン、
（（フェニルホスフィド）（テトラメチル-η^5- シクロペンタジエニル）メチレン）ジフェニルチタン、
（ジメチル（フェニルホスフィド）－（テトラメチル-η^5- シクロペンタジエニル）シラン）ジベンジルチタン、
（2-η^5-（テトラメチル- シクロペンタジエニル）-1- メチル- エタノレート(2-)）ジメチルチタン
などが挙げられる。このようなメタロセン化合物の他の具体例は、本願出願人に係る特願平７－１６４３６２号出願明細書に記載されている。
【０１５７】
本発明では、上記のような式［VI］で表わされるメタロセン化合物は、２種以上組合わせて用いることもできる。
上記説明においては、メタロセン化合物としてチタン化合物について例示したが、チタンを、ジルコニウムまたはハフニウムに置換えた化合物を例示することもできる。
【０１５８】
これらの化合物は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。
長鎖分岐型のエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Ａ２）の調製に際し、上述したメタロセン化合物の中でも、上記一般式［Ｖ］で示されるメタロセン化合物が好ましく用いられる。
【０１５９】
有機アルミニウムオキシ化合物［Ｂ］
本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物［Ｂ］は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平２－７８６８７号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。
【０１６０】
メタロセン化合物［Ａ］と反応してイオン対を形成する化合物［Ｃ］
本発明で用いられるメタロセン化合物［Ａ］と反応してイオン対を形成する化合物［Ｃ］としては、特表平１－５０１９５０号公報、特表平１－５０２０３６号公報、特開平３－１７９００５号公報、特開平３－１７９００６号公報、特開平３－２０７７０３号公報、特開平３－２０７７０４号公報、ＵＳ－５４７７１８号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。
【０１６１】
ルイス酸としては、Ｍｇ含有ルイス酸、Ａｌ含有ルイス酸、Ｂ含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうちＢ含有ルイス酸が好ましい。
ホウ素原子を含有するルイス酸としては、具体的には、下記一般式で表わされる化合物を例示することができる。
【０１６２】
$BR^1\ R^2\ R^3$
（式中、R^1 R^2 およびR^3 は、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。）

上記一般式で表わされる化合物としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロンが特に好ましい。

【０１６３】

本発明で用いられるイオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。

本発明においては、有機ホウ素化合物アニオンを有するイオン性化合物が好ましい。

【０１６４】

なお、上記のようなメタロセン化合物［Ａ］と反応してイオン対を形成する化合物［Ｃ］については、本願出願人に係る特願平７－１６４３６２号出願明細書に詳細に記載されている。

【０１６５】

有機アルミニウム化合物［Ｄ］

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物［Ｄ］は、たとえば下記一般式　(a) で示すことができる。

【０１６６】

$R^5_nAlX_{3-n}$　　・・・(a)

（式中、R^5 は炭素原子数１～１２の炭化水素基であり、Ｘはハロゲン原子または水素原子であり、ｎは１～３である。）

上記式(a) において、R^5 は炭素原子数１～１２の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基である。

【０１６７】

本発明では、有機アルミニウム化合物は、２種以上組合わせて用いることもできる。

なお、本発明で用いられる有機アルミニウム化合物［Ｄ］については、本願出願人に係る特願平７－１６４３６２号出願明細書に詳細に記載されている。

【０１６８】

本発明で用いられる特定のメタロセン系触媒は、上記のようなメタロセン化合物［Ａ］を含んでおり、たとえば上記したようにメタロセン化合物［Ａ］と、有機アルミニウムオキシ化合物［Ｂ］とから形成することができる。また、メタロセン化合物［Ａ］と、メタロセン化合物［Ａ］と反応してイオン対を形成する化合物［Ｃ］とから形成されてもよく、さらにメタロセン化合物［Ａ］とともに、有機アルミニウムオキシ化合物［Ｂ］とメタロセン化合物［Ａ］とが反応してイオン対を形成する化合物［Ｃ］とを併用することもできる。また、これらの態様において、さらに有機アルミニウム化合物［Ｄ］を併用することが特に好ましい。

【０１６９】

本発明では、上記メタロセン化合物［Ａ］は、重合容積１リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約０．０００００５～０．１ミリモル、好ましくは約０．０００１～０．０５ミリモルの量で用いられる。

【０１７０】

また有機アルミニウムオキシ化合物［Ｂ］は、遷移金属原子１モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約１～１０，０００モル、好ましくは１０～５，０００モルとなるような量で用いることができる。

【０１７１】

メタロセン化合物［Ａ］と反応してイオン対を形成する化合物［Ｃ］は、遷移金属原子１モルに対して、ボロン原子が、通常、約０．５～２０モル、好ましくは１～１０モルとなるような量で用いられる。

【０１７２】

さらに有機アルミニウム化合物［Ｄ］は、有機アルミニウムオキシ化合物［Ｂ］中のアルミニウム原子またはイオン対を形成する化合物［Ｃ］中のボロン原子１モルに対して、通常、約０～１，０００モル、好ましくは約０～５００モルとなるような量で必要に応じて用いられる。

【０１７３】
上記のようなメタロセン系触媒を用いて、エチレンと、炭素原子数３～１４のα- オレフィンと、非共役ポリエンとを共重合させると、優れた重合活性でエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを得ることができる。
【０１７４】
なお、バナジウム系触媒などの第ＶＢ族遷移金属化合物系触媒を用いて、エチレンと、炭素原子数３～１４のα- オレフィンと、非共役ポリエンとを共重合させても十分な重合活性で共重合体ゴムを得ることができない。
【０１７５】
また、第ＶＢ族遷移金属化合物系触媒を用いて、たとえばＥＰＤＭなどを製造する際には、非共役ポリエンの種類もＥＮＢなどのノルボルネン環含有ポリエン類に限定される場合が多い。
【０１７６】
一方、本発明のようにメタロセン系触媒を用いると、非共役ポリエンは、ノルボルネン環含有ポリエン類に限定されることがなく、前述したような各種ポリエン、たとえば7-メチル-1,6- オクタジエン等のメチルオクタジエン（ＭＯＤ）などの鎖状非共役ポリエン類も共重合させることができる。
【０１７７】
本発明では、エチレンと、炭素原子数３～１４のα- オレフィンと、非共役ポリエンとを共重合させる際に、メタロセン系触媒を構成する上記メタロセン化合物［Ａ］、有機アルミニウムオキシ化合物［Ｂ］、イオン対を形成する化合物［Ｃ］、さらには有機アルミニウム化合物［Ｄ］をそれぞれ別々に重合反応器に供給してもよいし、また予めメタロセン化合物［Ａ］を含有するメタロセン系触媒を調製してから共重合反応に供してもよい。
【０１７８】
またメタロセン系触媒を調製する際には、触媒成分と反応不活性な炭化水素溶媒を用いることができ、不活性炭化水素溶媒としては、具体的には、
プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を用いることができる。これらの炭化水素溶媒は、単独で、あるいは組合わせて用いることができる。
【０１７９】
上記メタロセン化合物［Ａ］、有機アルミニウムオキシ化合物［Ｂ］、イオン対を形成する化合物［Ｃ］および有機アルミニウム化合物［Ｄ］は、通常－１００～２００℃、好ましくは－７０～１００℃で混合接触させることができる。
【０１８０】
本発明では、エチレンと、炭素原子数３～１４のα- オレフィンと、非共役ポリエンとの共重合は、通常４０～２００℃、好ましくは５０～１５０℃、特に好ましくは６０～１２０℃で、大気圧～１００kg／cm^2 、好ましくは大気圧～５０kg／cm^2 、特に好ましくは大気圧～３０kg／cm^2 の条件下で行なうことができる。
【０１８１】
この共重合反応は、種々の重合方法で実施することができるが、溶液重合により行なうことが好ましい。この際重合溶媒としては、上記のような炭化水素溶媒を用いることができる。
【０１８２】
共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができるが、連続式で行なうことが好ましい。さらに重合を反応条件を変えて２段以上に分けて行なうこともできる。
【０１８３】
また、本発明で用いられるエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、

上述したような方法により得られるが、この共重合体ゴムの分子量は、重合温度などの重合条件を変更することにより調節することができ、また水素（分子量調節剤）の使用量を制御することにより調節することもできる。

【０１８４】

ワイパーブレードゴム成形体

本発明に係るワイパーブレードゴム成形体は、上記のようなエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムの加硫物から構成されるが、加硫反応に際して使用される助剤、たとえば金属活性化剤、オキシメチレン構造を持つ化合物、スコーチ防止剤を含有していてもよい。

【０１８５】

また、本発明に係るワイパーブレードゴム成形体に、ゴム用補強剤、充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤などの添加剤を含有させると、ワイパーブレードゴム成形体としての性質がさらに向上する。したがって、本発明においては、上記のような添加剤を用いることが好ましい。

【０１８６】

ワイパーブレードゴム成形体の製造方法

本発明に係るワイパーブレードゴム成形体は、たとえば以下のような方法で製造することが好ましい。

【０１８７】

すなわち、上記のようなエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムに加硫剤を加えて加硫を行なうことにより、本発明に係るワイパーブレードゴム成形体を得ることができる。

【０１８８】

加硫は、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムに加硫剤を加えて行なうが、加硫剤の添加は成形する前に行なうのがよい。

また、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムの加硫方法としては、硫黄加硫、有機過酸化物加硫が有効である。

【０１８９】

硫黄加硫の際に使用されるイオウ系化合物としては、具体的には、イオウ、塩化イオウ、二塩化イオウ、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどが挙げられる。なかでもイオウが好ましく用いられる。

【０１９０】

イオウ系化合物は、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００重量部に対して、０．１～１０重量部、好ましくは０．５～５重量部の量で用いられる。

【０１９１】

また加硫剤としてイオウ系化合物を使用するときは、加硫促進剤を併用することが好ましい。加硫促進剤としては、具体的には、

N-シクロヘキシル-2- ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2- ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2- ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系化合物；

2-メルカプトベンゾチアゾール、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等のチアゾール系化合物；

ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレート等のグアニジン化合物；

アセトアルデヒド- アニリン反応物、ブチルアルデヒド- アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニア等のアルデヒドアミンまたはアルデヒド- アンモニア系化合物；

2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物；

チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリア等のチオユリア系化合物；
テトラメチルチウラムモノスルフィド、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、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系化合物；
ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-ｎ-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系化合物；
ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のザンテート系化合物；
亜鉛華などの化合物を挙げることができる。

【０１９２】

これらの加硫促進剤は、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００重量部に対して、０．１～２０重量部、好ましくは０．２～１０重量部の量で用いられる。

【０１９３】

有機過酸化物加硫の際に用いられる有機過酸化物としては、通常ゴムの過酸化物加硫に使用される化合物であればよい。たとえば、ジクミルパーオキサイド、ジ-t- ブチルパーオキサイド、ジ-t- ブチルパーオキシ-3,3,5- トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルヒドロパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5- ジ（t-ブチルパーオキシン）ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5- ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5- モノ（t-ブチルパーオキシ）- ヘキサン、α，α’- ビス（t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル）ベンゼンなどが挙げられる。なかでも、ジクミルパーオキサイド、ジ-t- ブチルパーオキサイド、ジ-t- ブチルパーオキシ-3,3,5- トリメチルシクロヘキサンが好ましく用いられる。これらの有機過酸化物は、１種または２種以上で使用され、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００ｇに対して、０．０００３～０．０５モル、好ましくは０．００１～０．０３モルの割合で使用されるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【０１９４】

加硫剤として有機過酸化物を使用するときは、加硫助剤を併用することが好ましい。加硫助剤としては、具体的には、硫黄；ｐ- キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのメタクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物；その他マレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。このような加硫助剤は、使用する有機過酸化物１モルに対して、０．５～２モル、好ましくは約等モルの量で用いられる。

【０１９５】

また、本発明に係るワイパーブレードゴム成形体の製造の際には、さらに金属活性化剤、オキシメチレン構造を持つ化合物、スコーチ防止剤などの加硫助剤を併用するのが好ましい。

【０１９６】

金属活性化剤としては、具体的には、酸化マグネシウム、亜鉛華、炭酸亜鉛、高級脂肪酸亜鉛、鉛丹、リサージ、酸化カルシウムなどが挙げられる。これらの金属活性化剤は、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００重量部に対して、３～１５重量部、好ましくは５～１０重量部の量で用いられる。

【０１９７】

また、多様なゴム加工工程に対処するためには、オキシメチレン構造を持つ化合物およびスコーチ防止剤を添加することが望ましい。
本発明で用いられるオキシメチレン構造を持つ化合物としては、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポ

リプロピレングリコールなどが挙げられる。これらのオキシメチレン構造を持つ化合物は、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００重量部に対して、０．１～１０重量部、好ましくは１～５重量部の量で用いられる。

【０１９８】

スコーチ防止剤としては、公知のスコーチ防止剤を用いることができ、具体的には、無水マレイン酸、サリチル酸などを挙げることができる。これらのスコーチ防止剤は、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００重量部に対して、０．２～５重量部、好ましくは０．３～３重量部の量で用いられる。

【０１９９】

本発明に係るワイパーブレードゴム成形体は、ゴム用補強剤、充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤などの添加剤を含有させると、ワイパーブレードゴム成形体としての性質がさらに向上する。これらの添加剤は、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムに加硫前または加硫後適宜混合すればよい。

【０２００】

ゴム用補強剤としては、具体的には、ＳＲＦ、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦ、ＦＴ、ＭＴなどの各種カーボンブラック、微粉ケイ酸、およびガラス短繊維、綿短繊維、ポリエステル短繊維、ナイロン短繊維、アラミド短繊維等の各種短繊維などが挙げられる。

【０２０１】

充填剤としては、具体的には、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカなどが挙げられる。

これらのゴム補強剤および充填剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、配合量は、通常エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００重量部に対して、最大３００重量部、好ましくは最大２００重量部である。

【０２０２】

軟化剤としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；

コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；

ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；

トール油；

サブ；

蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；

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、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；

石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質；

ジオクチルフタレート、ジオクチルアジテート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤などを挙げることができる。これらの軟化剤の配合量は、加硫物の用途により適宜選択できるが、その配合量は、通常エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００重量部に対して、最大１５０重量部、好ましくは最大１００重量部である。

【０２０３】

また、老化防止剤としては、通常ゴムに用いられる老化防止剤を、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００重量部に対して、０．１～５重量部、好ましくは０．５～３重量部の量で使用すればよい。

【０２０４】

加工助剤としては、通常ゴムに使用される加工助剤を、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００重量部に対して、１０重量部以下、好ましくは１～５重量部の量で使用すればよい。

【０２０５】

また、本発明においては、ワイパーブレードゴム成形体用組成物中に、本発明の目的を損

なわない範囲で、天然ゴム、ＳＢＲ、ＩＲ、ＢＲなどのジエン系ゴム、ＥＰＤＭなどの他種のゴムを配合することもできる。

【０２０６】

本発明に係るワイパーブレードゴム成形体は、たとえば、次のような方法でゴム配合物を調製して成形することによって得られる。

すなわち、バンバリーミキサーのようなミキサー類によりエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム、補強剤、充填剤、軟化剤などの必要な添加剤を、８０～１７０℃の温度で約３～１０分間混練した後、オープンロールのようなロール類を使用して、加硫剤、必要に応じて加硫促進剤または加硫助剤を追加混合し、ロール温度４０～８０℃で５～３０分間混練した後、分出しし、リボン状またはシート状の配合ゴムを調製する。

【０２０７】

あるいは、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムおよび上記の添加剤を約８０～１００℃に加熱された押出機に直接供給し、滞留時間を約０．５～５分間とることにより、ペレット状のゴム配合物を調製することもできる。

【０２０８】

次いで、上記のようにして調製された配合ゴムを、一般にプレス成形機、トランスファー成形機、射出成形機などを用いて、成形と加硫を行ないワイパーブレードゴム成形体を成形する。

【０２０９】

なお、上記のようなゴム配合物単独でワイパーブレードゴム成形体を製造する方法の他に、従来使用されていた材料と貼り合わせることによる複合化によって長寿命なワイパーブレードゴム成形体を得ることもできる。また、ワイパーブレードゴム成形体を製造する場合、たとえば、ワイパーブレードゴム成形体の表面を塩素化、臭素化、フッソ化したり、ポリエチレン等の樹脂で被覆したり、あるいはワイパーブレードゴム成形体の表面に短繊維を植毛するなどの処理を施して、摩耗係数を低減させてさらに高性能な製品にすることもできる。

【０２１０】

【発明の効果】

本発明に係るワイパーブレード用ゴム組成物は、エチレンと、炭素原子数３～１４のα- オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体であり、かつ、エチレンから導かれる単位と炭素原子数３～１４のα- オレフィンから導かれる単位とのモル比、ヨウ素価および極限粘度［η］が特定の範囲にあるエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを含有しているので、耐環境老化性（耐熱老化性、耐候性、耐オゾン性）に優れるとともに、耐動的疲労性（耐屈曲疲労性）に優れ、寿命が長いワイパーブレードゴム成形体を提供することができる。

【０２１１】

また、本発明に係るワイパーブレードゴム成形体は、上記のような本発明に係るワイパーブレード用ゴム組成物の加硫物であるので、耐環境老化性（耐熱老化性、耐候性、耐オゾン性）に優れるとともに、耐動的疲労性（耐屈曲疲労性）に優れ、寿命が長いという効果がある。

【０２１２】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【０２１３】

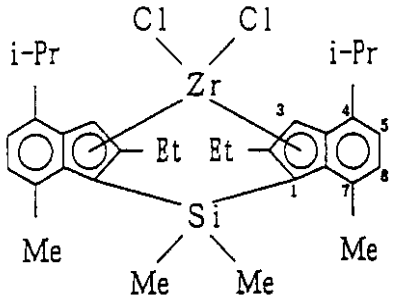
【参考例１】

ジルコニウム化合物とメチルアルモキサンとの予備接触、触媒溶液の調製

【０２１４】

【化１９】

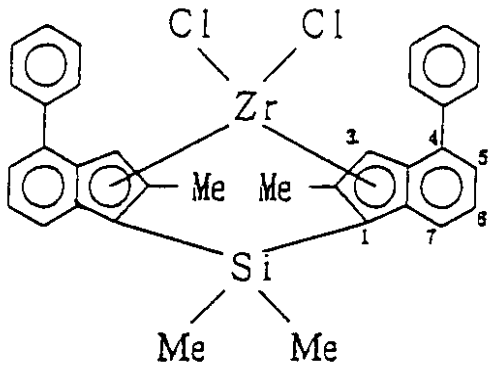
ジルコニウム化合物



rac-ジメチルシリレン-ビス｛1-（2-エチル-4-イソプロピル-7-メチル-インデニル）｝ジルコニウムジクロリド

【０２１５】
所定量の上記式で表わされるジルコニウム化合物と、メチルアルモキサンのトルエン溶液（アルミニウム原子に換算して１．２ミルグラム原子／ｍｌ）とを、暗所において室温下、３０分間攪拌することにより混合して、ジルコニウム化合物とメチルアルモキサンとが溶解されたトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液のＺｒ濃度は０．００４ミリモル／ｍｌであり、メチルアルモキサン濃度はアルミニウム原子に換算して１．２ミリグラム原子／ｍｌである。
【０２１６】
次いで、このトルエン溶液に、トルエンに対して５倍の溶液のヘキサンを攪拌下に添加して、下記のようなＺｒ濃度およびメチルアルモキサン濃度の触媒溶液を調製して、これを重合反応用触媒として用いた。
【０２１７】
Ｚｒ濃度：０．０００６７ミリモル／ｍｌ
（＝０．６７ミリモル／リットル）
メチルアルモキサン濃度（Ａｌ原子に換算して）：
０．２０ミリモル／ｍｌ（＝２００ミリモル／リットル）
重　　合
攪拌翼を備えた１５リットル容量のステンレス製重合器を用いて、連続的にエチレンと、1-ブテンと、5-エチリデン-2- ノルボルネン（以下ＥＮＢともいう）との共重合を、上記の重合反応用触媒の存在下に行なった。
【０２１８】
すなわち、まず重合器上部から重合器内に、脱水精製したヘキサンを毎時３．１８５リットル、上記の触媒溶液を毎時０．０１５リットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（濃度１７ミリモル／リットル）を毎時０．３リットル、ＥＮＢのヘキサン溶液（濃度０．０２リットル／リットル）を毎時１．５リットルそれぞれ連続的に供給した。
【０２１９】
また、重合器上部から重合器内に、エチレンを毎時１５０リットル、1-ブテンを毎時１５０リットル、それぞれ連続的に供給した。この共重合反応は、５０℃で、かつ平均滞留時間が１時間（すなわち重合スケール５リットル）となるように行なった。
【０２２０】
次いで、重合器下部から抜き出した重合溶液にメタノールを少量添加して、重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて共重合体を溶媒から分離した後、１００℃、減圧（１００mmHg）の条件下に、２４時間乾燥した。
【０２２１】
上記のようにして、エチレン・1-ブテン・ＥＮＢ共重合体ゴム［共重合体（１）］が毎時９０ｇの量で得られた。
得られた共重合体（１）は、エチレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位とのモル比（エチレン／1-ブテン）が６２／３８であり、ＥＮＢに基づくヨウ素価が１３であった。

【０２２２】
また、この共重合体（１）は、１３５℃デカリン中で測定した極限粘度［η］が２．３ｄｌ／ｇであり、Ｂ値が１．１であり、ｇη* 値が０．９７であった。
結果を第１表に示す。
【０２２３】
【参考例２】
参考例１において、重合条件を変えて共重合反応を行なった以外は、参考例１と同様にしてエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム［共重合体（２）］を製造した。
【０２２４】
この共重合体（２）の、エチレンから導かれる単位とα- オレフィンから導かれる単位とのモル比、ヨウ素価、極限粘度［η］、Ｂ値、およびｇη* 値を第１表に示す。
【０２２５】
【参考例３】
参考例１において、ジルコニウム化合物として下記化合物を用い、重合条件を変えて共重合反応を行なった以外は、参考例１と同様にして、エチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム［共重合体（３）］を製造した。
【０２２６】
【化２０】



【０２２７】
この共重合体（３）の、エチレンから導かれる単位とα- オレフィンから導かれる単位とのモル比、ヨウ素価、極限粘度［η］、Ｂ値、およびｇη* 値を第１表に示す。
【０２２８】
【表１】

第１表

	参考例１	参考例２	参考例３
	共重合体（１）	共重合体（２）	共重合体（３）
α- オレフィン	1-ﾌﾞﾃﾝ	1-ｵｸﾃﾝ	1-ﾌﾞﾃﾝ
ｴﾁﾚﾝ／α-ｵﾚﾌｨﾝ（モル比）	62/38	65/35	67/33
非共役ポリエン	ＥＮＢ	ＥＮＢ	ＥＮＢ
ヨウ素価	13	12	12
極限粘度［η］ [dl/g]	2.4	2.8	2.5
Ｂ値	1.1	1.0	1.1
ｇη* 値	0.97	0.98	0.68

（註）ＥＮＢ： 5-エチリデン-2- ノルボルネン

【０２２９】
【実施例１】
参考例１にて製造されたエチレン・1-オクテン・5-エチリデン-2- ノルボルネン共重合体ゴム（共重合体（１））を第２表に従い配合し、未加硫の配合ゴムを得た。
【０２３０】
すなわち、上記の共重合体（１）、亜鉛華、ステアリン酸、ＦＥＦカーボンブラックおよびプロセスオイルを、１．７リットル容量のバンバリーミキサー［（株）神戸製鋼所製］で５分間混練した後、室温下で１日放置した。このようにして得られた混練物にオープンロールで加硫剤および加硫助剤を加えて混練し配合ゴムを分出しし、厚さ約２ｍｍの配合ゴムシートを得た。この際のロール表面温度は、前ロールが５０℃、後ロールが５０℃であった。
【０２３１】
【表２】

第２表

成　　分	配合量　［重量部］
共重合体（１）	１００
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
ＦＥＦカーボンブラック ［商品名　旭＃５０、旭カーボン（株）製］	８０
パラフィン系オイル ［商品名　ＰＷ－９０、出光興産（株）製］	２０
ジクミルパーオキシド	6．8
トリアリルイソシアネート	2．0

【０２３２】
この配合ゴムを１６０℃に加熱されたプレスにより３０分間加熱し加硫シートを作製し、下記の試験を行なった。試験項目は以下の通りである。
（試験項目）
引張試験、硬さ試験、老化試験、耐オゾン試験、屈曲試験、耐候性試験
（試験方法）
引張試験、硬さ試験、老化試験、耐オゾン性試験および屈曲試験は、それぞれＪＩＳ Ｋ６３０１に従って行なった。
【０２３３】
引張試験では、引張強度（ＴＢ）、伸び（ＥＢ）、引き裂き強度（ＴＲ）を測定し、硬さ試験では、ＪＩＳ Ａ 硬度（ＨＳ）を測定した。
老化試験は、１００℃で７０時間空気加熱老化試験を行ない、老化前の物性に対する保持率、すなわち引張強度保持率ＡＲ（ＴＢ）、伸び保持率ＡＲ（ＥＢ）を求めた。
【０２３４】
耐オゾン性試験は、オゾン試験槽内で行ない（オゾン濃度：５０ｐｐｈｍ、伸長率：２０％、温度：４０℃、時間：２００時間、静的試験）、クラック発生までの時間を測定した。
【０２３５】
屈曲試験は、デマッチャー試験機で亀裂成長に対する抵抗性を調べた。すなわち、亀裂が１５ｍｍになるまでの屈曲回数を測定した。また、１２０℃で７０時間空気加熱老化した試験片についても同様に屈曲試験を行なった。
【０２３６】
耐候性試験は、ＪＩＳ Ｂ ７７５３に準拠し、サンシャインウエザロメーター１０００時間暴露後の引張強度保持率ＡＲ（ＴＢ）、伸び保持率ＡＲ（ＥＢ）を求めた。
【０２３７】

結果を第４表に示す。
【０２３８】
【実施例２、参考実施例】
実施例１において、共重合体（１）の代わりに、参考例２の共重合体（２）、参考例３の共重合体（３）を用いた以外は、実施例１と同様に行なった。
【０２３９】
結果を第４表に示す。
【０２４０】
【比較例１】
実施例１において、共重合体（１）の代わりに、天然ゴム（ＲＳＳ＃３）およびクロロプレンゴム（商品名　ネオプレン^{TM}　ＷＲＴ、デュポン社製）を用い、第３表に示す配合に変更した以外は、実施例１と同様に行なった。
【０２４１】
結果を第４表に示す。
【０２４２】
【表３】

第３表

成　　分	配合量　［重量部］
天然ゴム	６０
クロロプレンゴム	４０
亜鉛華	５
ステアリン酸	１
ＦＥＦカーボンブラック ［商品名　旭＃５０、旭カーボン（株）製］	１００
パラフィン系オイル ［商品名　ＰＷ－９０、出光興産（株）製］	２０
ジクミルパーオキシド	６．８
トリメチロールプロパントリメタクリレート	１．０
メルカプトベンズイミダゾール	１．０
2,2,4-トリメチル-1,2- ジヒドロキノリン重合物	０．５

【０２４３】
【表４】

第４表

	実施例１	実施例２	参考実施例	比較例１
共重合体	共重合体（１）	共重合体（２）	共重合体（３）	天然ゴム ｸﾛﾛﾌﾟﾚﾝ
加硫ゴム成形体の物性				
引張特性				
TB [kg/cm²]	１３５	１２０	１３０	１６０
EB [%]	３１０	３２０	３２０	５００
TR [kg/cm]	３８	３５	３９	４２
HS (JIS A)	５６	５３	５７	６０
耐熱老化性				
AR（TB） [%]	９７	９８	９６	１１０
AR（EB） [%]	９５	９４	９３	８５
耐候性				
AR（TB） [%]	９４	９６	９３	４５
AR（EB） [%]	８９	９０	８８	５０
外観変化の有無	なし	なし	なし	あり
耐オゾン性				
クラック発生時間 [hr]	＞1000	＞1000	＞1000	60
屈曲試験				
亀裂成長までの回数				
老化前の試験	4×10^4	$>10^5$	5×10^4	$>10^5$
老化後の試験	1×10^4	$>10^5$	2×10^4	$<10^3$

【０２４４】

【実施例３】

実施例１と同様にして得た配合ゴムをワイパーブレードの形状に押出成形して、圧力６．５ｋｇ／ｃｍ^2 のスチーム中で３０分加硫し、ワイパーブレードゴム成形体を得た。

【０２４５】

得られたワイパーブレードゴム成形体について、摩擦特性および耐オゾン性を下記方法にて評価した。

結果を第５表に示す。

［試験方法］

（１）摩擦特性

ａ）摩擦係数

平板ガラス板を用いて次の条件で拭き耐久性試験を行ない、ドライ時の摩擦係数を測定した。

【０２４６】

ワイパーブレードゴム長さ：１００ｍｍ

アーム荷重　　：１５５ｇ
ストローク長さ　　：１５０ｍｍ
速度　　：４５往復（毎分）
散水サイクル　　：１分間散水４分間止水
ｂ）耐候性試験後の摩擦係数
サンシャインウエザロメーター１０００時間暴露後の試験片について、上記ａ）の方法と同じ方法で測定した。
【０２４７】
【実施例４】
実施例１と同様にして得た配合ゴムを用いて、二層押出成形にて比較例２のワイパーブレード用配合ゴムの表面を被覆したワイパーブレードを作製し、圧力６．５ｋｇ／ｃｍ^{2}のスチーム中で３０分加硫し、ワイパーブレードゴム成形体を得た。
【０２４８】
得られたワイパーブレードゴム成形体について、実施例３と同様にして評価した。結果を第５表に示す。
【０２４９】
【比較例２】
実施例４において、比較例１のワイパーブレード用配合ゴムを用いて、二層押出成形にて実施例１と同様にして得た配合ゴムの表面を被覆したワイパーブレードを作製した以外は、実施例４と同様に行なった。
【０２５０】
結果を第５表に示す。
【０２５１】
【表５】

第５表

		実施例３	実施例４	比較例２
摩擦係数				
ａ）耐候性試験前				
ブレード往復回数	0	0.77	0.85	1.05
	53	0.80	0.87	1.70
ｂ）耐候性試験後				
ブレード往復回数	0	0.78	0.85	1.23
	53	0.82	0.89	2.15

フロントページの続き

(72)発明者 筒 井 俊 之
山口県玖珂郡和木町和木六丁目１番２号 三井石油化学工業株式会社内

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開平０７－０３３９２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１２２１４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２００８５４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08F210/18
C08L 23/08