

(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
2010 年 6 月 10 日(10.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/064574 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 210/18 (2006.01) C08J 9/04 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) C08L 23/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069963
- (22) 国際出願日: 2009 年 11 月 26 日(26.11.2009)
- (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 2008-306736 2008 年 12 月 1 日(01.12.2008) JP
特願 2009-079015 2009 年 3 月 27 日(27.03.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)
[JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 江端 洋樹(EBATA, Hiroki) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 竹原 明宣(TAKEHARA, Akinori) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 有野 恭巨(ARINO, Mitsunao) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 国実 正雄(KUNIZANE, Masao) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 菊地 義治(KIKUCHI, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 梶原 孝之(KAJIHARA, Takayuki)

[JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: COPOLYMER, RUBBER COMPOSITIONS, CROSSLINKED RUBBER, CROSSLINKED FOAM, AND USES OF SAME

(54) 発明の名称: 共重合体、ゴム組成物、架橋ゴム、架橋発泡体およびそれらの用途

(57) Abstract: Provided are a rubber composition having sufficient foamability; uses of same; and a copolymer to be contained in the rubber composition. Also provided are a rubber composition from which a crosslinked foam exhibiting a low specific gravity and excellent shape retention can be produced even when the amount of a non-conjugated polyene used is reduced; and a crosslinked rubber and a crosslinked foam which are produced from this rubber composition. The copolymer (A) is a copolymer synthesized using a metallocene catalyst, said copolymer comprising units derived from ethylene [A], an α -olefin [B], a non-conjugated polyene [C-1] having, in one molecule, one carbon-carbon double (C=C) bond which is polymerizable by means of a metallocene catalyst, and a non-conjugated polyene [C-2] having, in one molecule, two C=C bonds that are polymerizable by means of a metallocene catalyst. The copolymer satisfies the requirements: (1) the content of the units derived from the component [B] is 10 to 50 molar%; (2) the total content of the units derived from the component [C-1] and those derived from the component [C-2] is 1.0 to 6.0 molar %; (3) the molar ratio of the units derived from the component [C-1] to the units derived from the component [C-2] is 75/25 to 99.5/0.5; (4) the [ML(1+4) 100°C] value is 10 to 200; and (5) 50 > activation energy of flow (kJ/mol) > 35.

(57) 要約: 本発明は充分な発泡性を有するゴム組成物及びその用途並びに該ゴム組成物に含まれる共重合体、並びに非共役ポリエンの使用量を低減しても低比重かつ形状保持性に優れた架橋発泡体が得られるゴム組成物並びに該ゴム組成物から得られる架橋ゴム及び架橋発泡体を提供する。本発明の共重合体(A)はエチレン[A]、 α -オレフィン[B]、メタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合(C=C)が1分子内に1個存在する非共役ポリエン[C-1]及びメタロセン触媒で重合可能なC=Cが1分子内に2個存在する非共役ポリエン[C-2]に由来する単位を含む、メタロセン触媒により合成される共重合体であり、(1)成分[B]由来の単位が10~50モル%(2)成分[C-1]由来の単位及び成分[C-2]由来の単位の合計が1.0~6.0モル%(3)成分[C-1]由来の単位と成分[C-2]由来の単位とのモル比が75/25~99.5/0.5(4)[ML(1+4)100°C]が10~200(5)50>流動の活性化エネルギー(kJ/mol)>35を満たす。

WO 2010/064574 A1

明 細 書

発明の名称：

共重合体、ゴム組成物、架橋ゴム、架橋発泡体およびそれらの用途

技術分野

[0001] 本発明は、共重合体、該共重合体を含むゴム組成物、架橋ゴム、架橋発泡体およびそれらの用途に関する。より詳しくは、低比重で形状保持性に優れた架橋ゴムおよび架橋発泡体を提供し得る共重合体、該共重合体を含むゴム組成物、該組成物から形成される架橋ゴムおよび架橋発泡体、並びにそれらの用途に関する。

背景技術

[0002] エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム（E P D M）は、その分子構造の主鎖に二重結合を有しないため、汎用の共役ジエンゴムと比べ、耐熱老化性、耐候性、耐オゾン性に優れ、自動車用部品、電線用材料、電気・電子部品、建築土木資材、工業材部品等の用途に広く用いられている。

[0003] E P D Mは、例えば、グラスランチャンネルやウェザーストリップスポンジなどの自動車外装材やラジエーターホース材料に使用されている。近年、製品の軽量化に対するニーズが高まり、発泡性に優れるE P D Mが望まれている。

[0004] E P D Mを含む組成物から得られる発泡体の調製には、加硫反応と発泡反応を制御することが求められる。また、発泡性向上のためには、発泡媒体の粘度と生成ガスの有効量（ガス保持性）を増大することが必要となる。その際、ガス保持性と形状安定性の向上の目的で、E P D Mの高分子量成分を増やすことや、E P D Mに分岐構造を導入することが有効とされている（例えば、非特許文献1、2参照）。しかしながら、十分な発泡性を有するE P D Mを含む組成物は、未だ提案されていない。

[0005] また、上記用途の材料として、軽量かつ柔軟でありながら、形状保持性に優れたスポンジゴムが望まれており、一種または二種以上のジエン成分を含

むEPDMおよびその組成物から得られる架橋発泡体が提案されている。例えば、特許文献1には、ジエン成分として5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）を使用した、形状保持性および混練加工性に優れ、かつ、圧縮永久歪みにも優れたエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムが開示されている。特許文献2には、非共役ジエンとしてENBおよびジシクロペンタジエンを使用したエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン系共重合体ゴムが開示され、該ゴムを使用した高発泡でかつ圧縮永久歪みに優れたスポンジが開示されている。特許文献1、2に記載されたEPDMを含む組成物は、押出加工性、加硫速度および加硫ゴムの機械的強度のバランスが、従来のEPDM含む組成物と比べて向上するものの、未だ十分なバランスを有するEPDMを含む組成物は得られていない。また、非特許文献1、2に記載されたEPDMを得るためには、高価なENBやVNB等の非共役ポリエンを多量に使用する必要があるため、製造コストの低減の観点から未だ改善の余地がある。

[0006] このような状況のもとに、低比重かつ形状保持性に優れ、かつ、製造コストの面でも優れた架橋発泡体を得ることができる組成物のさらなる提案が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-263842号公報

特許文献2：特開2006-225415号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：白田孝、「日本ゴム協会誌」、2003年、第76巻、p. 212

非特許文献2：亀田博、「日本ゴム協会誌」、1996年、第69巻、p. 365

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、十分な発泡性を有するゴム組成物およびその用途、ならびに該

ゴム組成物に含有される共重合体を提供することを目的とする。

[0010] また、本発明は、共重合体を得る際に用いる非共役ポリエンの使用量を低減しても、低比重で形状保持性に優れた架橋発泡体を得ることができるゴム組成物、ならびに該ゴム組成物から得られる架橋ゴムおよび架橋発泡体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは上記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の二種類のポリエンを用いた共重合体を含むゴム組成物は、十分な発泡性を有することや該ゴム組成物が、低比重で形状保持性に優れた架橋ゴムおよび架橋発泡体を提供し得ることを見だし、本発明を完成させた。

[0012] すなわち、本発明には以下の事項が含まれる。

[0013] 〔１〕エチレン〔Ａ〕、炭素原子数３～２０の α -オレフィン〔Ｂ〕、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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〔Ｃ－１〕、および炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が１分子内に２個存在する非共役ポリエン〔Ｃ－２〕に由来する構造単位を含む、メタロセン触媒を用いて合成される共重合体（Ａ）であって、

（１）炭素原子数３～２０の α -オレフィン〔Ｂ〕に由来する構造単位が、全構造単位１００モル％中、１０～５０モル％であり、

（２）炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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〔Ｃ－１〕に由来する構造単位のモル％および炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、１分子内に２個存在する非共役ポリエン〔Ｃ－２〕に由来する構造単位のモル％の合計が１．０～６．０モル％であり、

（３）炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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〔Ｃ－１〕に由来する構造単位のモル％と炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可

能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C-2〕に由来する構造単位のもル%との比〔C-1〕／〔C-2〕が75／25～99.5／0.5であり、

(4) 100℃で測定されるムーニー粘度〔ML (1+4) 100℃〕が10～200であり、

(5) 下記式(I)を満たすことを特徴とする共重合体(A)。

50>流動の活性化エネルギー(E_a)〔kJ/mol〕>35・・・(I)

〔2〕前記(4) 100℃で測定されるムーニー粘度〔ML (1+4) 100℃〕が10～90であることを特徴とする〔1〕に記載の共重合体(A)。

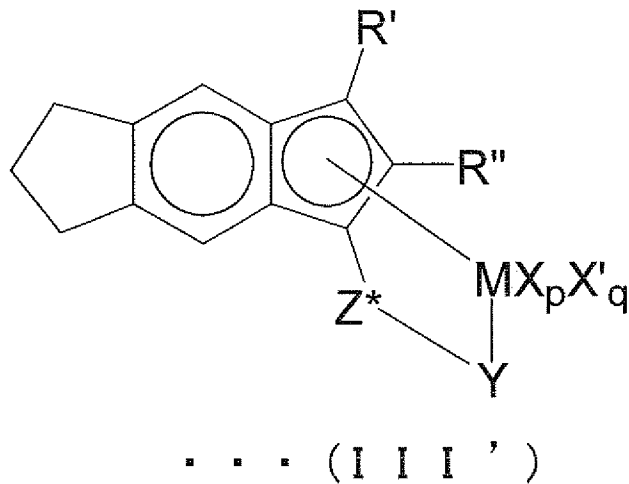
[0014] 〔3〕前記炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C-2〕に由来する構造単位の見かけのヨウ素価が0.1～3.0g/100gであることを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の共重合体(A)。

[0015] 〔4〕前記炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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〔C-1〕が5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)であり、前記炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C-2〕が5-ビニル-2-ノルボルネン(VNB)であることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の共重合体(A)。

[0016] 〔5〕下記式(III)で表される構造を有する触媒を用いて合成されることを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載の共重合体(A)。

[0017]

[化1]



[0018] 式 (I I I ') 中、R' は、水素原子、炭素数 1 ～ 20 のヒドロカルビル基であり、R'' は、炭素数 1 ～ 20 のヒドロカルビル基または水素原子であり、M はチタンであり、Y は、 $-NR^*$ であり、Z* は、 $-SiR^*_2-$ であり、前記 R* は、それぞれ独立に、水素原子または、炭素数 1 ～ 20 のヒドロカルビル基であり、p および q のうち一方は 0 であり、他方は 1 であり、p が 0 かつ q は 1 である場合には、M は +2 の酸化状態であり、X' は 1, 4-ジフェニルー 1, 3-ブタジエンまたは 1, 3-ペンタジエンであり、p が 1 かつ p が 0 である場合には、M は +3 の酸化状態であり、X は 2- (N, N-ジメチルアミノ) ベンジルである。

[0019] [6] [1] ～ [5] のいずれか一項に記載の共重合体 (A) を含むことを特徴とするゴム組成物。

[0020] [7] [1] ～ [5] のいずれか一項に記載の共重合体 (A) と、エチレン・炭素原子数 3 ～ 20 の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 (前記共重合体 (A) を除く) (B1)、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B2) およびエチレン・極性モノマー共重合体 (B3) の中から選ばれる 1 種以上のエチレン系重合体 (B) とを含有することを特徴とするゴム組成物。

[0021] [8] [1] ～ [5] のいずれか一項に記載の共重合体 (A) 100 重量部と発泡剤 1 ～ 70 重量部とを含むことを特徴とするゴム組成物。

[0022] [9] [6] ～ [8] のいずれか一項に記載のゴム組成物を架橋してなる

ことを特徴とする架橋ゴム。

[0023] [10][6]～[8]のいずれか一項に記載のゴム組成物を架橋発泡成形して得られる架橋発泡体。

[0024] [11][6]～[8]のいずれか一項に記載のゴム組成物を架橋発泡成形して得られる架橋発泡体であって、比重が0.02～0.3であることを特徴とする架橋発泡体。

[0025] [12][11]に記載の架橋発泡体からなることを特徴とする高発泡スポンジ材。

[0026] [13][11]に記載の架橋発泡体からなることを特徴とする断熱スポンジ。

[0027] [14][11]に記載の架橋発泡体からなることを特徴とするダムラバー。

発明の効果

[0028] 本発明の共重合体を含むゴム組成物は、十分な発泡性を有し、かつ混練加工性にも優れる。また、本発明の架橋発泡体は、発泡倍率が大きいため、比重が小さく、形状安定性にも優れるため、グラスランチャンネルやウェザーストリップスポンジなどの自動車外装材やラジエーターホース材料として好適に用いることができる。

[0029] 本発明によれば、二種類の特定の非共役ポリエンを組み合わせて用いることで、共重合体を得る際に用いる非共役ポリエンの使用量を低減させても発泡性に優れた架橋発泡体を提供することができる。

[0030] すなわち、ポリエンの使用量を低減させても、非共役ポリエン二種類のうちの1つとして、末端二重結合を有するジエンを用いることにより、長鎖分岐の多いエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を得られ、該エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を従来のEPDMにブレンドすることで、発泡時のガス抜けが抑制され、低比重かつ形状保持性に優れた架橋発泡体を得られる。

[0031] また、非共役ポリエンは高価であることから、その使用量を低減できると

いうことは、製造コストの面でも優れる。

- [0032] また、本発明によれば、従来スポンジに不向きだった、圧縮永久歪みの大きいEPDMに代えて、上記特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を少量用いることで、高性能のスポンジを得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0033] [図1] 図1は、実施例の形状安定性評価における、板状スポンジの形状例を示す。

[図2] 図2は、実施例の形状安定性評価における、山形（半円状）スポンジの形状例および、成型体上部の弧の半径（R）の概念図を示す。

発明を実施するための形態

- [0034] 本発明の共重合体（A）、ゴム組成物、架橋ゴム、架橋発泡体およびそれらの用途について具体的に説明する。

- [0035] [共重合体（A）]

本発明の共重合体（A）は、エチレン [A]、炭素原子数3～20の α -オレフィン [B]、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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 [C-1] および炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に2個存在する非共役ポリエン [C-2] に由来する構造単位を含む、メタロセン触媒を用いて合成される共重合体であって、（1）炭素原子数3～20の α -オレフィン [B] に由来する構造単位が、全構造単位100モル%中、10～50モル%であり、（2）炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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 [C-1] に由来する構造単位のモル%および炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に2個存在する非共役ポリエン [C-2] に由来する構造単位のモル%の合計が1.0～6.0モル%であり、（3）炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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 [C-1] に由来する構造単位のモル%

と炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C-2〕に由来する構造単位のモル%との比〔〔C-1〕/〔C-2〕〕が75/25~99.5/0.5であり、(4) 100℃で測定されるムーニー粘度〔ML (1+4) 100℃〕が10~200であり、(5) 下記式(I)を満たすことを特徴とする。

[0036] $50 > \text{流動の活性化エネルギー} (E_a) [kJ/mol] > 35$. . . (I)

なお、本明細書において、前記(1)~(5)をそれぞれ、要件(1)~(5)とも記す。

[0037] 本発明の共重合体(A)は、エチレン〔A〕、炭素原子数3~20の α -オレフィン〔B〕、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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〔C-1〕、および炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C-2〕を単量体とし、該原料に由来する構造単位を有する共重合体である。

[0038] なお、本明細書において、エチレン〔A〕を成分〔A〕、炭素原子数3~20の α -オレフィン〔B〕を成分〔B〕、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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〔C-1〕を成分〔C-1〕、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C-2〕を成分〔C-2〕とも記す。

[0039] <成分〔B〕>

前記炭素原子数3~20の α -オレフィン〔B〕としては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセン等が挙げられる。これらのうち、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の炭素原子数が3~8の α -オレフィンが好ましい。このような α -オレフィン

は、原料コストが比較的安価であり、かつ得られる共重合体（A）が優れた機械的性質を示すことから好適である。

[0040] なお、本発明の共重合体（A）は、少なくとも1種の炭素原子数3～20の α -オレフィン〔B〕に由来する構成単位を含んでおり、2種以上の炭素原子数3～20の α -オレフィン〔B〕に由来する構成単位を含んでいてもよい。

[0041] <成分〔C-1〕>

前記炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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〔C-1〕としては、両末端がビニル基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ）である鎖状ポリエンは含まれず、炭素・炭素二重結合のうち1個が、分子末端にビニル基として存在し、他の炭素・炭素二重結合（ $\text{C}=\text{C}$ ）が、分子鎖（主鎖または側鎖）中に内部オレフィンとして存在するもの、例えば、アルキリデン基などの内部オレフィンを有する環状オレフィンが挙げられる。これらの内部オレフィンはメタロセン触媒で重合しないか、ビニル基よりも重合性が劣る。成分〔C-1〕としては、下記のような脂肪族ポリエン、脂環族ポリエンなどが挙げられる。

[0042] 前記脂肪族ポリエンの具体例としては、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-ノナジエン、1,8-デカジエン、1,12-テトラデカジエン、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、3,3-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、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、7-メチル-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。本発明においては、これらの脂肪族ポリエンを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。好ましくは7-メチル-1,6-オクタジエンなどが用いられる。

[0043] 前記脂環族ポリエンとしては、炭素・炭素二重結合（不飽和結合）を1個有する脂環部分と、アルキリデン基などのメタロセン触媒で重合しないか重合性が劣る内部オレフィン結合（炭素・炭素二重結合）を有する鎖状部分とから構成されるポリエンが挙げられ、具体的には、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）、5-プロピリデン-2-ノルボルネンおよび5-ブチリデン-2-ノルボルネンなどが挙げられる。これらのうち、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）が好ましい。その他の脂環族ポリエンとしては、例えば、2-メチル-2,5-ノルボルナジエン、2-エチル-2,5-ノルボルナジエンなどが挙げられる。これらの脂環族ポリエンは1種または2種以上組み合わせて用いられる。

[0044] なお、本発明の共重合体（A）は、少なくとも1種の成分〔C-1〕に由来する構成単位を含んでおり、2種以上の成分〔C-1〕に由来する構成単位を含んでいてもよい。

[0045] <成分 [C-2]>

前記炭素・炭素二重結合のうち、メタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエン [C-2] の具体例としては、5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) および5-アリル-2-ノルボルネン等の5-アルケニル-2-ノルボルネン; 2,5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン (DCPD) およびテトラシクロ [4,4,0,1^{2,5},17¹⁰] デカ-3,8-ジエン等の脂環族ポリエン; 1,7-オクタジエンおよび1,9-デカジエン等の α , ω -ジエン等などが挙げられる。

[0046] これらの中でも、5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB)、ジシクロペンタジエン、2,5-ノルボルナジエン、1,7-オクタジエンおよび1,9-デカジエンが好ましく、5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) が特に好ましい。

[0047] なお、本発明の共重合体 (A) は、少なくとも1種の成分 [C-2] に由来する構成単位を含んでおり、2種以上の成分 [C-2] に由来する構成単位を含んでいてもよい。

[0048] 上記共重合体 (A) としては、エチレン・プロピレン・4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン (DMDT)・5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) 四元共重合体、エチレン・プロピレン・5-ブチリデン-2-ノルボルネン・5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) 四元共重合体およびエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB)・5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) 四元共重合体などが好ましく、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB)・5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) 四元共重合体がより好ましい。

[0049] [要件 (1)]

本発明の共重合体 (A) は、炭素原子数3~20の α -オレフィン [B] に由来する構造単位が、全構造単位100モル%中、10~50モル%であり、好ましくは25~45モル%である。

[0050] 成分 [B] に由来する構造単位 (モル%) が前記範囲にあると、本発明の共重合体 (A) を含むゴム組成物から得られる、架橋発泡体の柔軟性と低温

時の機械的特性との観点から好適である。

[0051] また、エチレン [A] に由来する構造単位は、全構造単位 100 モル%中、通常 44 ~ 89 モル%、好ましくは 50 ~ 74 モル%である。

[0052] 成分 [A] に由来する構造単位 (モル%) が前記範囲にあると、本発明の共重合体 (A) を含むゴム組成物から得られる、架橋発泡体の柔軟性と低温時の機械的特性との観点から好適である。

[0053] なお、前記モル比は、 ^{13}C -NMRにより求めることができる。

[0054] [要件 (2)]

本発明の共重合体 (A) は、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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 [C-1] に由来する構造単位のモル%および炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1 分子内に 2 個存在する非共役ポリエン [C-2] に由来する構造単位のモル%の合計が 1.0 ~ 6.0 モル%である。前記モル%の合計は、好ましくは 1.0 ~ 5.0 モル%である。

[0055] 前記モル%の合計が前記範囲内にあると、加硫反応速度の制御を比較的容易に行うことが可能であるため好ましい。

[0056] なお、前記モル%の合計は、 ^{13}C -NMRにより求まる ENB、VNB のモル量を合計することにより求めることができる。

[0057] [要件 (3)]

本発明の共重合体 (A) は、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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 [C-1] に由来する構造単位のモル%と炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1 分子内に 2 個存在する非共役ポリエン [C-2] に由来する構造単位のモル%との比 ($[\text{C}-1]/[\text{C}-2]$) が 75/25 ~ 99.5/0.5 である。前記成分 [C-1] に由来する構造単位のモル%と成分 [C-2] に由来する構造単位のモル%との比は、好ましくは 78/22 ~ 97/3 である。

- [0058] 前記成分〔C-1〕に由来する構造単位のリモル%と成分〔C-2〕に由来する構造単位のリモル%との比が前記範囲内にあると、加硫反応性と発泡反応時のガス保持性のバランス、架橋活性と発泡ガスの発生量とのバランスに優れるため好ましい。
- [0059] 従来、例えばスポンジなどの架橋発泡体を製造するには、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）などの非共役ポリエン〔C-1〕構造単位を10重量%程度含むEPDMを使用する必要があったが、本発明では、非共役ポリエン〔C-1〕に対し、5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）などの非共役ポリエン〔C-2〕を上記のリモル比で用いることによって、非共役ポリエン〔C-1〕構造単位を例えば5重量%程度しか含まないEPDMを使用しても高性能なスポンジを製造することができるようになった。ENBなどの非共役ポリエン〔C-1〕の使用量が少ないと、得られる架橋発泡体の耐熱老化性の向上および製造コストの低減に効果的である。
- [0060] なお、前記成分〔C-1〕に由来する構造単位のリモル%と成分〔C-2〕に由来する構造単位のリモル%との比は、¹³C-NMRにより求めることができる。
- [0061] 以下に、本発明の共重合体（A）であるエチレン、プロピレン、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）および5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）から得られる共重合体を一例として取り上げ、要件（1）～（3）を求める方法を具体的に示す。
- [0062] なお、エチレン、プロピレンおよびENB共重合体の¹³C-NMRによる構造（組成）解析は、G. J. Carman、R. A. HarringtonおよびC. E. Wilkes著、「Macromolecules」、1977年、第10巻、p. 536-544、Masahiro Kakugo、Yukio Naito、Kooji MizunumaおよびTatsuya Miyatake著、「Macromolecules」、1982年、第15巻、p. 1150-1152、ならびにG. Van der Velden著「Macromolecules」、1983年、第16巻、p. 85-89に基づき、VNB系共重合体の構造解析は、Harri LasarovおよびTuula T. Pakkanen著、「Macromol. Rapid Commun.」、1999年、第20巻、p. 356-360、ならびにHarri LasarovおよびTuula T.

Pakkanen著、「Macromol. Rapid Commun.」、2001年、第22巻、p. 434-438に基づいて行った。

[0063] 先ず、 ^{13}C -NMRにより、エチレン、プロピレン、ENBおよびVNBに由来するそれぞれのピークの積分値を求めた。

[0064] 1) エチレン ; [エチレン連鎖由来ピークの積分値] + [エチレン-プロピレン連鎖由来ピークの積分値] / 2

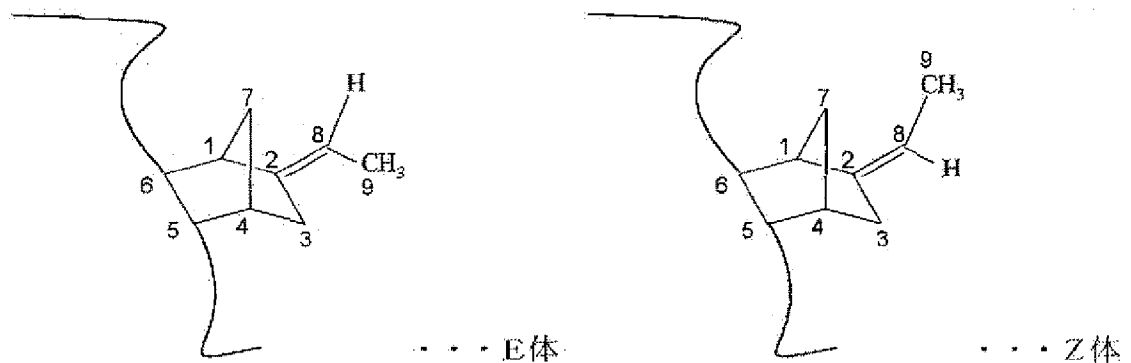
2) プロピレン ; [プロピレン連鎖由来ピークの積分値] + [エチレン-プロピレン連鎖由来ピークの積分値] / 2

3) ENB ; ENB-3位ピークの積分値

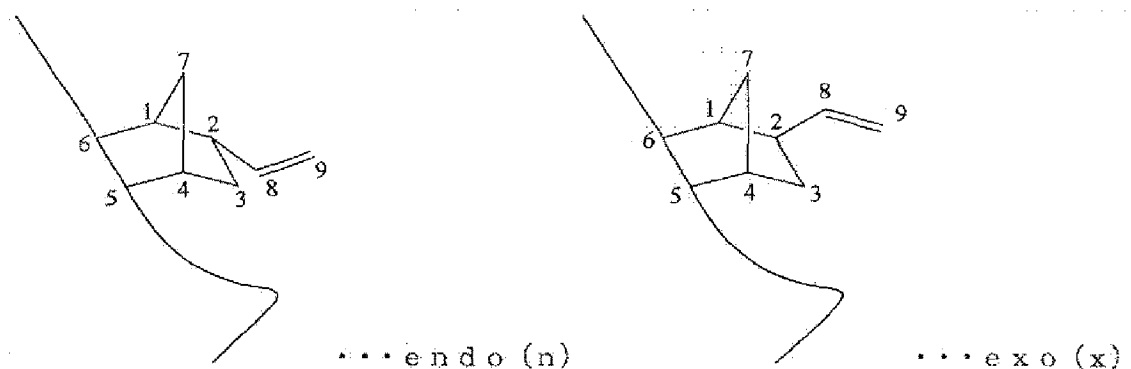
4) VNB ; VNB-7位ピークの積分値

本発明の共重合体 (A) におけるENBに由来する構造 (E体、Z体) の化学式および、VNBに由来する構造 (endo (n)、exo (x)) の化学式を以下に示す。

[0065] [化2]



[0066] [化3]



[0067] 得られた積分値の比より、ENBおよびVNBに由来する構造単位のモル

%を算出した。なお、重量%への変換はエチレンの分子量を28.05、プロピレンの分子量を42.08、ENBとVNBの分子量を120.2として行った。

[0068] [要件(4)]

本発明の共重合体(A)は、100℃で測定されるムーニー粘度[ML(1+4)100℃]の上限が200、好ましくは100、より好ましくは90、特に好ましくは80、もっとも好ましくは60であり、下限が10、好ましくは20である。さらに具体的にいえば、100℃で測定されるムーニー粘度[ML(1+4)100℃]は10~200、好ましくは10~90、より好ましくは10~80、もっとも好ましくは20~60である。この範囲にあると高発泡体を得られ、混練安定性に優れる。

[0069] ムーニー粘度が前記範囲内にあると、発泡媒体となるゴムコンパウンド粘度を比較的容易に低く設定でき、混練性に優れる配合設計が可能となり好ましい。

[0070] なお、前記ムーニー粘度は、ムーニー粘度計(島津製作所社製SMV202型)を用いて、JIS K 6300に準拠して測定することができる。

[0071] [要件(5)]

本発明の共重合体(A)は、下記式(I)を満たし、好ましくは下記式(I')を満たす。

[0072] $50 > \text{流動の活性化エネルギー}(E_a) [\text{kJ/mol}] > 35$ ・
 ・ ・ (I)

$45 > \text{流動の活性化エネルギー}(E_a) [\text{kJ/mol}] > 37$ ・
 ・ ・ (I')

共重合体(A)の流動の活性化エネルギー(E_a)が35以下の場合、高発泡な架橋成形体を得ることが難しく、また、50以上の共重合体(A)は、ゲル化してしまい、架橋ゴムおよび架橋発泡体を製造するのが実質的に難しくなる傾向にある。

[0073] 流動の活性化エネルギーについて以下に説明する。

[0074] 一般にポリマー溶融物の粘度は、流動学上の単純な液体の場合と同様に、温度上昇に伴い低下し、例えば、ガラス転移温度（ T_g ）よりも100℃高い温度では、粘度（ η_0 ）の温度依存性が、下記式（A）で表わされるアレニウス型の式に従うことが知られている。

[0075] 粘度（ η_0 ） $= A \exp(E_a / RT)$. . . (A)

R；気体定数、A；頻度因子、 E_a ；流動の活性化エネルギー、T；絶対温度

上記流動の活性化エネルギーは分子量および分子量分布に依存せず、分子構造によってのみ影響を受けることからポリマーの構造情報を表す有用な指標とされる。

[0076] チーグラ触媒を用いて製造されるオレフィン系ポリマーでは、分子構造の精密制御が困難であり、さまざまな構造情報を含んだ流動の活性化エネルギーが算出されていた。しかしながら、メタロセン触媒の発見および製造技術の進歩により、組成分布、分子量分布、短鎖分岐度および長鎖分岐度まで制御することが可能になり、現在までに高密度ポリエチレン（HDPE）の流動の活性化エネルギーは約27 kJ/mol、低密度ポリエチレン（LDPE）の流動の活性化エネルギーは約56 kJ/molであることが分かっている。

[0077] メタロセン触媒を用いて製造されるEPDMでは、共重合したジエン成分がEPDMの分子構造中に均一に分布していることが報告されている（参考文献3；B. A. HarringtonおよびM. G. Williams、「アメリカ化学会ゴム部会技術会議」、2003年10月、p. 14-17）。つまり、メタロセン触媒を用いることでEPDMの分子構造の精密制御が可能となり、それと同時に架橋活性の均一化も可能となり、流動の活性化エネルギーと、ゴム組成物、架橋ゴムおよび架橋発泡体の物性との関係を把握できるようになった。

[0078] なお、流動の活性化エネルギーの差異は長鎖分岐に起因すると考えられ、核磁気共鳴（NMR）法や光散乱法によって長鎖分岐の解析が行われているが、必ずしも正確な結果が得られない場合もあり、レオロジー特性に着目し

た研究が今もなお、盛んに行われている（参考文献 1；山口政之著、「成形加工」、2008年、第20巻、第7号、p. 400-404、参考文献 2；F. J. Stadler、C. GabrielおよびH. Munstedt著、「Macromolecular Chemistry and Physics」、2007年、第208巻、p. 2449-2454）。

[0079] 一般にエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム（EPDM）を含むゴム組成物を架橋発泡成形して架橋発泡体を調製するためには、ゴム組成物の性状とともに、架橋反応および発泡反応を制御することが重要である。

[0080] 例えば、ゴム組成物の粘度が低すぎると、発泡ガスの保持性が悪くなるため、低比重化できず、外観の悪化を引き起こすが、逆にゴム組成物の粘度が高すぎると、発泡されにくくなる。また、ゴム組成物の粘度に影響を及ぼす因子の一つとして、EPDMの架橋反応によるネットワーク形成が挙げられ、架橋反応の制御もまた重要になる。すなわち、ゴム組成物の粘度は、EPDMの架橋密度によっても影響を受けるため、架橋反応を制御することも重要である。本発明では、非共役ポリエン〔C-1〕に対し、共重合体（A）において、末端ビニル基が分岐構造を形成する非共役ポリエン〔C-2〕を上述したモル比で用いることにより、高性能なスポンジを得ることが可能になった。

[0081] 従来はゴム組成物の粘度を低くした条件下、発泡ガスの保持性を向上させるために、EPDMの分子量分布を広くなるように分子設計し、高分子量成分を導入することによってガス保持性を向上させる検討が行われてきた。また、ポリマー中に長鎖分岐を導入することでガス保持性が向上することはポリエチレンではよく知られているが、チーグラ触媒を用いた従来のEPDMでは、長鎖分岐の導入そのものが難しく、さらに上述したように、ジエン成分が重合体中に均一に分布していないため、架橋反応が偏在し、その結果十分な高発泡体を得ることが難しかった。

[0082] そこで本発明では、共重合体（A）の製造にメタロセン触媒を用いることにより、ジエン成分を重合体中に均一に導入し、架橋活性を制御するとともに、例えば、5-ビニルー2-ノルボルネン（VNB）などの末端二重結合

を有する非共役ポリエン〔C-2〕を共重合することで、長鎖分岐をより多く導入し、その構造的特性を流動の活性化エネルギーにより特定した。すなわち、流動の活性化エネルギーが前記式（I）を満たすようにするということは、本発明の共重合体（A）の分子構造内に長鎖分岐が多く含まれていることを意味し、流動の活性化エネルギーが該範囲を外れるのは長鎖分岐がない、あるいは長鎖分岐が少ないことを意味する。流動の活性化エネルギーが上記範囲にある共重合体を用いることにより、これまで困難であった高発泡の架橋発泡体が容易かつ安定的に調製できるようになった。また、本発明の共重合体（A）を含むゴム組成物は、混練性に優れ、架橋発泡体を調製する際の形状安定性に優れることを見出した。

[0083] 流動の活性化エネルギー（ E_a ）とは、温度—時間重ね合わせ原理に基づいて、 190°C での溶融複素粘度（単位； $\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{c}$ ）の周波数（単位； $\text{rad}/\text{s} \cdot \text{c}$ ）依存性を示すマスターカーブを作成する際のシフトファクター（ a_T ）からアレニウス型の方程式により計算される数値である。

[0084] 流動の活性化エネルギー（ E_a ）を求める方法を以下に示す。

[0085] 170°C および 210°C の2つの温度について、それぞれの温度（ T 、単位； $^{\circ}\text{C}$ ）における共重合体（A）の溶融複素粘度—周波数曲線を温度—時間重ね合わせ原理に基づいて 190°C での共重合体（A）の溶融複素粘度—周波数曲線に重ね合わせてシフトファクター（ a_T ）を求め、それぞれの温度（ T ）と該温度（ T ）でのシフトファクター（ a_T ）とから最小自乗法により $\ln(a_T)$ と $1/(T+273.16)$ との一次近似式（I）を算出する。次に、上記一次式（I）の傾き m と下記式（II）とから E_a を求める。

$$\ln(a_T) = m [1/(T+273.16)] + n \quad \dots (I)$$

$$E_a = 0.008314 \times m \quad \dots (II)$$

a_T ：シフトファクター

E_a ：流動の活性化エネルギー（単位； kJ/mol ）

T ：温度（単位； $^{\circ}\text{C}$ ）

n : Y軸切片

上記計算は、例えば、市販の計算ソフトウェア（ティ・エイ・インスツルメント・ジャパン社製；RSI Orchestrator VER. 6. 6. 3）を用いて行う。

[0086] なお、シフトファクター（ a_T ）は170℃および210℃のそれぞれの温度（ T ）における溶融複素粘度一周波数の曲線（両対数）を $\log(Y) = -\log(X)$ 軸方向に移動させて（ただし、Y軸を溶融複素粘度、X軸を周波数とする。）、190℃での溶融複素粘度一周波数曲線に重ね合わせた際の移動量であり、該重ね合わせでは、それぞれの温度（ T ）における溶融複素粘度一周波数の両対数曲線は、周波数を a_T 倍に、溶融複素粘度を $1/a_T$ 倍に移動させる。

[0087] なお、170℃、190℃、210℃の3つの温度でのシフトファクター（ a_T ）と温度とから得られる一次近似式（ i ）を最小自乗法で求めるときの相関係数は通常0.99以上である。

[0088] 溶融複素粘度一周波数曲線は、以下に示す粘弾性測定装置を用いて測定することにより得た。試験片には共重合体（A）を190℃でプレスして得た2mm厚のシートを直径25mmの円盤状に打ち抜いたものを使用した。なお、試験片は酸化防止剤を適量（例えば1000ppm程度）含んでいてもよい。

[0089] 装置：粘弾性測定装置RDS-2（レオメトリック社製）

測定条件

Geometry：パラレルプレート

測定温度：170℃、190℃、210℃

周波数：0.5～79.577Hz

歪率：1.0%

上記条件で粘度の周波数依存性を測定し、上述したアレニウス型の方程式により流動の活性化エネルギーを算出した。

[0090] データ処理ソフトには、RSI Orchestrator VER. 6. 6. 3（ティ・エイ・インスツルメント・ジャパン社製）を用いた。

- [0091] なお、上記特定の流動の活性化エネルギー（ E_a ）を有する共重合体は、後述する見かけのヨウ素価を調節することにより得ることができる。
- [0092] また、本発明の共重合体（A）は、前記要件（1）～（5）に加えて、さらに以下の特徴を有するものであることが好ましい。
- [0093] 本発明の共重合体（A）は、前記炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C-2〕に由来する構造単位の見かけのヨウ素価（IV）が0.1～3.0 g/100 gであることが好ましい。
- [0094] 前記成分〔C-2〕の見かけのヨウ素価の上限値は好ましくは3.0、より好ましくは2.0であり、下限値は好ましくは0.1、より好ましくは0.2、特に好ましくは0.4、最も好ましくは0.5である。さらに具体的にいえば、成分〔C-2〕の見かけのヨウ素価は、より好ましくは0.4～3.0 g/100 g、特に好ましくは0.5～3.0 g/100 gである。ヨウ素価を調整することにより、要件（5）を満たす流動の活性化エネルギーを有する共重合体を得ることができる。
- [0095] 前記成分〔C-2〕の見かけのヨウ素価が前記範囲内にあると、発泡性と混練安定性に優れるため好ましい。
- [0096] なお、前記成分〔C-2〕の見かけのヨウ素価は、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ により求めることができる。
- [0097] 本発明の共重合体（A）の一例であるエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）・5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）四元共重合体中のVNBに由来する構造単位の見かけのヨウ素価を求める方法を以下に示す。
- [0098] まず、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルより共重合体中のエチレン、プロピレン、ENB（3位ピーク）およびVNB（7位ピーク）のそれぞれに由来する構造単位の積分値を求めた。得られた積分値の比から、ENBおよびVNBに由来する構造単位のマール比を計算し、エチレン、プロピレン、ENBおよびVNBの分子量から、ENBの重量%を決定した。

[0099] 次いで¹H-NMRスペクトルより、ENBに由来するピーク（a）の積分値とVNBのビニル基に由来するピーク（c）の積分値とを以下のように求めた。

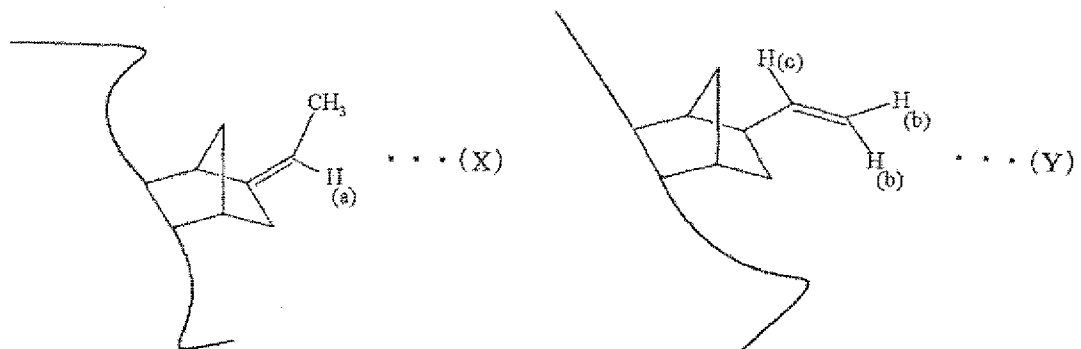
[0100] 1) ENBに由来するピーク（a）の積分値：〔4.7～5.3 ppm付近の複数ピークの積分値の合計〕－〔ピーク（c）の積分値×2〕

4.7～5.3 ppm付近の複数ピークには、ピーク（a）およびピーク（b）の両方が含まれる。本発明では、ピーク（a）の積分値を求めるために、2つの等価プロトンに由来するピーク（b）の積分値をプロトン1つに由来するピーク（c）の積分値の2倍とみなし、4.7～5.3 ppm付近の複数ピークの積分値から引いている。

[0101] 2) VNBのビニル基に由来するピーク（c）の積分値：5.5～6.0 ppm付近ピークの合計

なお、1) および2) のピーク（a）～（c）は、それぞれ下記式（X）、（Y）中の（a）、（b）および（c）を示す。

[0102] [化4]



[0103] 得られた積分値を用いてVNB（分子量120.2）に由来する構造単位の見かけのヨウ素価を以下の式より算出した。

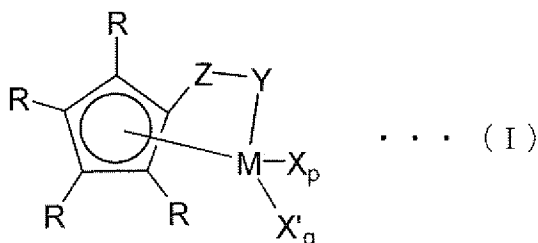
[0104] VNBに由来する構造単位の見かけのヨウ素価：〔VNBのビニル基に由来するピーク（c）の積分値〕／〔ENBに由来するピーク（a）の積分値〕×〔¹³C-NMRスペクトルより求めたENBの重量％〕×253.81／120.2

なお、ヨウ素（I₂）の分子量は253.81である。

[0105] 本発明の共重合体（A）は、前述のようにメタロセン触媒を用いて合成される共重合体である。メタロセン触媒としては下記式（I）、（I I）または（I I I）で表わされる触媒が好ましい。

[0106] 式（I）で表される化合物について説明する。

[0107] [化5]



[0108] 式（I）中、Rは、それぞれ独立に、ヒドロカルビル、ハロヒドロカルビル、シリル、ゲルミルおよびこれらの組み合わせから選ばれる基または水素原子であり、該基が含有する水素以外の原子の数は20個以下である。

[0109] Mは、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。

[0110] Yは—O—、—S—、—NR*—または—PR*—である。

[0111] R*は、水素原子、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、シリル基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基であり、R*が水素でない場合には、R*は20個までの水素以外の原子を含有する。

[0112] Zは、ホウ素または14族元素を含有し、かつ、窒素、リン、硫黄または酸素を含有する2価の基であり、該2価の基が有する水素原子以外の原子の数は60個以下である。

[0113] Xは、Xが複数存在する場合にはそれぞれ独立に、原子の数が60個以下のアニオン性配位子である（ただし、 π 電子が非局在化した環状配位子を除く。）。

[0114] X'は、X'が複数存在する場合にはそれぞれ独立に、原子の数が20個以下の中性の連結化合物である。

[0115] pは0、1または2である。

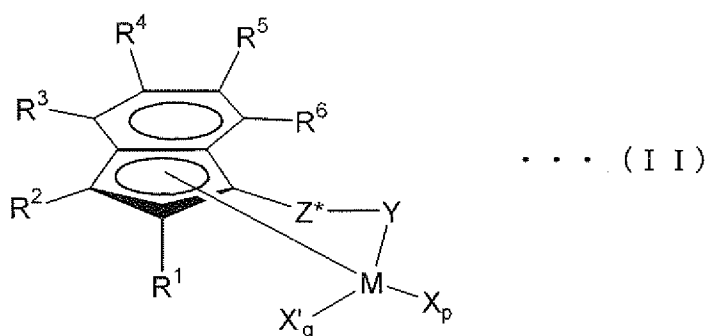
[0116] qは0または1である。

[0117] ただし、pが2でqが0の場合、Mは+4の酸化状態にあり、Xはハライ

ド、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、ジ（ヒドロカルビル）アミド、ジ（ヒドロカルビル）ホスフィド、ヒドロカルビルスルフィド、シリル基、これらのハロ置換誘導体、ジ（ヒドロカルビル）アミノ置換誘導体、ヒドロカルビルオキシ置換誘導体およびジ（ヒドロカルビル）ホスフィノ置換誘導体から選ばれるアニオン性配位子であり、該Xの水素原子以外の原子の数は20個以下である。またpが1でqが0の場合、Mは+3の酸化状態にあり、Xはアリル、2-（N，N'-ジメチルアミノメチル）フェニルおよび2-（N，N'-ジメチル）アミノベンジルから選ばれるアニオン性安定化配位子であるか、あるいはMが+4の酸化状態にあつて、Xが2価共役ジエン誘導体でMとメタラシクロペンテンを形成する。またpが0でqが1の場合、Mは+2の酸化状態にあり、X'は1以上のヒドロカルビル基で置換されてもよい中性の共役もしくは非共役ジエンで、かつ、炭素原子を40個以下の数で含有しMと π 錯体を形成する。

[0118] 式（I I）で表される化合物について説明する。

[0119] [化6]



[0120] 式（I I）中、R¹およびR²は、水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基であり、R¹およびR²の少なくとも1つは水素原子ではない。

[0121] R³～R⁶は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基である。

[0122] また、R¹～R⁶は互いに結合して環を形成してもよい。

[0123] Mはチタンである。

[0124] Yは-O-、-S-、-NR*-または-PR*-である。

[0125] Z^* は SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $SiR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2$ 、 $CR^*=CR^*$ 、 $CR^*_2SiR^*_2$ または GeR^*_2 である。

[0126] R^* は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、シリル基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基であり、 R^* が水素でない場合には、 R^* は20個までの水素以外の原子を含有する。 Z^* に結合する2つの R^* (R^* が水素でない場合)は環を形成してもよいし、 Z^* に結合する R^* と Y に結合する R^* が環を形成してもよい。

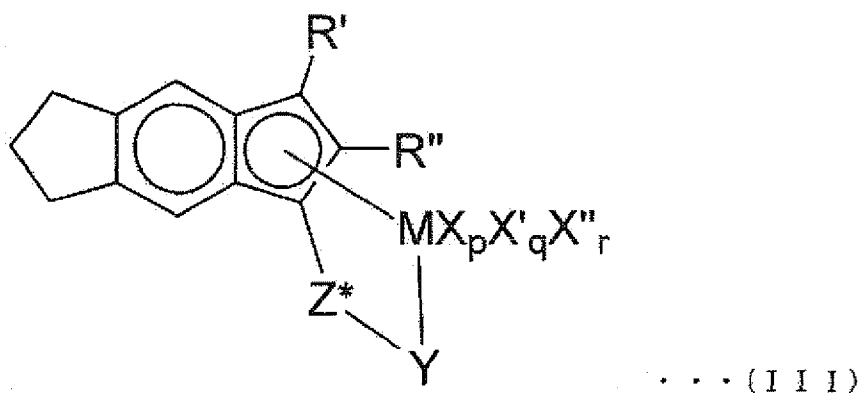
[0127] p は0、1または2である。

[0128] q は0または1である。

[0129] ただし、 p が2の場合、 q は0であり、 M は+4の酸化状態にあり、 X はそれぞれ独立にメチル基またはベンジル基である。また p が1の場合、 q は0であり、 M は+3の酸化状態にあり、 X は2-(N 、 N' -ジメチル)アミノベンジル基であるか、あるいは q は0であり、 M は+4の酸化状態にあり、 X は1,3-ブタジエンである。また p が0の場合、 q は1であり、 M は+2の酸化状態にあり、 X は1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエンまたは1,3-ペンタジエンである。

[0130] 式(I I I)で表される化合物について説明する。

[0131] [化7]



[0132] 式(I I I)中、 R' は、水素原子、ヒドロカルビル基、ジ(ヒドロカルビルアミノ)基、またはヒドロカルビレンアミノ基であり、前記 R' が炭素原子を有する場合の炭素数は20以下である。

- [0133] 式 (I I I) 中、R''は、炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基または水素原子である。
- [0134] 式 (I I I) 中、M はチタンである。
- [0135] 式 (I I I) 中、Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*-$ 、 $-PR^*-$ 、 $-NR_2^*$ 、または $-PR_2^*$ である。
- [0136] 式 (I I I) 中、Z* は、 $-SiR_2^*-$ 、 $-CR_2^*-$ 、 $-SiR_2^*SiR_2^*-$ 、 $-CR_2^*CR_2^*-$ 、 $-CR^*=CR^*-$ 、 $-CR_2^*SiR_2^*-$ 、または $-GeR_2^*-$ である。
- [0137] 前記 R* は、複数存在する場合にはそれぞれ独立に、水素原子または、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シリル、ハロゲン化アルキル、およびハロゲン化アリールからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む基であり、前記 R* は原子番号 2 ~ 20 までの原子を含み、任意に Z* が有する 2 つの R* (R* が水素原子でない場合) が環を形成してもよく、Z* の R* と Y の R* とが環を形成してもよい。
- [0138] 式 (I I I) 中、X は、 π 電子が非局在化した環状配位子を除く、原子数 60 以下の一価のアニオン性配位子である。X' は、原子数 20 以下の中性の連結基である。X'' は、原子数 60 以下の二価のアニオン性配位子である。p は、0、1 または 2 である。q は、0 または 1 である。r は、0 または 1 である。
- [0139] p が 2 の場合、q および r は 0 であり、M は +4 の酸化状態 (但し、Y が $-NR_2^*$ または $-PR_2^*$ である場合を除く)、または M は +3 の酸化状態 (但し、Y が $-NR_2^*$ または $-PR_2^*$ である) であり、X はハライド基、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、ジ (ヒドロカルビル) アミド基、ジ (ヒドロカルビル) ホスフィド基、ヒドロカルビルスルフィド基、およびシリル基、ならびに、これらの基がハロゲン置換された基、これらの基がジ (ヒドロカルビル) アミノ置換された基、これらの基がヒドロカルビルオキシ置換された基およびこれらの基がジ (ヒドロカルビル) ホスフィノ置換された基よりなる群から選択されるアニオン性配位子であり、前記基は原子番号 2

～30までの原子を含む。

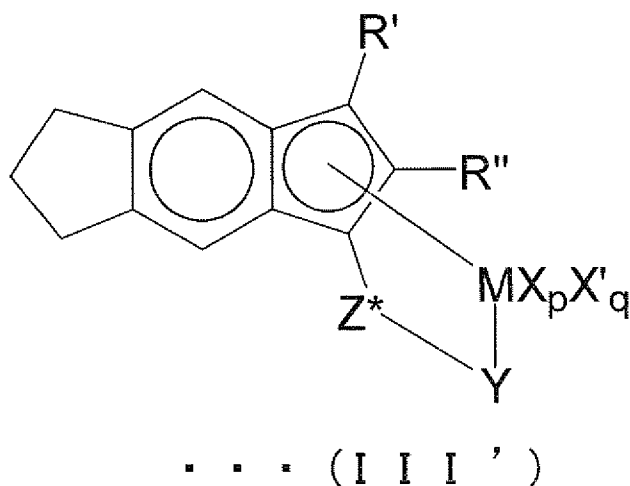
[0140] r が1の場合、 p および q は0であり、 M は+4の酸化状態であり、 X'' はヒドロカルバジル基、オキシヒドロカルビル基、およびヒドロカルビレンジオキシ基よりなる群から選択されるジアニオン性配位子であり、前記 X'' は原子番号2～30までの原子を有する。 p が1の場合、 q および r は0であり、 M は+3の酸化状態であり、 X は、アリル、2-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル、2-(N, N-ジメチルアミノメチル)フェニル、および2-(N, N-ジメチルアミノ)ベンジルよりなる群から選択されるアニオン性安定化配位子である。 p および r が0の場合、 q は1であり、 M は+2の酸化状態であり、 X' は、任意に1以上のヒドロカルビル基で置換された、中性の共役ジエンまたは中性のジ共役ジエンであり、前記 X' は炭素の原子数が40以下であり、 M と π - π 相互作用による結合を形成する。

[0141] より好ましい態様としては、式 (I I I) 中、 p が2であり、 q および r が0である場合、 M は+4の酸化状態であり、 X は、各々独立に、メチル、ベンジル、またはハライドであり、 p および q が0である場合、 r は1であり、 M は+4の酸化状態であり、 X'' は、 M とメタラシクロペンテン環を形成する1, 4-ブタジエニル基であり、 p が1である場合、 q および r は0であり、 M は+3の酸化状態であり、 X は、2-(N, N-ジメチルアミノ)ベンジルであり、 p および r が0である場合、 q は1であり、 M は+2の酸化状態であり、 X' は1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエンまたは1, 3-ペンタジエンである。

[0142] 式 (I I I) の中でも下記式 (I I I') で表される化合物が特に好ましい。

[0143]

[化8]



[0144] 上記式 (I I I ') 中、R' が水素原子、炭素数 1 ～ 20 のヒドロカルビル基であり、R'' は、炭素数 1 ～ 20 のヒドロカルビル基または水素原子であり、M はチタンであり、Y は、 $-NR^*$ であり、Z* は、 $-SiR_2^*$ であり、前記 R* は、それぞれ独立に、水素原子または、炭素数 1 ～ 20 のヒドロカルビル基であり、p および q のうち一方は 0 であり、他方は 1 であり、p が 0 かつ q は 1 である場合には、M は +2 の酸化状態であり、X' は 1, 4-ジフェニルー 1, 3-ブタジエンまたは 1, 3-ペンタジエンであり、p が 1 かつ p が 0 である場合には、M は +3 の酸化状態であり、X は 2- (N, N-ジメチルアミノ) ベンジルである。

[0145] 炭素数 1 ～ 20 のヒドロカルビル基としてはメチル基、エチル基、ブチル基などの直鎖状アルキル基、t-ブチル基、ネオペンチル基などの分岐状アルキル基が挙げられ、ヒドロカルビルオキシ基としては、メチルオキシ基、エチルオキシ基、ブチルオキシ基などの直鎖状アルキルオキシ基、t-ブチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基などの分岐状アルキルオキシ基が挙げられ、ハロゲン化アルキル基としては、前記の直鎖状アルキル基や分岐状アルキル基をクロル化、臭素化、フッ素化したものが挙げられる。またはハロゲン化アリール基として、クロル化フェニル基、クロル化ナフチル基などが挙げられる。

[0146] 上記式 (I I I ') 中、R' が水素原子またはメチルであるのが好ましく

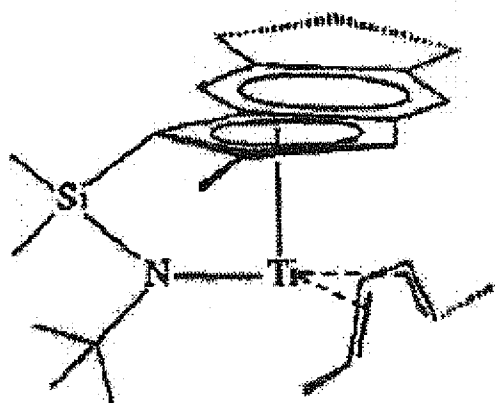
、水素原子である場合が特に好ましい。また、R” が水素原子またはメチルであるのが好ましく、メチルである場合が特に好ましい。

[0147] 上記式 (I)、式 (I I) または式 (I I I) で表される化合物のうち、特に好ましい態様として、具体的には、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(I I) 2, 4-ヘキサジエン(式 (I V) で表される化合物)、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(I V)ジメチル(式 (V) で表される化合物)、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン(式 (V I) で表される化合物)、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2, 3-ジメチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(I V)ジメチル(式 (V I I) で表される化合物)、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(I I) 1, 3-ペンタジエン(別名: (t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(I I) 1, 3-ペンタジエン)(式 (V I I I) で表される化合物)および(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタン(1, 3-ペンタジエン)(式 (I X) で表される化合物)が挙げられる。

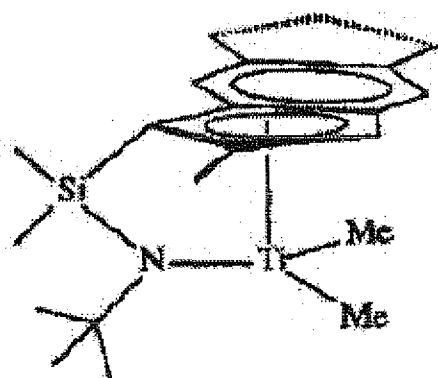
[0148] その中でも、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(I I) 1, 3-ペンタジエン(式 (V I I I) で表される化合物)が特に好ましい。

[0149]

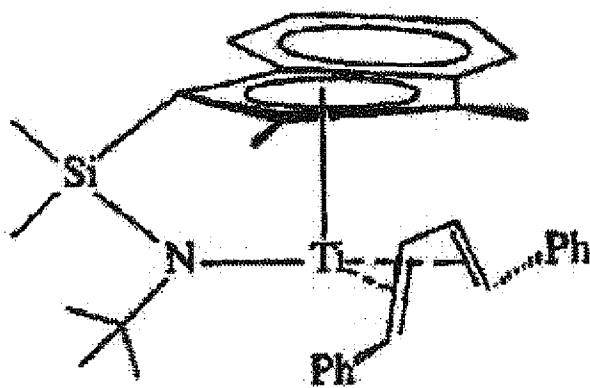
[化9]



... (IV)



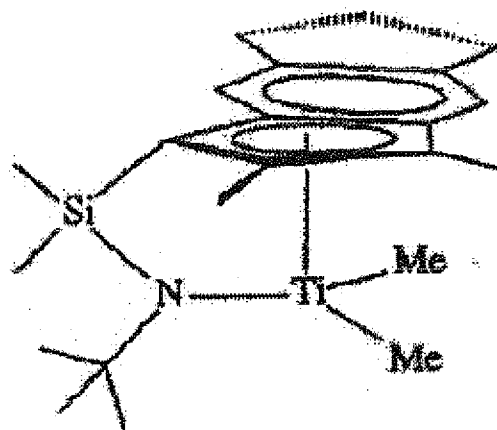
... (V)



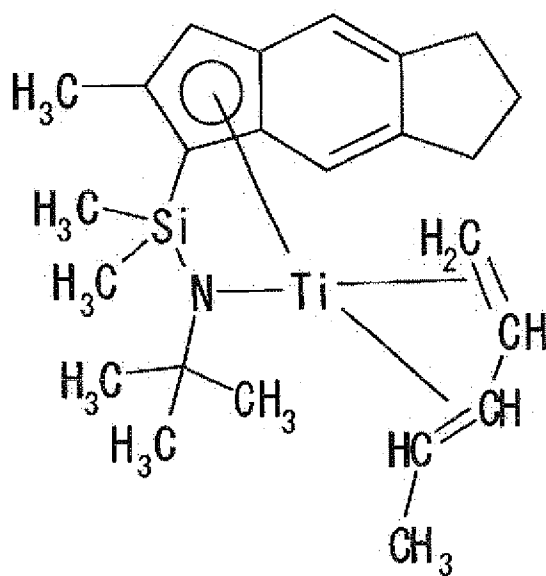
... (V.1)

[0150]

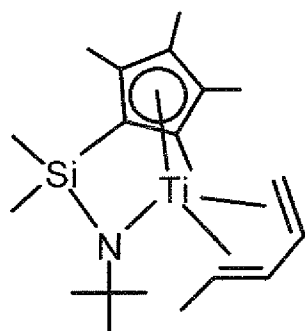
[化10]



... (VII)



... (VIII)



... (IX)

[0151] 上記式 (I)、式 (II) または式 (III) で表される化合物、好ましくは式 (III') で表される化合物、特に好ましくは上記式 (VIII)

で表される化合物を用いると、本発明の共重合体（A）を得るための重合反応が、非共役ポリエン（成分〔C-1〕および成分〔C-2〕）の共重合性、特に非共役ポリエン〔C-2〕の末端の二重結合の重合性に優れ、例えばVNB末端の二重結合を効率よく取り込み、長鎖分岐を高い割合で導入することができる。また、得られる共重合体（A）の分子量分布と組成分布は狭く、非常に均一な分子構造を有する共重合体を調製することができるため、長鎖分岐生成に伴い懸念される、ゴム成形体表面のゲル状ブツの形成が顕著に抑制される。その結果、このような共重合体（A）を含んでなる架橋ゴムおよび架橋発泡体などのゴム成形体は、ゲル状ブツを含まないためにその表面外観に優れ、また形状保持性に優れるため生産安定性も良好である。

[0152] これらの触媒は、例えば、国際公開第98/49212号パンフレットに開示された方法のように、周知の合成方法を用いて調製することができる。

[0153] 共重合体（A）の製造方法

本発明の共重合体（A）は上記メタロセン触媒を主触媒とし、ホウ素系化合物および／またはトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を共触媒として用い、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素を溶媒とし、攪拌機付き反応器を用いた連続法またはバッチ法によって合成することができる。

[0154] ホウ素系化合物としては、例えば、トリメチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジ（水素化タローアルキル）メチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（*s*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、*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、*N,N*-ジメチルアニリニウム*n*-ブチルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、*N,N*-ジメチルアニリニウムベンジルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラ

キス（４－（ｔ－ブチルジメチルシリル）－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリニウムテトラキス（４－（トリイソプロピルシリル）－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリニウムペンタフルオロフェノキシトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジエ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、N，N－ジメチル－２，４，６－トリ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、トリメチルアンモニウムテトラキス（２，３，４，６－テトラフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス（２，３，４，６－テトラフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（２，３，４，６－テトラフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリニウムテトラキス（２，３，４，６－テトラフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジエチルアニリニウムテトラキス（２，３，４，６－テトラフルオロフェニル）ボレートおよびN，N－ジメチル－２，４，６－トリメチルアニリニウムテトラキス（２，３，４，６－テトラフルオロフェニル）ボレート；ジ（イソプロピル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（n－ブチル）アンモニウムテトラキス（２，３，４，６－テトラフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（t－ブチル）アンモニウムテトラキス（２，３，４，６－テトラフルオロフェニル）ボレート、およびジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどのジアルキルアンモニウム塩；トリフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（o－トリル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、およびトリ（２，６－ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどの三置換されたホスホニウム塩；ジフェニルオキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジ（o－トリル）オキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、およびジ（２，６－ジメチルフェニル）オキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）

ボレートなどの二置換されたオキソニウム塩；ジフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジ（ α -トリル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、およびビス（2, 6-ジメチルフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどの二置換されたスルホニウム塩が挙げられる。

- [0155] 有機アルミニウム化合物としては、トリイソブチルアルミニウム（TIBAL）が挙げられる。
- [0156] 反応温度は、高温でも触媒が失活しないので100℃まで上げることができる。重合圧力は通常0MPaを超えて～8MPa（ゲージ圧）、好ましくは0MPaを超えて～5MPa（ゲージ圧）の範囲である。反応時間（共重合が連続法で実施される場合は平均滞留時間）は、触媒濃度および重合温度などの条件によって異なるが、通常0.5分間～5時間、好ましくは10分間～3時間である。さらに、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。
- [0157] エチレン [A] と α -オレフィン [B] とのモル比（仕込み比）（[A] / [B]）は、通常25 / 75～80 / 20、好ましくは30 / 70～70 / 30である。
- [0158] 非共役ポリエン [C-1] と非共役ポリエン [C-2] とのモル比（仕込み比）（[C-1] / [C-2]）は、通常60 / 40～99.5 / 0.5、好ましくは65 / 35～99 / 1である。
- [0159] エチレン [A] と非共役ポリエン [C-1] とのモル比（仕込み比）（[A] / [C-1]）は、通常70 / 30～99 / 1、好ましくは80 / 20～98 / 2である。
- [0160] エチレン [A] と非共役ポリエン [C-2] とのモル比（仕込み比）（[A] / [C-2]）は、通常70 / 30～99.9 / 0.1、好ましくは80 / 20～99.5 / 0.5である。
- [0161] 上記触媒を用いて重合することによって、二重結合を有する非共役ポリエン等が高い転化率で共重合され、得られる共重合体（A）に適量の長鎖分岐

を導入することができるので好ましい。

[0162] このようにして得られる本発明の共重合体（A）は、炭素原子数3～20の α -オレフィン〔B〕に由来する構造単位が、全構造単位100モル%中、10～50モル%であり、好ましくは25～45モル%である。また、炭素・炭素二重結合のうち、メタロセン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〔C-1〕に由来する構造単位のモル%および炭素・炭素二重結合のうち、メタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C-2〕に由来する構造単位のモル%の合計が1.0～6.0モル%であり、好ましくは1.0～5.0モル%である。炭素・炭素二重結合のうち、メタロセン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〔C-1〕に由来する構造単位のモル%と、炭素・炭素二重結合のうち、メタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C-2〕に由来する構造単位のモル%との比（〔C-1〕／〔C-2〕）は、75／25～99.5／0.5、好ましくは78／22～97／3である。

[0163] 上記触媒を用いて重合することによって、二重結合を有する非共役ポリエン等が高い転化率で共重合され、得られる共重合体（A）に適量の長鎖分岐を導入することができるので好ましい。

[0164] 〔ゴム組成物〕

本発明のゴム組成物は、前記共重合体（A）を含むことを特徴とする。

[0165] 本発明のゴム組成物は、前記共重合体（A）と、エチレン・炭素原子数3～20の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（共重合体（A）を除く）（B1）、エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）およびエチレン・極性モノマー共重合体（B3）の中から選ばれる1種以上のエチレン系重合体（B）とを含有することを特徴とする。

[0166] 〔エチレン系重合体（B）〕

本発明で用いられるエチレン系重合体（B）は、エチレン・炭素原子数3

～20の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（共重合体（A）を除く）（B1）、エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）およびエチレン・極性モノマー共重合体（B3）の中から選ばれる1種以上の重合体であることを特徴とする。

[0167] エチレン・炭素原子数3～20の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（B1）

本発明で用いられるエチレン・炭素原子数3～20の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（B1）（以下単に「共重合体（B1）」ともいう。）は、上述した共重合体（A）以外のエチレン・炭素原子数3～20の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体である。

[0168] 上記共重合体（B1）には、炭素原子数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位が、全構造単位100モル%中、通常10～50モル%、好ましくは20～40モル%含まれる。

[0169] 炭素原子数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位が上記範囲にあると、架橋後のゴム弾性に優れるため好ましい。

[0170] 炭素原子数3～20の α -オレフィンとしては、共重合体（A）の説明においてすでに述べたものと同様のものが挙げられる。

[0171] 上記共重合体（B1）中の非共役ポリエンに由来する構造単位は、全構造単位100モル%中、通常0.5～5モル%、好ましくは1～3モル%の量である。

[0172] 非共役ポリエンに由来する構造単位が上記範囲にあると、架橋と発泡のバランスに優れるため好ましい。

[0173] 非共役ポリエンとしては、例えば、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエンおよび5-エチリデン-2-ノルボルネンなどが挙げられる。なかでも、5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましい。

[0174] 上記共重合体（B1）として具体的には、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、エチレン・プロピレン・1,4-ヘキサジエン共重合体およびエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンな

どが挙げられる。

[0175] 上記共重合体（B1）は従来公知の方法により製造してもよいし、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、三井EPT3090EM（商品名；三井化学社製）、三井EPT3092M（商品名；三井化学社製）、Nordel IP4640（商品名；ダウケミカル社製）、Vistalon 7500（商品名；エクソンモービルケミカル社製）およびビスタロンV8600（商品名；エクソンモービルケミカル社製）などが挙げられる。

[0176] 上記共重合体（B1）の流動の活性化エネルギー（Ea）は通常5～35 kJ/molである。流動の活性化エネルギー（Ea）が上記の範囲にあると、共重合体（B1）の分子構造内に長鎖分岐が少なく、強度特性に優れたものとなる。

[0177] 流動の活性化エネルギー（Ea）を上記の範囲にするためには、共重合体（B1）を製造する際に、非共役ポリエンである末端二重結合を有するジエン成分の使用量を制限して、共重合体（B1）の分子構造中の長鎖分岐の量を少なくする、あるいは、重合温度を高くしすぎないことなどが挙げられる。

[0178] 流動の活性化エネルギー（Ea）の測定方法などは共重合体（A）の説明においてすでに述べた通りである。

[0179] エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）は、エチレンおよび炭素原子数3～20の α -オレフィンからなる、非晶性または低結晶性のランダムまたはブロック共重合体である。

[0180] エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）の密度（ASTM D1505）は、通常0.857～0.910 g/cm³、好ましくは0.860～0.905 g/cm³である。

[0181] エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）の190℃、2.16 kg荷重におけるメルトフローレート（MFR；ASTM D1238）は通常0.1～40 g/10分、好ましくは0.5～20 g/10分である。

- [0182] エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）を構成する α -オレフィンとしては、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-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセンおよび4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数3～20の α -オレフィンが挙げられる。これらのうち、炭素原子数3～10の α -オレフィンが好ましく、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンが特に好ましい。これらの α -オレフィンは、一種単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。
- [0183] また、エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）には、エチレンに由来する構造単位が通常75～95モル%、好ましくは80～95モル%含まれ、炭素原子数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位が通常5～25モル%、好ましくは5～20モル%含まれる。ただし、エチレンに由来する構造単位および炭素原子数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位の合計は100モル%とする。
- [0184] エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）は、上記の構造単位以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、他の重合性モノマーに由来する構造単位を含んでもよい。
- [0185] エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）としては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体およびエチレン・1-オクテン共重合体などが挙げられる。これらのうち、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体およびエチレン・1-オクテン共重合体などが好ましく、エチレン・1-ブテン共重合体が特に好ましい。これらの共重合体は、通常ランダムまたはブロック共重合体であるが、好ましくはランダム共重合体である。
- [0186] エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）のX線回折法により測定され

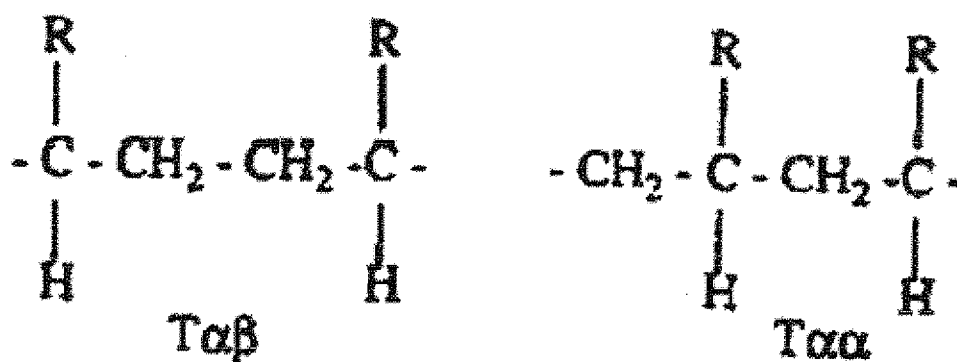
る結晶化度は通常40%以下、好ましくは10~30%である。

[0187] エチレン・ α -オレフィン共重合体(B2)の示差走査熱量計(DSC)により測定した融点(T_m)は、通常110℃以下、好ましくは105℃以下であるが、融点が観測されない場合もある。なお、DSC測定は、試料約10mgをアルミパンに詰め、(i)100℃/分で200℃まで昇温して5分間保持した後、(ii)10℃/分で-150℃まで降温し、次いで(iii)10℃/分で200℃まで昇温して行う。(iii)の昇温過程で観察される吸熱ピークの温度を融点(T_m)とする。

[0188] エチレン・ α -オレフィン共重合体(B2)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた分子量分布(M_w/M_n)は通常1.5~3.0、好ましくは1.7~2.5である。分子量分布(M_w/M_n)が上記範囲にあると、得られる架橋発泡体はエラストマーの性質を持ち、優れた圧縮永久歪み性および賦形性を示す。

[0189] エチレン・ α -オレフィン共重合体(B2)の ^{13}C -NMRスペクトルから得られる炭素原子数3以上の α -オレフィンに由来する構造単位中のメチレン基のピーク強度($T_{\alpha\beta}$ および $T_{\alpha\alpha}$)の比($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)は、通常0.5以下、好ましくは0.4以下である。ここで、 $T_{\alpha\beta}$ および $T_{\alpha\alpha}$ は以下に示すように3級炭素に結合したメチレン基を指す。

[0190] [化11]



[0191] $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ は、下記のようにして求めることができる。すなわち、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B2)の ^{13}C -NMRスペクトルを、例えば、NMR測定装置JEOL-GX270(日本電子社製)を用いて測定す

る。測定は、サンプル濃度が5質量%になるように調整されたヘキサクロロブタジエン/ベンゼン- $d_6 = 2/1$ （体積比）の混合溶液を用いて、周波数67.8 MHz、測定温度25°C、ベンゼン- d_6 （128 ppm）基準で行う。測定された ^{13}C -NMRスペクトルを、リンデマン・アダムスの提案（「Analytical Chemistry」、1971年、第43巻、p.1245）、J. C. Randall著（「Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics」、1989年、C29、p.201）に従って解析して $T\alpha\beta/T\alpha\alpha$ 強度比を求める。

- [0192] またエチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）の ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記式から求められるB値は通常0.9～1.5、好ましくは0.95～1.2である。

$$B\text{値} = [\text{POE}] / (2 \cdot [\text{PE}] + [\text{PO}])$$

（式中、 $[\text{PE}]$ は共重合体（B2）中のエチレンに由来する構造単位の含有モル分率であり、 $[\text{PO}]$ は共重合体（B2）中の α -オレフィンに由来する構造単位の含有モル分率であり、 $[\text{POE}]$ は共重合体（B2）中の全ダイアド（dyad）連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。）

このB値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）中のエチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとの分布状態を表す指標であり、J. C. Randall著（「Macromolecules」、1982年、第15巻、p.353）、J. Ray著（「Macromolecules」、1977年、第10巻、p.773）などの報告に基づいて求めることができる。

- [0193] B値は、通常10 mmφの試料管中で約200 mgのエチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）を1 mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の ^{13}C -NMRスペクトルを、測定温度120°C、周波数25.05 MHz、スペクトル幅1500 Hz、パルス繰返し時間4.2秒、パルス幅6 μ 秒の条件下で測定して決定される。

- [0194] B値が大きいほど、エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）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（B2）の組成分布が狭いことを示す。なお、B値が1.0よりも小さくなると、エチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）の組成分布は広くなり、取扱性が悪化する場合がある。

[0195] 上記のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体（B2）は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いた従来公知の方法により製造することができる。特に特開昭62-121709号公報などに記載された溶液重合法を用いるのが好ましい。

[0196] エチレン・極性モノマー共重合体（B3）

本発明で用いられるエチレン・極性モノマー共重合体（B3）を構成する極性モノマーとしては、不飽和カルボン酸、その塩、そのエステル（例えばビニルエステルなど）、そのアミド、一酸化炭素および二酸化硫黄などが挙げられ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸および無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸；該不飽和カルボン酸のリチウム、ナトリウムおよびカリウムなどの1価金属の塩ならびにマグネシウム、カルシウムおよび亜鉛などの多価金属の塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルおよびマレイン酸モノエチルなどの不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニルのようなビニルエステル；一酸化炭素；二酸化硫黄などが挙げられる。

[0197] これらの中でも、エチレン・アクリル酸共重合体およびエチレン・メタクリル酸共重合体などのエチレン・不飽和カルボン酸共重合体およびそのカルボキシ基の一部または全部を上記金属で中和したアイオノマー；エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸イソブチル共重合体およびエチレン・アクリル酸n-ブチル共重合体などのエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体；エチレン・アクリル酸イソブチル・メタク

リル酸共重合体およびエチレン・アクリル酸 *n*-ブチル・メタクリル酸共重合体などのエチレン・不飽和カルボン酸エステル・不飽和カルボン酸共重合体およびそのカルボキシル基の一部または全部を上記金属を中和したアイオノマー；エチレン・酢酸ビニル共重合体などのエチレン・ビニルエステル共重合体などがより好ましく、エチレンと、不飽和カルボン酸、その塩、そのエステルおよび酢酸ビニルから選ばれる極性モノマーとの共重合体がさらに好ましく、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体またはそのアイオノマー、エチレン・（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体またはそのアイオノマーおよびエチレン・酢酸ビニル共重合体が特に好ましく、エチレン・酢酸ビニル共重合体が最も好ましい。

[0198] エチレン・極性モノマー共重合体（B3）を構成する極性モノマー含量は、極性モノマーの種類にもよるが、通常1～50質量%、好ましくは5～45質量%である。

[0199] エチレン・極性モノマー共重合体の190℃、2160g荷重におけるメルトフローレート（MFR）は、成形加工性および機械的強度などの観点から、通常0.05～500g/10分、好ましくは0.1～100g/10分である。

[0200] エチレン・極性モノマー共重合体（B3）は、従来公知の方法により製造することができる。具体的には、エチレンと、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステルまたはビニルエステルなどとの共重合体は、高温および高圧下でのラジカル重合により得られる。また、エチレンと不飽和カルボン酸の金属塩との共重合体（アイオノマー）は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体に相応する金属化合物を反応させることにより得られる。

[0201] エチレン・極性モノマー共重合体（B3）がエチレン・酢酸ビニル共重合体の場合、酢酸ビニルに由来する構造単位の含有量は、通常10～30質量%、好ましくは15～30質量%、より好ましくは15～25質量%である。

[0202] また、このときエチレン・酢酸ビニル共重合体の190℃、2160g荷

重におけるMFR (ASTM D 1238)は通常0.1~50 g/10分、好ましくは0.5~20 g/10分、より好ましくは0.5~5 g/10分である。

[0203] 上記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B2)とエチレン・極性モノマー共重合体(B3)とは、(B2)/(B3)が質量比で通常100/0~20/80、好ましくは100/0~30/70となるように用いられる。

[0204] エチレン・極性モノマー共重合体(B3)を積層体の層構成に用いる場合、得られる架橋発泡体はポリウレタン、ゴムおよび皮革などからなる他の層との接着性に優れる。なお、この場合、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B2)/エチレン・極性モノマー共重合体(B3)が質量比で70/30~30/70となるようにエチレン・極性モノマー共重合体(B3)を用いることがより好ましい。また、エチレン・極性モノマー共重合体(B3)がエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体の場合に、上記割合でエチレン・ α -オレフィン共重合体(B2)およびエチレン・極性モノマー共重合体(B3)を用いると、引き裂き強度にも優れる架橋発泡体を得られる。

[0205] 上述したように、本発明のゴム組成物は、前記共重合体(A)を含有するものである。

[0206] また本発明のゴム組成物は、メタロセン触媒を用いて合成された特定のエチレン・炭素原子数3~20の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(A)と、該共重合体(A)以外のエチレン・炭素原子数3~20の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B1)、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B2)およびエチレン・極性モノマー共重合体(B3)の中から選ばれる1種以上のエチレン系重合体(B)とを含有するものである。

[0207] 上記ゴム組成物には、共重合体(A)が通常1~90重量部、好ましくは10~80重量部含まれ、エチレン系重合体(B)が通常10~99重量部、好ましくは20~90重量部含まれる。ただし、共重合体(A)およびエチレン系重合体(B)の合計を100重量部とする。

[0208] 本発明のゴム組成物には、目的に応じて、発泡剤、発泡助剤、加硫剤、加

硫促進剤、加硫助剤、補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤（安定剤）、加工助剤、活性剤および吸湿剤などのその他の成分を配合することができる。

[0209] 発泡剤

発泡剤としては、例えば、重炭酸ナトリウムおよび炭酸ナトリウムなどの無機系発泡剤；N，N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミンおよびN，N'－ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ化合物；アゾジカルボンアミドおよびアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジドおよび4，4'－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）などのヒドラジド化合物；カルシウムアジドおよび4，4'－ジフェニルジスルホニルアジドなどのアジド化合物などの有機発泡剤が挙げられる。また、市販品としては、例えば、ビニホールAC－2F（商品名；永和化成工業社製）、ビニホールAC#LQ（商品名；永和化成工業社製、アゾジカルボンアミド（略号ADCA））、ネオセルボンN#1000SW（商品名；永和化成工業社製、4，4'－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド（略号OBSH））、セルラーD（商品名；永和化成工業社製、N，N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミン（略号DPT））などが挙げられる。

[0210] 発泡剤の配合量は、共重合体（A）100重量部に対して、通常1～70重量部、好ましくは3～60重量部であることが、発泡ガス発生量の点で好ましい。またエチレン系重合体（B）が含まれる場合、発泡剤の配合量は、共重合体（A）およびエチレン系重合体（B）の合計100重量部に対して、通常1～70重量部、好ましくは3～60重量部である。

[0211] 発泡助剤

本発明のゴム組成物には、発泡剤に加えて、必要に応じて発泡助剤を添加してもよい。発泡助剤は、発泡剤の分解温度の低下、分解促進または気泡の均一化などの作用を示す。

[0212] 発泡助剤としては、例えば、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、シュウ酸およびクエン酸などの有機酸またはその塩；尿素またはその誘導体など

が挙げられる。市販品としては、例えば、セルペーストK5（商品名；永和化成工業社製、尿素）およびFE-507（商品名；永和化成工業社製、重曹）などが挙げられる。

[0213] 発泡助剤の配合量は、共重合体（A）100重量部に対して、通常0.1～5重量部、好ましくは0.5～4重量部である。またエチレン系重合体（B）が含まれる場合、発泡助剤の配合量は、共重合体（A）およびエチレン系重合体（B）の合計100重量部に対して、通常0.1～5重量部、好ましくは0.5～4重量部である。

[0214] 加硫剤

加硫剤としては、例えば、硫黄系化合物、有機過酸化物、フェノール樹脂およびオキシム化合物などが挙げられる。

[0215] 硫黄系化合物としては、硫黄、塩化硫黄、二塩化硫黄、モルフォリンジスルフィド、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およびジチオカルバミン酸セレンなどが好ましく、硫黄およびテトラメチルチウラムジスルフィドなどがより好ましい。

[0216] 硫黄系化合物の配合量は、共重合体（A）100重量部に対して、通常0.3～10重量部、好ましくは0.5～5.0重量部、さらに好ましくは0.7～4.0重量部である。これらの配合量が上記範囲内であると、得られる架橋発泡体の表面へのブルームがなく、優れた架橋特性を示すので好適である。またエチレン系重合体（B）が含まれる場合、硫黄系化合物の配合量は、共重合体（A）およびエチレン系重合体（B）の合計100重量部に対して、通常0.3～10重量部、好ましくは0.5～5.0重量部、さらに好ましくは0.7～4.0重量部配合である。

[0217] 有機過酸化物としては、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチルー2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチルー2,5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチルー2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ジブチル

ヒドロペルオキシドなどが好ましく、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシドおよびジ-tert-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどがより好ましい。

[0218] 有機過酸化物の配合量は、共重合体（A）100gに対して、通常0.001～0.05モル、好ましくは0.002～0.02モル、より好ましくは0.005～0.015モルである。有機過酸化物の配合量が上記範囲内であると、得られる架橋発泡体の表面へのブルームなく優れた架橋特性を示すので好適である。またエチレン系重合体（B）が含まれる場合、有機過酸化物の配合量は、共重合体（A）およびエチレン系重合体（B）の合計100gに対して、通常0.001～0.05モル、好ましくは0.002～0.02モル、より好ましくは0.005～0.015モルである。

[0219] 加硫促進剤

加硫剤として硫黄系化合物を用いる場合、加硫促進剤を併用することが好ましい。

[0220] 加硫促進剤としては、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、2-メルカプトベンゾチアゾール（例えば、サンセラーM（商品名；三新化学工業社製））、2-（4-モルホリノチオ）ベンゾチアゾール（例えば、ノクセラーMDB-P（商品名；三新化学工業社製））、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-モルフォリノチオ）ベンゾチアゾールおよびジベンゾチアジルスルフィドなどのチアゾール系；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジンおよびジオルソトリルグアニジンなどのグアニジン系；アセトアルデヒド・アニリン縮合物およびブチルアルデヒド・アニリン縮合物などのアルデヒドアミン系；2-メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン系；ジエチルチオウレアおよびジブチルチオウレアなどのチオウレア系；テトラメチルチウラムモノスルフィドおよびテトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラ

ム系；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、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛（例えば、サンセラーP Z、サンセラーB Z、サンセラーE ZおよびサンセラーM（商品名；三新化学工業社製））およびジエチルジチオカルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系；エチレンチオ尿素（例えば、サンセラーB U R（商品名；三新化学工業社製）、サンセラー2 2 - C（商品名；三新化学工業社製））およびN, N' - ジエチルチオ尿素などのチオウレア系；ジブチルキサトゲン酸亜鉛などのザンテート系；その他、亜鉛華（例えば、M E T A - Z 1 0 2（商品名；井上石灰工業社製、酸化亜鉛））などが挙げられる。

[0221] 加硫促進剤の配合量は、共重合体（A）1 0 0 重量部に対して、通常0. 1 ~ 2 0 重量部、好ましくは0. 2 ~ 1 5 重量部、より好ましくは0. 5 ~ 1 0 重量部である。またエチレン系重合体（B）が含まれる場合、加硫促進剤の配合量は、共重合体（A）およびエチレン系重合体（B）の合計1 0 0 重量部に対して、通常0. 1 ~ 2 0 重量部、好ましくは0. 2 ~ 1 5 重量部、より好ましくは0. 5 ~ 1 0 重量部である。

[0222] 発泡剤、発泡助剤、加硫剤および加硫促進剤の配合量が上記範囲にあると、得られる架橋発泡体の表面へのブルームがなく、優れた架橋特性を示すため好ましい。

[0223] 加硫助剤

加硫助剤としては、p - キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系；エチレングリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートなどのアクリル系；ジアリルフタレートおよびトリアリルイソシアヌレート（例えば、M - 6 0（商品名；日本化成社製））などのアリル系；その他マレイミド系；ジビニルベンゼン；酸化マグネシウム／亜鉛華（例えば、M E T A - Z 1 0 2（商品名；井上石灰工業社製）など）が挙げられ、その用途に応じて適宜選択することができる。加硫助剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0224] 加硫助剤の配合量は、共重合体（A）1 0 0 重量部に対して、通常1 ~ 2

0重量部である。またエチレン系重合体（B）が含まれる場合、加硫助剤の配合量は、共重合体（A）およびエチレン系重合体（B）の合計100重量部に対して、通常1～20重量部である。

[0225] 補強剤および無機充填剤

本発明のゴム組成物には、引張強度、引裂強度および耐摩耗性などの機械的性質を向上させる目的で補強剤または無機充填剤を配合してもよい。

[0226] 補強剤としては、旭#55G、旭#50HGおよび旭#60G（商品名；旭カーボン社製）ならびにシースト（SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FTおよびMTなど）などのカーボンブラック（東海カーボン社製）；これらのカーボンブラックをシランカップリング剤などで表面処理したもの；シリカ；活性炭酸カルシウム；微粉タルクおよび微粉ケイ酸などが挙げられる。これらのうち、旭#55G、旭#50HGおよびシーストHAFなどが好ましい。

[0227] 無機充填剤としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルクおよびクレーなどが挙げられ、なかでも重質炭酸カルシウムが好ましい。また、重質炭酸カルシウムとしては、例えば、市販のホワイトンSB（商品名；白石カルシウム社製）などが用いられる。

[0228] 補強剤または無機充填剤の配合量は、共重合体（A）100重量部に対して、通常30～200重量部、好ましくは50～180重量部、より好ましくは70～160重量部である。またエチレン系重合体（B）が含まれる場合、補強剤または無機充填剤の配合量は、共重合体（A）およびエチレン系重合体（B）の合計100重量部に対して、通常30～200重量部、好ましくは50～180重量部、より好ましくは70～160重量部である。

[0229] 補強剤または無機充填剤の配合量が上記範囲内にあると、本発明のゴム組成物は混練加工性に優れ、得られる架橋成形体は強度および柔軟性などの機械的性質ならびに圧縮永久歪みに優れる。

[0230] 軟化剤

軟化剤としては、プロセスオイル（例えば、ダイアナプロセスオイルPS

ー 4 3 0 (商品名 ; 出光興産社製))、潤滑油、パラフィン油、流動パラフィン、石油アスファルトおよびワセリンなどの石油系軟化剤 ; コールタールおよびコールタールピッチなどのコールタール系軟化剤 ; マシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油およびヤシ油などの脂肪油系軟化剤 ; 蜜ロウ、カルナウバロウおよび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、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウムおよび라우リン酸亜鉛などの脂肪酸またはその塩 ; ナフテン酸、パイン油およびロジンまたはその誘導体 ; テルペン樹脂、石油樹脂、アタクチックポリプロピレンおよびクマロンインデン樹脂などの合成高分子物質 ; ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペートおよびジオクチルセバケートなどのエステル系軟化剤 ; その他、マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油、トール油およびサブ (ファクチス) などが挙げられる。なかでも、石油系軟化剤が好ましく、特にプロセスオイルが好ましい。軟化剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0231] 軟化剤の配合量は、その用途により適宜選択できる。

[0232] 軟化剤の配合量は、共重合体 (A) 100 重量部に対し最大で、通常 200 重量部、好ましくは 150 重量部、より好ましくは 130 重量部である。またエチレン系重合体 (B) が含まれる場合、軟化剤の配合量は、共重合体 (A) およびエチレン系重合体 (B) の合計 100 重量部に対し最大で、通常 200 重量部、好ましくは 150 重量部、より好ましくは 130 重量部である。

[0233] 老化防止剤 (安定剤)

本発明のゴム組成物は、通常のゴム組成物と同様に、老化防止剤を使用することにより、製品寿命を長くすることができる。

[0234] 老化防止剤としては、アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤および硫黄系老化防止剤などの従来公知の老化防止剤が挙げられる。具体的には、フェニルブチルアミンおよび N, N' - ジー 2 - ナフチルー p - フェニレ

ンジアミンなどの芳香族２級アミン系老化防止剤；ジブチルヒドロキシトルエンおよびテトラキス〔メチレン（３，５－ジ－*t*－ブチル－４－ヒドロキシ）ヒドロシンナメート〕メタンなどのフェノール系老化防止剤；ビス〔２－メチル－４－（３－*n*－アルキルチオプロピオニルオキシ）－５－*t*－ブチルフェニル〕スルフィドなどのチオエーテル系老化防止剤；ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルなどのジチオカルバミン酸塩系老化防止剤；２－メルカプトベンゾイルイミダゾールおよび２－メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩；ジラウリルチオジプロピオネートおよびジステアリルチオジプロピオネートなどの硫黄系老化防止剤などが挙げられる。これらの老化防止剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0235] 老化防止剤の配合量は、共重合体（Ａ）１００重量部に対して、通常０．３～１０重量部、好ましくは０．５～７．０重量部、より好ましくは０．７～５．０重量部である。またエチレン系重合体（Ｂ）が含まれる場合、老化防止剤の配合量は、共重合体（Ａ）およびエチレン系重合体（Ｂ）の合計１００重量部に対して、通常０．３～１０重量部、好ましくは０．５～７．０重量部、より好ましくは０．７～５．０重量部である。

[0236] 老化防止剤の配合量が上記範囲にあると、得られるゴム組成物の表面のブルームがなく、さらに加硫阻害を起こさないため好ましい。

[0237] 加工助剤

加工助剤としては、一般に加工助剤としてゴムに配合されるものを広く使用することができる。具体的には、リシノール酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ステアリン酸エステル類、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛およびステアリン酸カルシウムなどが挙げられる。これらのうち、ステアリン酸が好ましい。

[0238] 加工助剤の配合量は、共重合体（Ａ）１００重量部に対して、通常１０重量部以下、好ましくは８．０重量部以下、より好ましくは５．０重量部以下である。またエチレン系重合体（Ｂ）が含まれる場合、加工助剤の配合量は、共重合体（Ａ）およびエチレン系重合体（Ｂ）の合計１００重量部に対し

て、通常 10 重量部以下、好ましくは 8.0 重量部以下、より好ましくは 5.0 重量部以下である。

[0239] 加工助剤の配合量が上記範囲にあると、得られるゴム組成物の表面のブルームがなく、さらに加硫阻害を起こさないため好ましい。

[0240] 活性剤

活性剤としては、ジ-n-ブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、アクチングB（商品名；吉富製薬社製）およびアクチングSL（商品名；吉富製薬社製）などのアミン類；ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（例えば、PEG#4000（商品名；ライオン社製））、レシチン、トリアリレートメリテートならびに脂肪族および芳香族カルボン酸の亜鉛化合物（例えば、Struktol activator 73、Struktol IB 531およびStruktol FA 541（商品名；Scill&Seilacher社製））などの活性剤；ZEONET ZP（商品名；日本ゼオン社製）などの過酸化亜鉛調製物；オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド；合成ハイドロタルサイト；特殊4級アンモニウム化合物（例えば、アーカード2HF（商品名；ライオン・アクゾ社製））などが挙げられる。これらのうち、ポリエチレングリコール（例えば、PEG#4000（商品名；ライオン社製））およびアーカード2HFが好ましい。この活性剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0241] 活性剤の配合量は、共重合体（A）100重量部に対して、通常0.2～10重量部、好ましくは0.3～5重量部、さらに好ましくは0.5～4重量部である。またエチレン系重合体（B）が含まれる場合、活性剤の配合量は、共重合体（A）およびエチレン系重合体（B）の合計100重量部に対して、通常0.2～10重量部、好ましくは0.3～5重量部、さらに好ましくは0.5～4重量部である。

[0242] 吸湿剤

活性剤としては、酸化カルシウム、シリカゲル、硫酸ナトリウム、モレキュラーシーブ、ゼオライトおよびホワイートカーボンなどが挙げられる。このうち、酸化カルシウムが好ましい。上記吸湿剤はその用途により適宜選択で

き、１種単独または２種以上混合して用いることができる。

[0243] 吸湿剤の配合量は、共重合体（Ａ）１００重量部に対して、通常０．５～１５重量部、好ましくは１．０～１２重量部、より好ましくは１．０～１０重量部である。またエチレン系重合体（Ｂ）が含まれる場合、吸湿剤の配合量は、共重合体（Ａ）およびエチレン系重合体（Ｂ）の合計１００重量部に対して、通常０．５～１５重量部、好ましくは１．０～１２重量部、より好ましくは１．０～１０重量部である。

[0244] 〔架橋ゴム〕

本発明の架橋ゴムは、例えば、以下に示す２つの方法で上記ゴム組成物を架橋して得られる。

[0245] １つ目の方法は、上記加硫剤を配合したゴム組成物を、通常、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、トランスファー成形機、熱空気、ガラスビーズ流動床、ＵＨＦ（極超短波電磁波）、スチームおよびＬＣＭ（熱溶融塩槽）などの加熱形態の加熱槽など種々の成形法によって所望形状に予備成形し、予備成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入して加熱する方法（ｉ）である。

[0246] 方法（ｉ）の場合、上述した加硫剤を用い、必要に応じて加硫促進剤および／または加硫助剤も併用して行う。また、加熱する際の温度としては、一般に１４０～３００℃、好ましくは１５０～２７０℃、より好ましくは１５０～２５０℃で、通常０．５～３０分間、好ましくは０．５～２０分間、より好ましくは０．５～１５分間加熱する。

[0247] 上記ゴム組成物を成形および加硫する際は、金型を用いてもよいし、用いなくてもよい。金型を用いない場合、ゴム組成物は通常連続的に成形および加硫される。

[0248] ２つ目の方法は、上記ゴム組成物を上記成形法によって予備成形し、電子線を照射する方法（ｉｉ）である。

[0249] 方法（ｉｉ）の場合、予備成形されたものに０．１～１０ＭｅＶの電子線を、吸収線量が例えば０．５～３５Ｍｒａｄ、好ましくは０．５～２０Ｍｒ

a d、より好ましくは1～10 Mradとなるように照射する。

[0250] 〔架橋発泡体〕

本発明の架橋発泡体は、上記ゴム組成物を架橋発泡成形して得られる架橋発泡体である。該架橋発泡体は、比重が0.02～0.3であることが好ましく、さらに好ましくは0.02～0.20であり、もっとも好ましくは0.02～0.10である。

[0251] 上記ゴム組成物を架橋発泡成形するためには、通常、ゴム組成物に発泡剤を添加し、架橋および発泡を行う。架橋発泡成形の一例としてはゴム組成物を、平板状ダイス（幅15mm、肉厚4mm）を装着した60φmm押出機を用いて、ダイス温度80℃、シリンダー温度60℃の条件で押し出し、板状に成形すると同時に加硫槽内に導入し、220℃で4分間加熱することで架橋および発泡を行い、板状スポンジを得る方法が挙げられる。

[0252] 本発明の架橋発泡体は、発泡倍率が大きいため比重が小さく、さらに形状安定性に優れる。このため、本発明の架橋発泡体を用いれば、軽量かつ柔軟な高発泡スポンジ、断熱スポンジおよびダムラバーなどを生産性良く得ることができる。

[0253] 本発明の架橋発泡体は、例えば、グラスランチャネルおよびウェザーストリップスポンジなどの自動車外装材やラジエーターホース材料などに好適に用いられる。

実施例

[0254] 本発明について、実施例を示してさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0255] 共重合体（A）およびゴム組成物の各物性は、以下に従い測定した。

[0256] 〔炭素原子数3～20の α -オレフィン〔B〕に由来する構造単位〕のモル量、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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〔C-1〕に由来する構造単位のモル%、および炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C

－ 2] に由来する構造単位のマール％]

^{13}C －NMRスペクトルメーターによる強度測定によって求めた。

装置：EX400核磁気共鳴装置（日本電子社製）

測定条件

周波数 : 100MHz
パルス幅 : 5.1 μ 秒 (45°)
繰り返し時間 : 5.5秒
積算回数 : 8000回
測定溶媒 : ODCB/C₆D₄ = 4/1 (体積比)
測定温度 : 120°C

〔炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に2個存在する非共役ポリエン [C－2] に由来する構造単位の見かけのヨウ素価 (IV) 〕

^1H －NMRスペクトルメーターおよび ^{13}C －NMRスペクトルメーターにより求めた。

装置：EX400核磁気共鳴装置（日本電子社製）

測定条件

周波数 : 400MHz
パルス幅 : 6.8 μ 秒 (45°)
繰り返し時間 : 7.0秒
積算回数 : 512回
測定溶媒 : ODCB-d₄
測定温度 : 120°C

〔ムニー粘度 [ML (1+4) 100°C] 〕

ムニー粘度 [ML (1+4) 100°C] は、ムニー粘度計（島津製作所社製 SMV202型）を用いて、JIS K 6300 に準拠して測定した。

[0257] なお、経験則から、160°Cで測定したムニー粘度 [ML (1+4) 160°C] と、100°Cで測定したムニー粘度 [ML (1+4) 100°C] とは

、以下の相関関係が認められる。

$$[0258] \quad [ML(1+4)100^{\circ}C] = 2.38 \times [ML(1+4)160^{\circ}C]$$

〔流動の活性化エネルギー (E_a)〕

170°Cおよび210°Cそれぞれの温度 (T 、単位；°C)における共重合体 (A) の熔融複素粘度 - 周波数曲線 (熔融複素粘度の単位；Pa/sec、周波数の単位；Hz) を、温度 - 時間重ね合わせの原理に基づいて、各温度 (T) での熔融複素粘度 - 周波数曲線毎に、190°Cでの共重合体 (A) の熔融複素粘度 - 周波数曲線に重ね合わせた際に得られる各温度 (T) でのシフトファクター (a_T) とから、最小自乗法により、 $[\ln(a_T)]$ と $[1/(T+273.16)]$ との一次近似式 (下記 (I) 式) を算出した。次に、該一次式の傾き m と下記式 (I I) とから E_a を求めた。

$$[0259] \quad \ln(a_T) = m(1/(T+273.16)) + n \quad (I)$$

$$E_a = [0.008314 \times m] \quad (I I)$$

a_T : シフトファクター、 E_a : 流動の活性化エネルギー (単位；kJ/mol)

T : 温度 (単位；°C)、 n : Y軸切片

上記計算は、市販の計算ソフトウェア (ティ・エイ・インスツルメント・ジャパン社製 RSI Orchestrator VER. 6. 6. 3) を用いて行った。

[0260] なお、シフトファクター (a_T) はそれぞれの温度 (T) における熔融複素粘度 - 周波数の両対数曲線を、 $\log(Y) = -\log(X)$ 軸方向に移動させて (但し、Y軸と熔融複素粘度、X軸を周波数とする)、190°Cでの熔融複素粘度 - 周波数曲線に重ね合わせた際の移動量であり、該重ね合わせでは、それぞれの温度 (T) における熔融複素粘度 - 周波数の両対数曲線は、各曲線ごとに、周波数を a_T 倍に、熔融複素粘度を $1/a_T$ 倍に移動させる、また、170°C、190°Cおよび210°Cの3点の値から (I) 式を最小自乗法で求めるときの相関係数は、通常、0.99以上である。

[0261] 前記熔融複素粘度 - 周波数曲線の測定は、粘弾性測定装置 (レオメトリック社製の粘弾性試験機 (型式RDS-2)) を用いて測定した。具体的には

、試料として、共重合体（A）を190℃でプレスして得た2mm厚のシートから、直径25mm×2mm厚の円盤状に成形したものを使用し、以下の条件で測定を行った。なお、データ処理ソフトとしてRSI Orchestrator VER. 6. 6. 3（ティ・エイ・インスツルメント・ジャパン社製）を用いた。また、測定試料には予め酸化防止剤を適量（例えば1000ppm）を配合することが好ましい。

[0262] Geometry：パラレルプレート

測定温度：170℃、190℃、210℃

周波数：0.5～79.577Hz

歪率：1.0%

上記条件で粘度の周波数依存性を測定し、上述したアレニウスプロットを導出することで流動の活性化エネルギーを算出した。

[0263] 以下、ゴム組成物の各物性の測定方法を示す。

[0264] 〔最低粘度（Vm）およびスコーチ時間（t5）〕

未加硫ゴムの物性試験はJIS K6300に準拠して行った。具体的には、ムーニー粘度計（島津製作所社製SMV202型）を用いて、125℃において、ムーニー粘度の変化を測定し、測定開始から最低粘度（Vm）を求め、さらにその最低粘度Vmより5ポイント上昇するまでの時間を求め、これをスコーチ時間（t5、min）とした。

[0265] 〔比重〕

チューブ状スポンジの上部を20mm×20mmの試験片で打ち抜き、表面の汚れをアルコールで拭き取った。この試験片を25℃雰囲気下で自動比重計（東洋精機製作所社製：M-1型）に取り付け、空気中と純水中の質量の差から比重測定を行った。

[0266] 〔加硫と発泡のタイミング（TP20-TS1、min）〕

加硫と発泡のタイミング（TP20-TS1、min）測定は、アルファテクノロジー社製ローターレスレオメーターMDR2000Pを用いて行った。

[0267] 具体的には、まず予備試験として、加硫剤と発泡剤を任意量含有するゴム組成物 6 g を 160℃で5分間空試験を行い、チャンバーからはみ出した余剰試料を取り除いて得られた架橋発泡体の重量Wを測定した。次いで本試験として、予備試験に用いたゴム組成物W g をチャンバーに入れ、160℃で20分間測定を行った。発泡速度の指標であるTP20 (min) は、発泡圧力の最大値と最小値との差の20%に達するまでの時間より算出し、TS1は架橋トルクの最小値から1 dNm上昇するまでの時間より算出した。これより加硫と発泡のタイミング (TP20-TS1、min) を導出し、数値が負になった時には発泡反応が架橋反応よりも速いことを示す。

[0268] [混練加工性評価]

MIXTRON BB MIXER (神戸製鋼所社製、BB-4型、容積2.95L、ローター4WH) を用いて、共重合体ゴム100重量部に対して、加工助剤としてステアリン酸を2重量部、補強剤として「旭#50G」(商品名；旭カーボン社製) を「旭#50G」(商品名；旭カーボン社製) を30重量部、無機充填剤として「ホワイトンSB」(商品名；白石カルシウム社製) を150重量部および軟化剤として「ダイアナプロセスオイルPS-430」(商品名；出光興産社製) をムーニー粘度値が共重合ゴムのムーニー粘度値 [ML (1+4) 100℃] +20になるように加え混練した。

[0269] なお、添加するプロセスオイル量を変化させたのは発泡に係る重要な要素の一つとなる発泡媒体 (ゴム組成物) の粘度を一定に保つため、用いる共重合体ゴムのムーニー粘度により調整するように設定した。

[0270] 混練条件は、ローター回転数が50rpm、フローティングウェイト圧力が3kg/cm²、混練時間が5分間で行い、得られた混練物を排出時のまとまり性を以下の基準により3段階で評価した。

[0271] AA：一塊で排出され、練り残りが無い。

[0272] BB：若干の練り残りが見られ、一塊で排出され難い。

[0273] CC：カーボンブラック、オイルがそのまま残り、一塊で排出されない

。

[0274] 〔形状安定性評価〕

得られた平板状スポンジ（架橋発泡体）の断面形状を以下のように評価し、下記基準により判定した。

[0275] A A：成形体上部の弧の半径（R） ≥ 30 mmの板状スポンジ（形状例を図1に示す。）

B B：成形体上部の弧の半径（R） < 30 mmの山形（半円状）スポンジ（形状例および弧の半径（R）の概念図を図2に示す。）

〔引張強度（TB）および引張伸び（EB）〕

チューブ状スポンジの上部を長さ方向に、JIS K 6251（1993年）に記載の3号型ダンベルで打ち抜いて試験片を得た。該試験片を用いて同じくJIS K 6251第3項に規定された方法に従い、測定温度25℃、引張速度500 mm／分の条件で引張試験を行い、引張強度TB（MPa）および破断時の引張伸びEB（%）を測定した。

[0276] 〔圧縮永久歪み（CS）〕

JIS K 6262に準じて測定を行った。サンプルは、発泡体を $\Phi 30$ mm、厚み15 mm以上の円柱形に切り出し、円柱の2つの平行平面のそれぞれについて、該平行平面の表面から2.5 mm以上切り取って、厚みを10 mmとしたものを用いた。発泡体から円柱形への切り出し、および平行平面の表面からの発泡体切り出しは円柱抜きダンベル型を使用した。

[0277] このサンプルを、50%圧縮、50℃の環境にて6時間静置し、圧縮から開放して30分後に測定した。

[0278] 熱圧縮処理後のサンプルの高さを測定し、以下の計算式で圧縮永久歪み（%）を算出した。

[0279] 圧縮永久歪み（%） $= \{ (t_0 - t_1) / (t_0 - t_2) \} \times 100$

t_0 ：サンプルの試験前の高さ

t_1 ：サンプルを圧縮から開放して30分後の高さ

t_2 ：サンプルの測定金型に取り付けた状態での高さ

〔形状保持率〕

円筒形状に成形したゴム組成物の架橋および発泡後のスポンジの高さおよび直径の比を測定し、形状保持率（％）とした。

[0280] 形状保持率（％）＝（ L/D ）× 100

L：円筒形状スポンジの高さ

D：円筒形状スポンジの内径（水平方向の外形の最大値）

〔ホースの収縮率〕

未加硫ホースを長さ 15 cm にカットし、200℃で10分間加熱することによって架橋物を得た。架橋物の長さを測定し、収縮率を算出した。

収縮率（％）＝（15－L）／15×100

ここで、Lは架橋物の長さ（cm）を表す。

[0281] 〔表面外観〕

チューブ状スポンジを長さ方向に30cm切断し、一般にブツと呼ばれる、スポンジ表面の凸になった部分の数を目視でカウントした。

[0282] 〔硬度〕

タイプAデュロメータ硬度は、JIS K 6253に従って測定した。

[0283] アスカーC硬度は、JIS K 7312－1996付属書2記載の「スプリング硬さ試験タイプC試験方法」に従って、23℃の温度下で測定を行った。

[0284] 〔メルトフローレート（MFR）〕

ASTM D 1238に従って、190℃の温度下で求めた。

[0285] 2. 16 kg 荷重での測定値をMFR₂、10 kg 荷重での測定値をMFR₁₀とした。

[0286] 〔B値、T $\alpha\beta$ 強度比〕

NMR測定装置JEOL-GX270（日本電子社製）を用いて測定した。測定は、サンプル濃度5質量%になるように調整されたヘキサクロロブタジエン／ベンゼン-d₆=2／1（体積比）の混合溶液を用いて、67.8 MHz、25℃、ベンゼン-d₆（128 ppm）基準で行う。測定された¹³C-

NMRスペクトルを、リンデマン・アダムスの提案（「Analytical Chemistry」、1971年、第43巻、p.1245）、J. C. Randall著（「Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics」、1989年、C29、p.201）に従って解析して $T\alpha\beta/T\alpha\alpha$ 強度比を求めた。

[0287] 〔実施例1〕

攪拌翼を備えた容積300Lの重合器を用いて連続的に、成分[A]：エチレン、成分[B]：プロピレン、成分[C-1]：5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）および成分[C-2]：5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）からなる四元共重合体の重合反応を95℃にて行った。

[0288] 重合溶媒としてはヘキサン（フィード量41kg/h）を用いて、エチレンフィード量を5.3kg/h、プロピレンフィード量を5.6kg/h、ENBフィード量を900g/h、VNBフィード量を90g/hとして重合器に連続供給した。重合圧力を1.5MPaに保ちながら主触媒として、上記式（VII）で表される構造を有する触媒である（*t*-ブチルアミド）ジメチル（ η^5 -2-メチル-*s*-インダセン-1-イル）シランチタニウム（II）1，3-ペンタジエンを用いて、0.05mmol/hとなるよう重合器に連続的に供給した。また、共触媒として $(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ を0.25mmol/h、有機アルミニウム化合物としてトリイソブチルアルミニウム（TIBA）を15mmol/hとなるように、それぞれを重合器に連続的に供給した。

[0289] このようにして、エチレン、プロピレン、ENBおよびVNBからなる共重合体を、16.6重量%含む重合液を得た。重合器下部から抜き出した重合液中に少量のメタノールを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重合体を溶媒から分離した後、80℃で一昼夜減圧乾燥した。重合条件および得られた共重合体（A）の物性を表1に示す。

[0290] 〔実施例2～7〕および〔比較例1～3〕

実施例1において、エチレン、プロピレン、ENBおよびVNBのフィード量を変更した以外は実施例1と同様の条件で合成した。重合条件および得

られた共重合体（A）の物性を表1に示す。

[0291] 〔比較例4〕

攪拌翼を備えた容積15Lの重合器を用いて、連続的にエチレン、プロピレンおよび5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）の三元共重合体の重合反応を行った。

[0292] 重合器上部から重合溶媒としてヘキサンを5L/hの速度で連続的に供給し、一方、重合器下部から重合器中の重合液が常に5リットルとなるように連続的に重合液を抜き出した。触媒として、 VOCl_3 および $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ を使用した。 VOCl_3 は重合器中のバナジウム原子濃度が0.55mmol/Lとなるように、また $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ は重合器中のアルミニウム原子濃度が3.3mmol/Lとなるように重合器中に連続的に供給した。

[0293] モノマーのエチレンは170L/h、およびプロピレンは375L/hの速度で重合器に連続供給した。またENBは、重合器中の濃度が7.5g/Lとなるように連続供給した。分子量調整剤としては水素を使用し、これを重合器ガス相の水素濃度が3.1mol%となるように供給した。共重合反応は重合圧力を0.7MPaに保ちながら、重合器外部ジャケットに冷却水を循環させることにより、40℃の温度で行った。

[0294] このような反応により、エチレン、プロピレンおよびENBからなる共重合体が均一な重合液として得られた。重合器下部から抜き出した重合液中に少量のメタノールを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重合体を溶媒から分離した後、80℃で一昼夜減圧乾燥した。以上の操作でエチレン、プロピレン、ENBからなる共重合体が毎時265gの速度で得られた。

[0295]

[表1]

表1. 共重合体ゴムの物性

	共重合体(A)の物性						
	ブレン [モル%]	非共役ポリエン モル%の合計	ENB/VNB モル%の比	VNB ヨウ素価 /(g/100g)	ML(1+4)100°C	流動の活性化エネルギー kJ/mol	
実施例 1	41.2	2.76	87.3/12.7	1.42	28	41.2	
実施例 2	41.1	2.65	88.3/11.7	1.13	25	39.9	
実施例 3	41.0	2.58	88.4/11.6	1.04	25	37.9	
実施例 4	40.0	2.47	92.7/7.3	0.5	27	35.5	
実施例 5	38.8	2.94	88.4/11.6	1.32	45	39.3	
実施例 6	31.2	2.51	88.0/12.0	1.11	78	38.1	
実施例 7	34.4	1.85	81.2/18.8	1.42	40	39.3	
比較例 1	40.7	3.22	95.1/4.9	0.40	110	34.3	
比較例 2	37.7	3.41 ^{*1}	—	0	38	31.1	
比較例 3	39.9	3.11 ^{*1}	—	0	39	34.0	
比較例 4	35.8	3.30 ^{*1}	—	0	43	30.3	

*1 ...非共役ポリエンとしては、ENBのみを用いた。

[0296] 〔実施例 8〕

本発明のゴム組成物およびスポンジ（架橋発泡体）は、次のような製造方法によって得た。

[0297] まず、本発明のゴム組成物における加硫および発泡する前のゴム組成物は、MIXTRON BB MIXER（神戸製鋼所社製、BB-4 型、容積 2.95 L、ローター 4WH）を用いて、共重合体（実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体）100 重量部に対して、ポリエチレン（商品名；ミラソン 27）を 20 重量部、加硫助剤として「META-Z 102」（商品名；井上石灰工業社製）を 8 重量部、加工助剤としてステアリン酸を 2 重量部、活性剤として「PEG#4000」（商品名；ポリエチレングリコール、ライオン社製）を 1 重量部、補強剤として「旭#50G」（商品名；旭カーボン社製）を 30 重量部、無機充填剤として「ホワイトン SB」（商品名；白石カルシウム社製）を 150 重量部および軟化剤として「ダイアナプロセスオイル PS-430」（商品名；出光興産社製）を 45 重量部混練した。混練条件は、ローター回転数が 50 rpm、フローティングウェイト圧力が 3 kg/cm²、混練時間が 5 分間で行い、混練排出温度は 145℃であった。

[0298] 次いで、上記配合物が温度 40℃となったことを確認した後、14 インチロールを用いて上記配合物に加硫促進剤として「サンセラー M」（商品名；三新化学工業社製）を 1.5 重量部、加硫促進剤として「サンセラー BZ」（商品名；三新化学工業社製）を 1.5 重量部、加硫促進剤として「サンセラー PZ」（商品名；三新化学工業社製）を 1.5 重量部、加硫促進剤として「サンセラー BUR」（商品名；三新化学工業社製）を 1.0 重量部、加硫剤としてイオウを 1.5 重量部、発泡剤として「ビニホール AC#LQ」（商品名；永和化成工業社製）を 20 重量部および発泡助剤として「セルペーパースト K5」（商品名；永和化成工業社製）を 1.5 重量部混練した。混練条件は、ロール温度を前ロール／後ロール＝80℃／80℃、ロール周速を前ロール／後ロール＝13 rpm／11.5 rpm、ロール間隙を 5 mm と

して混練時間 15 分間で分出した。

[0299] 次に、このゴム配合物を平板状ダイス（幅 15 mm、厚み 4 mm）を装着した 50 φ mm 押出機を用いてダイス温度 80 °C、シリンダー温度 60 °C の条件で押出し、平板状に成形した。この成形体を成形と同時に加硫槽内に導入し、220 °C の温度で 4 分間加熱することで、架橋反応および発泡反応を行い、平板状スポンジを得た。平板状スポンジの各物性値を表 2 に示す。

[0300] 〔実施例 9〕

実施例 8 において、共重合体（A）（共重合体ゴム）として、実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、実施例 2 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用いた以外は、実施例 8 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 2 に示す。

[0301] 〔実施例 10〕

実施例 8 において、共重合体（A）として、実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、実施例 3 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用いた以外は、実施例 8 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 2 に示す。

[0302] 〔実施例 11〕

実施例 8 において、共重合体（A）として、実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、実施例 4 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用いた以外は、実施例 8 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 2 に示す。

[0303] 〔実施例 12〕

実施例 8 において、共重合体（A）として、実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、実施例 5 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用いた以外は、実施例 8 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 2 に示す。

[0304] 〔実施例 13〕

実施例 12 において、加硫促進剤として用いた「サンセラーBUR」（商

品名；三新化学工業社製）を 1.0 重量部から 0.5 重量部に変更し、発泡助剤として用いた「セルペースト K5」（商品名；永和化成工業社製）を 1.5 重量部から 2.0 重量部に変更した以外は、実施例 12 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 2 に示す。

[0305] 〔実施例 14〕

実施例 12 において、加硫促進剤として用いた「サンセラーBUR」（商品名；三新化学工業社製）を 1.0 重量部から 1.5 重量部に変更した以外は、実施例 12 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 2 に示す。

[0306] 〔実施例 15〕

実施例 12 において、加硫促進剤として用いた「サンセラーBUR」（商品名；三新化学工業社製）を 1.0 重量部から 1.5 重量部に変更し、発泡助剤として用いた「セルペースト K5」（商品名；永和化成工業社製）を 1.5 重量部から 1.0 重量部に変更した以外は、実施例 12 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 3 に示す。

[0307] 〔実施例 16〕

実施例 8 において、共重合体（A）として、実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、実施例 6 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用いた以外は、実施例 8 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 3 に示す。

[0308] 〔実施例 17〕

実施例 8 において、共重合体（A）として、実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、実施例 7 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用いた以外は、実施例 8 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 3 に示す。

[0309] 〔比較例 5〕

実施例 8 において、共重合体ゴムとして、実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、比較例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用いた以外は、実施例 8 と同様に行った。平板状

スポンジの各物性値を表 3 に示す。

[0310] 〔比較例 6〕

実施例 8 において、共重合体ゴムとして、実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、比較例 2 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用い、加硫促進剤として用いた「サンセラーBUR」（商品名；三新化学工業社製）を 1.0 重量部から 0.5 重量部に変更し、発泡助剤として用いた「セルペースト K5」（商品名；永和化成工業社製）を 1.5 重量部から 2.0 重量部に変更した以外は、実施例 8 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 3 に示す。

[0311] 〔比較例 7〕

実施例 8 において、共重合体ゴムとして、実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、比較例 2 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用いた以外は、実施例 8 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 3 に示す。

[0312] 〔比較例 8〕

実施例 8 において、共重合体ゴムとして、実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、比較例 2 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用い、加硫促進剤として用いた「サンセラーBUR」（商品名；三新化学工業社製）を 1.0 重量部から 1.5 重量部に変更し、発泡助剤として用いた「セルペースト K5」（商品名；永和化成工業社製）を 1.5 重量部から 1.0 重量部に変更した以外は、実施例 8 と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表 3 に示す。

[0313] 〔比較例 9〕

実施例 8 において、共重合体ゴムとして、実施例 1 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、比較例 3 のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用い、加硫促進剤として用いた「サンセラーBUR」（商品名；三新化学工業社製）を 1.0 重量部から 0.5 重量部に変更し、発泡助剤として用いた「セルペースト K5」（商品名；永和化成工業社

製)を1.5重量部から2.0重量部に変更した以外は、実施例8と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表4に示す。

[0314] 〔比較例10〕

実施例8において、共重合体ゴムとして、実施例1のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、比較例3のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用いた以外は、実施例8と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表4に示す。

[0315] 〔比較例11〕

実施例8において、共重合体ゴムとして、実施例1のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、比較例4のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用い、加硫促進剤として用いた「サンセラーBUR」(商品名;三新化学工業社製)を1.0重量部から0.5重量部に変更し、発泡助剤として用いた「セルペーストK5」(商品名;永和化成工業社製)を1.5重量部から2.0重量部に変更した以外は、実施例8と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表4に示す。

[0316] 〔比較例12〕

実施例8において、共重合体ゴムとして、実施例1のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体に代えて、比較例4のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を用いた以外は、実施例8と同様に行った。平板状スポンジの各物性値を表4に示す。

[0317]

[表2]

表2. 架橋発泡体の物性

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
使用した共重合体 (A)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 5	実施例 5
TP20-TS1	V _m	14	13	14	14	17	17	17
	Min	-0.8	-0.9	-0.7	-1.0	-1.1	-1.8	0.4
混練加工性		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
形状安定性		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
比重		0.07	0.08	0.08	0.14	0.08	0.10	0.08

[表3]

表3. 架橋発泡体の物性

	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
使用した共重合体(A)	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 2	比較例 2
V _m	17	30	18	54	17	17	17
TP20-TS1	1.4	-0.4	-2.2	-0.6	-1.6	0.2	1.0
混練加工性	AA	BB	AA	CC	AA	AA	AA
形状安定性	AA	AA	AA	AA	BB	BB	BB
比重	0.09	0.22	0.18	0.89	0.56	0.45	0.35

[0319]

[表4]

表4. 架橋発泡体の物性

		比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
使用した共重合体 (A)		比較例 3	比較例 3	比較例 4	比較例 4
Vm		18	18	20	20
TP20-TS1	min	-2.1	-0.3	-1.5	-0.1
混練加工性		AA	AA	AA	AA
形状安定性		BB	BB	BB	BB
比重		0.49	0.35	0.38	0.35

[0320] 【実施例 18】共重合体 (A1) の製造

容積 300 リットルの攪拌翼付き重合器を用いて 95°C の温度下で連続的に成分 [A] : エチレン、成分 [B] : プロピレン、成分 [C-1] : 5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) および成分 [C-2] : 5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) からなる四元共重合体の重合を行った。

[0321] このとき、重合溶媒としてヘキサン (フィード量 41 kg/h) を使用し、エチレンフィード量を 5.3 kg/h、プロピレンフィード量を 5.6 kg/h、ENB フィード量を 900 g/h、VNB フィード量を 90 g/h、水素フィード量を 100 NL/h として重合器に連続的に供給した。重合圧力を 1.5 MPa に保持しながら、主触媒として前記式 (V I I I) で表される化合物 (t-ブチルアミド) ジメチル (η^5 -2-メチル-8-インダセン-1-イル) シランチタニウム (I I) 1, 3-ペンタジエンをフィード量が 0.05 mmol/h となるように重合器に連続的に供給した。共触媒として $(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ を 0.25 mmol/h およびトリイソブチルアルミニウム (TIBA) を 15 mmol/h となるように重合器にそれぞれ連続的に供給した。

[0322] このようにして、エチレン、プロピレン、ENB および VNB からなる共重合体 (A1) を 16.6 重量% 含む重合溶液を得た。重合器下部から抜き出した重合液中に少量のメタノールを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重合体を溶媒から分離した後、80°C で一昼夜減

圧乾燥した。

[0323] 得られた共重合体（A 1）のプロピレンに由来する構造単位は41.2モル%、非共役ポリエンに由来する構造単位は2.76モル%、ENB〔C-1〕に由来する構造単位とVNB〔C-2〕に由来する構造単位とのモル比（〔C-1〕／〔C-2〕）は87.3／12.7、VNBに由来する構造単位の見かけのヨウ素価は1.42 g／100 g、ムーニー粘度〔ML（1+4）100℃〕は28、流動の活性化エネルギー（E_a）は41.2 kJ／molであった。

[0324] 共重合体（A 1）の組成および各物性値を表5に示す。

[0325] 〔実施例19〕共重合体（A 2）の製造

容積300リットルの攪拌翼付き重合器を用いて95℃の温度下で連続的に成分〔A〕：エチレン、成分〔B〕：プロピレン、成分〔C-1〕：5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）および成分〔C-2〕：5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）からなる四元共重合体の重合を行った。

[0326] このとき、重合溶媒としてヘキサン（フィード量37.5 kg／h）を使用し、エチレンフィード量を3.7 kg／h、プロピレンフィード量を3.7 kg／h、ENBフィード量を2.0 kg／h、VNBフィード量を67 g／h、水素フィード量を20 NL／hとして重合器に連続的に供給した。重合圧力を2.1 MPaに保持しながら、主触媒として式（V I I）で表される化合物（*t*-ブチルアミド）ジメチル（ η^5 -2-メチル-*s*-インダセン-1-イル）シランチタニウム（I I）1, 3-ペンタジエンをフィード量が0.09 mmol／hとなるように重合器に連続的に供給した。共触媒として(C₆H₅)₃CB(C₆F₅)₄を0.44 mmol／hおよびトリイソブチルアルミニウム（T I B A）を7.0 mmol／hとなるように重合器にそれぞれ連続的に供給した。

[0327] このようにして、エチレン、プロピレン、ENBおよびVNBからなる共重合体（A 2）を18.0重量%含む重合溶液を得た。重合器下部から抜き出した重合液中に少量のメタノールを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重合体を溶媒から分離した後、80℃で一昼夜減圧乾燥した。

[0328] 得られた共重合体（A2）のプロピレンに由来する構造単位は41.1モル%、非共役ポリエンに由来する構造単位は4.53モル%、ENB〔C-1〕に由来する構造単位とVNB〔C-2〕に由来する構造単位とのモル比（〔C-1〕／〔C-2〕）は96.7／3.3、VNBに由来する構造単位の見かけのヨウ素価は0.49g／100g、ムーニー粘度〔ML（1+4）100℃〕は85、流動の活性化エネルギー（E_a）は37.2kJ／molであった。

[0329] 共重合体（A2）の組成および各物性値を表5に示す。

[0330]

[表5]

表 5

	プロピレン [mol%]	非共役 モノエン [mol%]	[C-1]/[C-2] [mol/mol]	見かけの ヨウ素価 [g/100g]	ムーニー粘度	流動の活性化 エネルギー [kJ/mol]
共重合体(A1)	41.2	2.76	87.3/12.7	1.42	28	41.2
共重合体(A2)	41.1	4.53	96.7/3.3	0.49	85	37.2

[0331] [製造例1] エチレン・ブテン共重合体(B2)の製造

十分に窒素置換した容積 1.5 リットルの攪拌翼付き SUS 製オートクレーブに、室温下でヘプタン 750 ml、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) のヘキサン溶液 (濃度 1.0 mmol/ml) 0.15 ml を装入した。このオートクレーブに、攪拌翼を回し、かつ、氷冷しながら 1-ブテン 6 g、水素 150 Nm³ を装入した。次にオートクレーブを 100°C まで加熱し、さらに、全圧が 0.6 MPa G となるようにエチレンで加圧した。オートクレーブの内圧が 0.6 MPa G になったところで、窒素を圧入して [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] チタンジクロリドのトルエン溶液 (濃度 0.001 mmol/ml) 0.38 ml、トリフェニルカルベニウム (テトラキスペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (濃度 0.004 mmol/ml) 0.38 ml を導入し、重合を開始した。その後 5 分間、オートクレーブを内温 100°C になるように温度調節し、かつ、圧力が 0.6 MPa G となるように直接的にエチレンの供給を行った。重合開始から 5 分後、オートクレーブに窒素を圧入してメタノール 5 ml を導入して重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。重合溶液を攪拌しながら 3 リットルのメタノールを注ぎ、130°C、13 時間、減圧下で乾燥して 12 g のエチレン・ブテン共重合体 (B2) を得た。この操作を繰り返して、エチレン・ブテン共重合体 (B2) を集め、溶融混練した。

[0332] エチレン・1-ブテン共重合体 (B2) は、全構造単位 100 モル%中、エチレンに由来する構造単位を 90 モル%、1-ブテンに由来する構造単位を 10 モル%含有していた。

[0333] 溶融混練後のエチレン・1-ブテン共重合体 (B2) の性状を表 6 に示す。

[0334]

[表6]

表 6

ポリマー性状	エチレン・1-ブテン 共重合体 (B2)
密度 [g/cm ³]	0.905
メルトフローレート	1.2
MFR ₁₀ /MFR ₂	9.6
Mw/Mn	2
B値	1
T α β /T α α	0.3

[0335] [実施例20]

MIXTRON BB MIXER（神戸製鋼所社製、BB-4型、容積2.95リットル、ローター4WH）を用いて、実施例18で得られた共重合体（A1）を30重量部、共重合体（B1）として「三井EPT3090EM」（商品名；三井化学社製、エチレンに由来する構造単位58重量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）に由来する構造単位4.3重量%、ムーニー粘度[ML（1+4）125℃]58、流動の活性化エネルギー（E_a）30.5kJ/mol、油展量10phr）を77重量部、加硫助剤として酸化亜鉛を5重量部、加工助剤としてステアリン酸を1重量部、補強剤として「旭#60」（商品名；旭カーボン社製）を130重量部、無機充填剤として「ホワイトンSB」（商品名；白石カルシウム社製）を30重量部、軟化剤として「ダイナプロセスオイル PS-430」（商品名；出光興産社製）を68重量部、活性剤として「PEG#4000」（商品名；ライオン社製）を1重量部配合して混練した。混練条件は、ローター回転数50rpm、フローティングウェイト圧力3kg/cm²、混練時間5分間であり、混練排出温度は145℃であった。

[0336] 次に、溶融混練後の上記配合物が40℃になったことを確認した後、上記配合物に加硫促進剤として「サンセラーCM-G」（商品名；三新化学工業社製）を0.5重量部、「サンセラーTT」（商品名；三新化学工業社製）

を0.5重量部、「サンセラーBZ」（商品名；三新化学工業社製）を1.5重量部、「サンセラー22-C」（商品名；三新化学工業社製）を0.5重量部、加硫剤として硫黄を0.3重量部、「サンフェルR」（商品名；三新化学工業社製）を1.5重量部および吸湿剤として酸化カルシウムを7重量部配合して14インチロールを用いて混練した。混練条件として、ロール温度を前ロール／後ロール＝65℃／50℃、ロール周速を前ロール／後ロール＝13rpm／11.5rpm、ロール間隙を5mm、混練時間を15分間とした。

[0337] 次に、この配合物をホース形状ダイス（外径18mm、内径13.5mm）を装着した60φmm押出機を用いてダイス温度80℃、シリンダー温度60℃の条件で押し出し、未加硫ホースを得た。この成形体を成形と同時に加硫槽内に導入し、220℃の温度で5分間加熱することで、架橋を行い、架橋ホースを得た。

[0338] 得られた架橋ホースの各物性値を表7に示す。なお、硬度、引張強度および引張伸びは170℃、15分の条件で成形したプレスシートを用い測定した。

[0339] 〔比較例13〕

実施例20において、実施例18で得られた共重合体（A1）を使用せず、共重合体（B1）「三井EPT3090EM」を77重量部から110重量部に変更し、軟化剤として「ダイアナプロセスオイル PS-430」（商品名；出光興産社製）を68重量部から90重量部に変更した以外は実施例20と同様にして架橋ゴムを得た。

[0340] 架橋ゴムの各物性値を表7に示す。

[0341]

[表7]

表 7

	実施例20	比較例13
共重合体(A1)	30	—
共重合体(B1)「三井EPT3090EM」	77	110
硬度(タイプAデュロメータ)	70	70
引張強度 [MPa]	11.5	11.4
引張伸び [%]	520	530
収縮率 [%]	1.9	4.2

[0342] [実施例 21]

MIXTRON BB MIXER (神戸製鋼所社製、BB-4型、容積 2.95リットル、ローター4WH)を用いて、実施例18で得られた共重合体(A1)を30重量部、共重合体(B1)として「三井EPT3090EM」(商品名;三井化学社製、エチレンに由来する構造単位48重量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)に由来する構造単位5.2重量%、ムーニー粘度[ML(1+4)125℃]59、流動の活性化エネルギー(Ea)30.5kJ/mol、油展量10phr)を77重量部、加硫助剤として「META-Z102」(商品名;井上石灰工業社製)を5重量部、加工助剤としてステアリン酸を2重量部、活性剤として「アーカード2HF」(商品名;ライオン・アクゾ社製)を2重量部、補強剤として「旭#50」(商品名;旭カーボン社製)を75重量部、「旭#60G」(商品名;旭カーボン社製)を15重量部、無機充填剤として「ホワイトンSB」(商品名;白石カルシウム社製)を30重量部、軟化剤として「ダイアナプロセスオイル PS-430」(商品名;出光興産社製)を65重量部、および活性剤として「PEG#4000」(商品名;ライオン社製)を0.5重量部配合して混練した。混練条件は、ローター回転数50rpm、フローティングウェイト圧力3kg/cm²、混練時間5分間であり、混練排出温度は145℃であった。

[0343] 次に、溶融混練後の上記配合物が40℃になったことを確認した後、上記配合物に加硫促進剤として「サンセラーM」（商品名；三新化学工業社製）を0.8重量部、「サンセラーEZ」（商品名；三新化学工業社製）を1.5重量部、「サンセラーPZ」（商品名；三新化学工業社製）を0.8重量部、加硫剤として硫黄を0.8重量部、発泡剤として「ビニホールAC-2F」（商品名；永和化成工業社製）を3重量部、発泡助剤として「セルペーストK5」（商品名；永和化成工業社製）を2重量部、および吸湿剤として酸化カルシウムを2重量部配合して14インチロールを用いて混練した。混練条件として、ロール温度を前ロール／後ロール＝65℃／50℃、ロール周速を前ロール／後ロール＝13rpm／11.5rpm、ロール間隙を5mm、混練時間を15分間とした。

[0344] 次に、この配合物をチューブ状ダイス（内径12mm、肉厚1.5mm）を装着した60φmm押出機を用いてダイス温度80℃、シリンダー温度60℃の条件で押し出し、チューブ状に成形した。この成形体を成形と同時に加硫槽内に導入し、230℃の温度で5分間加熱することで、架橋および発泡を行い、スポンジゴムを得た。

[0345] スポンジゴムの各物性値を表8に示す。

[0346] 実施例21では、比較例14および15と比べ、形状保持率が良好である。共重合体（A1）をEPDMにブレンドすることで、発泡時のガス抜けが抑制され、効果的に低比重化されることが分かる。

[0347] 〔比較例14〕

実施例21において、実施例18で得られた共重合体（A1）に代えて、三井EPT4021（商品名；三井化学社製、エチレンに由来する構造単位51重量%、ジエンに由来する構造単位8.1重量%、ムーニー粘度〔ML（1+4）100℃〕24）を使用した以外は実施例21と同様にしてスポンジゴムを得た。

[0348] スポンジゴムの各物性値を表8に示す。

[0349] 〔比較例15〕

実施例 21 において、実施例 18 で得られた共重合体 (A1) を使用せず、共重合体 (B1) 「三井 EPT 3090EM」を 77 重量部から 110 重量部に変更し、軟化剤「ダイアナプロセスオイル PS-430」を 65 重量部から 62 重量部に変更した以外は実施例 21 と同様にしてスポンジゴムを得た。

[0350] スポンジゴムの各物性値を表 8 に示す。

[0351] [表 8]

表 8

	実施例 21	比較例 14	比較例 15
共重合体 (A1)	30		
三井 EPT 4021		30	
共重合体 (B1) 「三井 EPT 3090EM」	77	77	110
V _m	45	45	49
t ₅ [min]	3.3	3.3	3.4
比重	0.54	0.62	0.59
形状保持率 [%]	85	81	80

[0352] 共重合体 (A1) ではなく従来の EPDM を「三井 EPT 3090EM」にブレンドした比較例 14 および「三井 EPT 3090EM」のみを用いた比較例 15 では、発泡時にガスが抜けやすく低比重化が困難であり、得られたスポンジゴムは実施例 21 に比べ、形状保持率が低かった。

[0353] [実施例 22]

MIXTRON BB MIXER (神戸製鋼所社製、BB-4 型、容積 2.95 リットル、ローター 4WH) を用いて、実施例 19 で得られた共重合体 (A2) を 70 重量部、共重合体 (B1) として「三井 EPT 3092M」(商品名; 三井化学社製、エチレンに由来する構造単位 66 重量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) に由来する構造単位 4.6 重量%、ムーニー粘度 [ML (1+4) 125°C] 61、流動の活性化エネルギー (E_a) 30.9 kJ/mol) を 30 重量部、加硫助剤として「MET A-Z 102」(商品名; 井上石灰工業社製) を 8 重量部、加工助剤として

ステアリン酸を2重量部、活性剤として「アクチプラスト」（商品名；ライオン社製）を3重量部、補強剤として「旭#55」（商品名；旭カーボン社製）を114重量部、無機充填剤として「ホワイトンSB」（商品名；白石カルシウム社製）を60重量部、軟化剤として「ダイアナプロセスオイル PS-430」（商品名；出光興産社製）を45重量部、および活性剤として「PEG#4000」（商品名；ライオン社製）を1.0重量部配合して混練した。混練条件は、ローター回転数50rpm、フローティングウェイト圧力3kg/cm²、混練時間5分間であり、混練排出温度は145℃であった。

[0354] 次に、熔融混練後の上記配合物が温度40℃となったことを確認した後、上記配合物に加硫促進剤として「サンセラーM」（商品名；三新化学工業社製）を0.7重量部、「ノクセラーMDB」（商品名；大内新興化学工業社製）を1.3重量部「サンセラーBZ」（商品名；三新化学工業社製）を2.0重量部、「サンセラー22-C」（商品名；三新化学工業社製）を1.0重量部、加硫剤として硫黄を1.5重量部、および吸湿剤として酸化カルシウムを7重量部、発泡剤として「ネオセルボンN100SW」（商品名；永和化成工業社製）を3重量部配合して14インチロールを用いて混練した。混練条件として、ロール温度を前ロール／後ロール＝65℃／50℃、ロール周速を前ロール／後ロール＝13rpm／11.5rpm、ロール間隙を5mm、混練時間を15分間とした。

[0355] 次に、この配合物をチューブ状ダイス（内径12mm、肉厚1.5mm）を装着した60φmm押出機を用いてダイス温度80℃、シリンダー温度60℃の条件で押し出し、チューブ状に成形した。この成形体を成形と同時に加硫槽内に導入し、230℃の温度で5分間加熱することで、架橋および発泡を行い、スポンジゴムを得た。

[0356] スポンジゴムの各物性値を表9に示す。

[0357] 〔比較例16〕

実施例22において、実施例19で得られた共重合体（A2）を使用せず

、共重合体（B1）として「三井EPT3092M」30重量部に代えて、「ビスタロンV8600」（商品名；エクソンモービルケミカル社製、エチレンに由来する構造単位51.4重量%、非共役ポリエンに由来する構造単位9.6重量%、ムーニー粘度〔ML（1+4）125℃〕92、流動の活性化エネルギー（ E_a ）32.7 kJ/mol）を100重量部使用し、配合物のムーニー粘度とスコーチ時間 t_5 を実施例20と同等にするために、「旭#55」（商品名；旭カーボン社製）を114重量部から105重量部に変更し、「ダイアナプロセスオイル PS-430」（商品名；出光興産社製）を45重量部から65重量部に変更した以外は実施例22と同様にしてスポンジゴムを得た。

[0358] スポンジゴムの各物性値を表9に示す。

[0359] [表9]

表 9

	実施例22	比較例16
共重合体(A2)	70	—
共重合体(B1)「三井EPT3092M」	30	
共重合体(B1)「ビスタロンV8600」		100
配合物のムーニー粘度〔ML(1+4)125℃〕	41	41
t_5 [min]	3.6	3.6
比重	0.54	0.54
形状保持率	83	84
ブツ個数 [個/30cm]	0	27

[0360] 実施例22では、比重および形状保持率では比較例16と同等だが、スポンジ品質として重要な表面外観を表すブツが全く見られず、比較例16に比べ、表面が著しく改善されている。

[0361] [実施例23]

実施例18で得られた共重合体（A1）15重量部、製造例1で得られた

エチレン・１－ブテン共重合体（Ｂ２）８５重量部、酸化亜鉛３．０重量部、ジクミルペルオキシド（ＤＣＰ）０．６重量部、トリアリルシアヌレート〔商品名；ＴＡＣ、化薬アクゾ社製〕０．０５質量部およびアゾジカルボンアミド６．０質量部からなる混合物を、ロールにより、ロール表面温度１２０℃で１０分間混練した後、シート状に成形した。

[0362] 得られたシートをプレス金型（縦１５０ｍｍ×横２００ｍｍ×厚１５ｍｍ）に充填し、１５０ｋｇ／ｃｍ²、１５５℃、３０分の条件で、加圧および加熱し、一次架橋発泡体を得た。

[0363] 次に、この一次架橋発泡体を１５０ｋｇ／ｃｍ²、１５５℃で１０分間圧縮成形し、縦１６０ｍｍ×横２５０ｍｍ×厚１５ｍｍの二次架橋発泡体を得た。

[0364] この二次架橋発泡体の比重、反発弾性、引き裂き強度、アスカ－Ｃ硬度および圧縮永久歪みを測定した結果を表１０に示す。

[0365] なお、この二次架橋発泡体について１９０℃、２．１６ｋｇ荷重にてＭＦＲ測定を試みたが、全く流動しなかった。すなわち、ＭＦＲは０．０１ｇ／１０分よりも低かった。

[0366] 〔比較例１７〕

実施例２３において、共重合体（Ａ１）使用せず、エチレン・１－ブテン共重合体（Ｂ２）を８５重量部から１００重量部に変更した以外は実施例２３と同様にして二次架橋発泡体を得た。

[0367] 得られた二次架橋発泡体の比重、反発弾性、引き裂き強度、アスカ－Ｃ硬度および圧縮永久歪みを測定した結果を表１０に示す。

[0368] 比較例１７では、実施例２３に比べ、比重が同等の割に圧縮永久歪みに劣る。

[0369] なお、この二次架橋発泡体について１９０℃、２．１６ｋｇ荷重にてＭＦＲ測定を試みたが、全く流動しなかった。すなわち、ＭＦＲは０．０１ｇ／１０分よりも低かった。

[0370]

[表10]

表 1 0

	実施例23	比較例17
共重合体(A1)	15	—
エチレン・1-ブテン共重合体(B2)	85	100
平均比重	0.12	0.13
引裂強度(N/cm)	78	77
アスカ-C硬度	61	62
圧縮永久歪(%)	50	70

請求の範囲

[請求項1]

エチレン [A]、炭素原子数 3～20 の α -オレフィン [B]、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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 [C-1] および炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1 分子内に 2 個存在する非共役ポリエン [C-2] に由来する構造単位を含む、メタロセン触媒を用いて合成される共重合体 (A) であって、

(1) 炭素原子数 3～20 の α -オレフィン [B] に由来する構造単位が、全構造単位 100 モル%中、10～50 モル%であり、

(2) 炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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 [C-1] に由来する構造単位のモル%および炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1 分子内に 2 個存在する非共役ポリエン [C-2] に由来する構造単位のモル%の合計が 1.0～6.0 モル%であり、

(3) 炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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 [C-1] に由来する構造単位のモル%と炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1 分子内に 2 個存在する非共役ポリエン [C-2] に由来する構造単位のモル%との比 ($[C-1]/[C-2]$) が 75/25～99.5/0.5 であり、

(4) 100℃で測定されるムーニー粘度 [ML (1+4) 100℃] が 10～200 であり、

(5) 下記式 (I) を満たすことを特徴とする共重合体 (A)。
 $50 > \text{流動の活性化エネルギー (Ea) [kJ/mol]} > 35$ ・
 ・ ・ (I)

[請求項2]

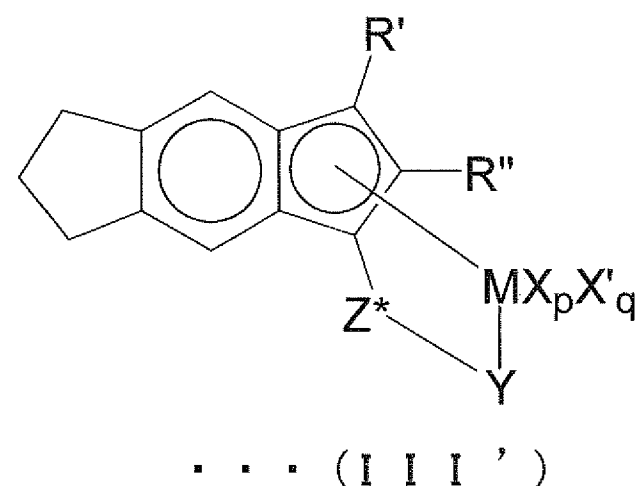
前記 (4) 100℃で測定されるムーニー粘度 [ML (1+4) 1

00℃] が10～90であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体（A）。

[請求項3] 前記炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C－2〕に由来する構造単位の見かけのヨウ素価が0.1～3.0g/100gであることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合体（A）。

[請求項4] 前記炭素・炭素二重結合のうちメタロセン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〔C－1〕が5－エチリデン－2－ノルボルネン（ENB）であり、前記炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に2個存在する非共役ポリエン〔C－2〕が5－ビニル－2－ノルボルネン（VNB）であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の共重合体（A）。

[請求項5] 下記式（III'）で表される構造を有する触媒を用いて合成されることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の共重合体（A）。



式（III'）中、R'は、水素原子、炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、R''は、炭素数1～20のヒドロカルビル基または水

素原子であり、Mはチタンであり、Yは、 $-NR^*$ であり、Z*は、 $-SiR_2^*$ であり、前記R*は、それぞれ独立に、水素原子または、炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、pおよびqのうち一方は0であり、他方は1であり、pが0かつqは1である場合には、Mは+2の酸化状態であり、X'は1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエンまたは1, 3-ペンタジエンであり、pが1かつpが0である場合には、Mは+3の酸化状態であり、Xは2-(N, N-ジメチルアミノ)ベンジルである。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の共重合体(A)を含むことを特徴とするゴム組成物。

[請求項7] 請求項1～5のいずれか一項に記載の共重合体(A)と、
エチレン・炭素原子数3～20の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(前記共重合体(A)を除く)(B1)、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B2)およびエチレン・極性モノマー共重合体(B3)の中から選ばれる1種以上のエチレン系重合体(B)とを含有することを特徴とするゴム組成物。

[請求項8] 請求項1～5のいずれか一項に記載の共重合体(A) 100重量部と発泡剤1～70重量部とを含むことを特徴とするゴム組成物。

[請求項9] 請求項6～8のいずれか一項に記載のゴム組成物を架橋してなることを特徴とする架橋ゴム。

[請求項10] 請求項6～8のいずれか一項に記載のゴム組成物を架橋発泡成形して得られる架橋発泡体。

[請求項11] 請求項6～8のいずれか一項に記載のゴム組成物を架橋発泡成形して得られる架橋発泡体であって、比重が0.02～0.3であることを特徴とする架橋発泡体。

[請求項12] 請求項11に記載の架橋発泡体からなることを特徴とする高発泡スポンジ材。

[請求項13] 請求項11に記載の架橋発泡体からなることを特徴とする断熱スポ

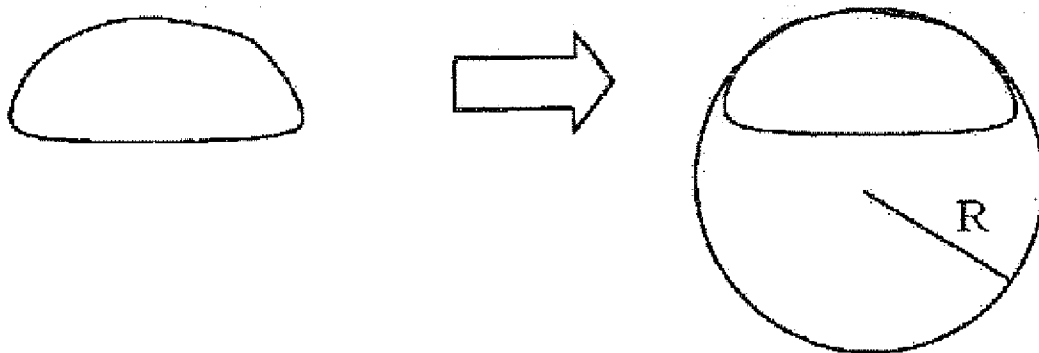
ンジ。

[請求項14] 請求項 1 1 に記載の架橋発泡体からなることを特徴とするダムラバー。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F210/18(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i, C08J9/04(2006.01)i, C08L23/04(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)

C08F210/18, C08F4/6592, C08J9/04, C08L23/04

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	JP 09-071616 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 18 March 1997 (18.03.1997), entire text & US 5698651 A & EP 751156 A2 & DE 69614940 D & CA 2179371 A & CN 1139676 A	1-14
Y	JP 2007-169339 A (Tosoh Corp.), 05 July 2007 (05.07.2007), paragraph [0025] & US 2009/0137755 A & EP 1964860 A1 & WO 2007/077732 A1 & CN 101341176 A	1-14

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 January, 2010 (14.01.10)Date of mailing of the international search report
26 January, 2010 (26.01.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069963

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/077732 A1 (Tosoh Corp.), 12 July 2007 (12.07.2007), claims; page 6, lines 13 to 15 & JP 2007-169339 A & US 2009/0137755 A & EP 1964860 A1 & CN 101341176 A	1-14
Y	JP 2003-507541 A (DUPONT DOW ELASTOMERS L.L.C.), 25 February 2003 (25.02.2003), claims; paragraphs [0058] to [0071]; examples & US 2002/0143122 A1 & EP 1214365 A & WO 2001/014434 A1 & DE 60026545 D & AU 1638701 A & BR 13335 A & CA 2382182 A & AT 319751 T & ES 2255506 T & CN 1368982 A & AU 772057 B	5-14
Y	JP 2000-344980 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 12 December 2000 (12.12.2000), entire text (Family: none)	1-14
Y	JP 2002-275302 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 September 2002 (25.09.2002), entire text (Family: none)	1-14
Y	JP 2004-197082 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 July 2004 (15.07.2004), entire text & US 2004/0106760 A1 & DE 10356026 A & CN 1504487 A	1-14
A	JP 2004-197080 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 July 2004 (15.07.2004), entire text & US 2004/0106760 A1 & DE 10356026 A & CN 1504487 A	1-14
A	JP 2004-197107 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 July 2004 (15.07.2004), entire text & US 2004/0106760 A1 & DE 10356026 A & CN 1504487 A	1-14
A	JP 2002-037962 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 February 2002 (06.02.2002), entire text & US 2007/0015893 A1 & EP 1304354 A1 & WO 2002/008333 A1 & CN 1590457 A	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069963

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 2000-290414 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 October 2000 (17.10.2000), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2004-292709 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 October 2004 (21.10.2004), entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F210/18 (2006.01) i, C08F4/6592 (2006.01) i, C08J9/04 (2006.01) i, C08L23/04 (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 (I P C))

Int.Cl. C08F210/18, C08F4/6592, C08J9/04, C08L23/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
Y	JP 09-071616 A (三井石油化学工業株式会社) 1997.03.18, 全文 & US 5698651 A & EP 751156 A2 & DE 69614940 D & CA 2179371 A & CN 1139676 A	1 - 1 4
Y	JP 2007-169339 A (東ソー株式会社) 2007.07.05, 【0 0 2 5】 & US 2009/0137755 A & EP 1964860 A1 & WO 2007/077732 A1 & CN 101341176 A	1 - 1 4

☒ 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

1 4 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

阪野 誠司

4 J

4 4 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
Y	WO 2007/077732 A1 (東ソー株式会社) 2007.07.12, 【特許請求の範囲】、第6頁13～15行 & JP 2007-169339 A & US 2009/0137755 A & EP 1964860 A1 & CN 101341176 A	1 - 1 4
Y	JP 2003-507541 A (デュポン・ダウ・エラストマーズ・エル・エル・シー) 2003.02.25, 【特許請求の範囲】、【0058】～【0071】、実施例 & US 2002/0143122 A1 & EP 1214365 A & WO 2001/014434 A1 & DE 60026545 D & AU 1638701 A & BR 13335 A & CA 2382182 A & AT 319751 T & ES 2255506 T & CN 1368982 A & AU 772057 B	5 - 1 4
Y	JP 2000-344980 A (三井化学株式会社) 2000.12.12, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4
Y	JP 2002-275302 A (住友化学工業株式会社) 2002.09.25, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4
Y	JP 2004-197082 A (住友化学工業株式会社) 2004.07.15, 全文 & US 2004/0106760 A1 & DE 10356026 A & CN 1504487 A	1 - 1 4
A	JP 2004-197080 A (住友化学工業株式会社) 2004.07.15, 全文 & US 2004/0106760 A1 & DE 10356026 A & CN 1504487 A	1 - 1 4
A	JP 2004-197107 A (住友化学工業株式会社) 2004.07.15, 全文 & US 2004/0106760 A1 & DE 10356026 A & CN 1504487 A	1 - 1 4
A	JP 2002-037962 A (三井化学株式会社) 2002.02.06, 全文 & US 2007/0015893 A1 & EP 1304354 A1 & WO 2002/008333 A1 & CN 1590457 A	1 - 1 4
A	JP 2000-290414 A (三井化学株式会社) 2000.10.17, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 2004-292709 A (三井化学株式会社) 2004.10.21, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4