

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5846752号
(P5846752)

(45) 発行日 平成28年1月20日(2016.1.20)

(24) 登録日 平成27年12月4日(2015.12.4)

(51) Int.Cl.

C08F 210/18 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)

F 1

C08F 210/18
C08J 3/24 CES

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2011-79781 (P2011-79781)
 (22) 出願日 平成23年3月31日 (2011.3.31)
 (65) 公開番号 特開2012-214576 (P2012-214576A)
 (43) 公開日 平成24年11月8日 (2012.11.8)
 審査請求日 平成26年3月26日 (2014.3.26)

(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 110001070
 特許業務法人 S S I N P A T
 (72) 発明者 江端 洋樹
 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内
 (72) 発明者 山田 仁美
 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内
 (72) 発明者 有野 恒臣
 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレン系共重合体、架橋されたエチレン系共重合体、およびその成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン [A] 、炭素原子数 4 ~ 20 の - オレフィン [B] 、および少なくとも一種の非共役ポリエン [C] に由来する構造単位を含むエチレン系共重合体であって、

(1) エチレン [A] に由来する構造単位が、 [A] 、 [B] および [C] の構造単位の合計を 100 モル % として、 40 ~ 60 モル % であり、

(2) 非共役ポリエン [C] に由来する構造単位が、 [A] 、 [B] および [C] の構造単位の合計を 100 モル % として、 0.5 ~ 4.0 モル % であり、

(3) 125 におけるムーニー粘度 $M L_{1+4}(125)$ が、 10 ~ 80 であり、

(4) 損失弾性率 (G'') が下記式 [I] を満たすことを特徴とするエチレン - オレフィン - 非共役ポリエン共重合体。

$$5.0 \times 10^{-4} < G'' (50) \text{ Pa} < 1.0 \times 10^{-5} \quad [I]$$

【請求項 2】

炭素原子数 4 ~ 20 の - オレフィン [B] が、 1 - プテンであることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレン - 1 - プテン - 非共役ポリエン共重合体。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のエチレン系共重合体を、架橋剤を用いて架橋させてなることを特徴とする架橋されたエチレン - - オレフィン - 非共役ポリエン共重合体。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のエチレン - - オレフィン - 非共役ポリエン共重合体。

合体を用いて形成された成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた粘着性と力学特性を併せもつ架橋可能なエチレン系共重合体、さらにそれを用いて得られる良好なロール加工性を示し、優れたゴム物性を有する架橋されたエチレン系共重合体、およびそれを用いた粘着性を有する成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPRE)およびエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム(EPDM)などのエチレン・-オレフィンゴムは、その分子構造の主鎖に不飽和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】

近年、エチレン・-オレフィンゴムの優れた耐熱性、耐候性および柔軟性を活かしたニーズとして、透明架橋シート向けの素材開発、製品開発が盛んに行われている。

一方、従来のEPDMでは、粘着性に乏しく、例えばカレンダーなどの成形法によるシート化技術が適用できないために、生産性が悪く、コスト高となることが問題となっていた。

【0004】

EPDMに粘着性を付与する方法として、オイルを添加し、柔軟化させる手法、およびEPDM自体の分子量を下げる方法などが考えられる。しかしながら、前者ではオイルの染み出し(ブリード)が、後者では力学強度や疲労性といった物性面での課題があり、改良が強く求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム(EPDM)の場合のようにオイルを配合すること、および低分子量化しなくとも、粘着性に富み、柔軟で、優れた力学強度を示すと共に、良好な成形加工性を示すエチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体を見出し、その架橋物、およびそれからなる成形体が、同様に粘着性に富み、柔軟かつ優れた力学特性とゴム弾性を発揮することを見出し、本発明に到達するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、特定のエチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体、それを架橋してなるエチレン系共重合体、およびそれからなる成形体が、粘着性に富み、柔軟で、優れた力学特性とゴム弾性を示し、種々の用途に利用可能であることを見出したに基づく。

【0007】

すなわち、本発明はエチレン[A]、炭素原子数4~20の-オレフィン[B]、および少なくとも一種の非共役ポリエン[C]に由来する構造単位を含む共重合ゴムであって、

(1)エチレン[A]に由来する構造単位が、[A]、[B]および[C]の構造単位の合計を100モル%として、40~60モル%であり、

(2)非共役ポリエン[C]に由来する構造単位が、[A]、[B]および[C]の構造単位の合計を100モル%として、0.5~4.0モル%であり、

(3)125におけるムーニー粘度ML₁₊₄(125)が、10~80であり、

(4)損失弾性率(G')が下記式[I]を満たすことを特徴とするエチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体に関する。

10

20

30

40

50

5.0 × 10⁴ < G' '(50) Pa < 1.0 × 10⁵ [I]

【0008】

これらのエチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体、さらにはそれを架橋することにより、好ましくは架橋剤を用いて架橋することにより得られる架橋物は、その成形性に優れ、また柔軟性と粘接着性を併せ持った特性により、種々の成形体に用いられる。

【発明の効果】

【0009】

本発明のエチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体、その架橋物、それからなる成形体は、エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム (E P D M) の場合のようにオイルを配合すること、および低分子量化しなくとも、粘着性に富み、柔軟で、優れた力学強度を示すと共に、良好な成形加工性を示しており、種々の用途に利用することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のエチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、エチレンと共に少なくとも1種類以上の炭素数4～20の-オレフィン[B]に由来する構造単位、および少なくとも一種以上の非共役ポリエン[C]に由来する構造単位を含むエチレン系共重合体である。

【0011】

20

炭素数4～20の-オレフィン[B]としては、側鎖の無い直鎖の構造を有する、炭素数4の1-ブテンからはじまり、炭素数9の1-ノネンや炭素数10の1-デセンを経て、炭素数19の1-ノナデセン、炭素数20の1-エイコセン、並びに側鎖を有する4-メチル-1-ペンテン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどがあげられる。これらの-オレフィンは単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中では、炭素数4～10の-オレフィンが好ましく、特に1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく、特に1-ブテンが好適である。

【0012】

非共役ポリエン[C]としては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-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-ノルボルネン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,5-ノルボルナジエン、1,3,7-オクタトリエン、1,4,9-デカトリエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン等のトリエンが挙げられる。

30

【0013】

これらの非共役ポリエン[C]は、単独で、または2種類以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、1,4-ヘキサジエンなどの環状非共役ジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、または5-エチリデン-2-ノルボルネンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの併用が好ましく、中でも5-エチリデン-2-ノルボルネン、または5-エチリデン-2-ノルボルネンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの併用が特に好ましい。

【0014】

このように本発明のエチレン系共重合体としては、以下を挙げることができる。
エチレン・1-ブテン・1,4-ヘキサジエン共重合体、

40

50

エチレン・1 - ペンテン・1 , 4 - ヘキサジエン共重合体、
 エチレン・1 - ヘキセン・1 , 4 - ヘキサジエン共重合体、
 エチレン・1 - ヘプテン・1 , 4 - ヘキサジエン共重合体、
 エチレン・1 - オクテン・1 , 4 - ヘキサジエン共重合体、
 エチレン・1 - ノネン・1 , 4 - ヘキサジエン共重合体、
 エチレン・1 - デセン・1 , 4 - ヘキサジエン共重合体、
 エチレン・1 - ブテン・1 - オクテン・1 , 4 - ヘキサジエン共重合体、
 エチレン・1 - ブテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - ペンテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - ヘキセン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - ヘプテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、
 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、
 エチレン・1 - ノネン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - デセン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - ブテン・1 - オクテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - ブテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - ペンテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - ヘキセン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - ヘプテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - オクテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - ノネン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - デセン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、
 エチレン・1 - ブテン・1 - オクテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体。
 【0015】

これらは必要に応じて1種類、または2種類以上が用いられる。

本発明においては、エチレン[A]に由来する構造単位は、[A]、[B]および[C]の構造単位の合計を100モル%として、40~60モル%であり、好ましくは42~60モル%であり、特に好ましくは43~59モル%であり、さらに、非共役ポリエン[C]に由来する構造単位は、[A]、[B]および[C]の構造単位の合計を100モル%として、0.5~4.0モル%であり、好ましくは0.7~4.0モル%、特に好ましくは0.7~3.5モル%である。

【0016】

エチレンが40モル%未満では、低温での柔軟性が悪化し、また、60モル%を越えると、粘着性が発現しない傾向がある。

また、非共役ポリエンが0.5モル%未満では、十分な架橋反応性を示さず、また、4.0モル%を越えると、ゴムの柔軟性が悪化する傾向がある。

【0017】

また、本発明のエチレン系共重合体のムーニー粘度ML₁₊₄(125)は、一般に10から80であり、好ましくは、15~80であり、特に好ましくは20~70である。この範囲にあると、良好な後処理(リボンハンドリング性)を示すと共に優れたゴム物性を有している。そして、本発明のエチレン系共重合体の分子量が不十分の場合は、粘着性ではあるが、組成物粘度が低くかつ強度も低いことから後処理性が悪く(リボンハンドリ

10

20

30

40

50

ング性が悪い)、ゴム物性が悪化するおそれもある。

【0018】

本発明のエチレン系共重合体の損失弾性率($G''(50)$)が以下の式(I)を満たすことを特徴としている。

$$5.0 \times 10^4 < G''(50) \text{ Pa} < 1.0 \times 10^5 \quad [\text{I}]$$

なお、上記の式[I]において $G''(50) \text{ Pa}$ は、50における損失弾性率の値をPaの単位で表示した値であり、好ましくは、

$$5.5 \times 10^4 < G''(50) \text{ Pa} < 9.5 \times 10^4$$

であり、特に好ましくは、

$$6.0 \times 10^4 < G''(50) \text{ Pa} < 9.0 \times 10^4$$

である。

【0019】

損失弾性率($G''(50)$)がこの不等式満たすエチレン系共重合体は、加工時に粘着性を示すために、優れた加工性を有している。

本パラメータを満たす G'' を得るために、ポリマー鎖同士の絡み合いを適度に抑えることが有効である。そのためには(絡み易い)エチレンに対して、側鎖が適当に大きい-オレフィンを相当量、共重合することが有効であり、中でも加工性(ハンドリング性)と粘着性をバランスさせるのには、1-ブテンを40~60モル%共重合したエチレン系共重合体が好適であり、以下のように特定されたエチレン系共重合体が特に好適である。

(5)エチレン[A]の構成単位の割合(モル%)と炭素数4~20の-オレフィン[B]の構成単位の割合(モル%)の比

本発明のエチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体において、エチレン[A] / 炭素数4~20の-オレフィン[C]の比(モル比)は、0.67(40モル%/59.5モル%)から1.68(60モル%/36モル%)が好ましく、さら好ましくは0.7~1.68であり、更に好ましくは、0.72~1.60である。

【0020】

次に、本発明のエチレン系共重合体の製造に好適に使用されるメタロセン触媒およびそれを用いた重合の条件について説明する。

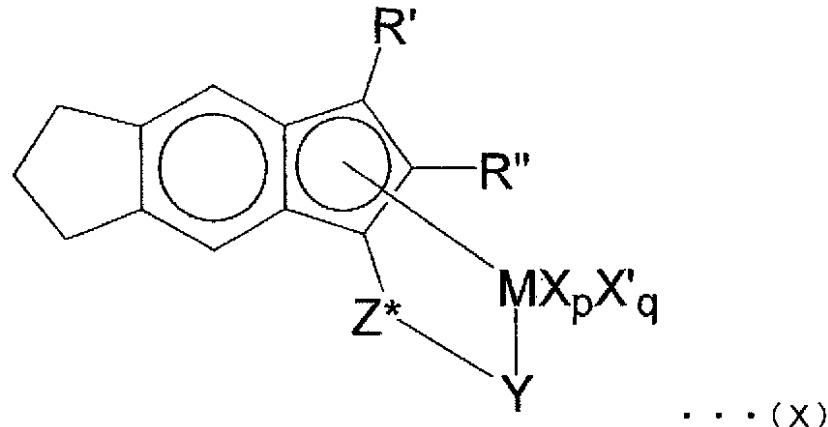
【0054】

(触媒例)

また、本発明のエチレン系共重合体の製造に好適に使用可能なメタロセン触媒として、下記一般式(X)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0055】

【化11】



式(X)中、 R' および 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、Mはチタンであり、Yは $-NR^*_2$ であり、 Z^* は $-SiR^*_2-$ であり、前記二つの 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、

10

20

30

40

50

p が 0 かつ q が 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、

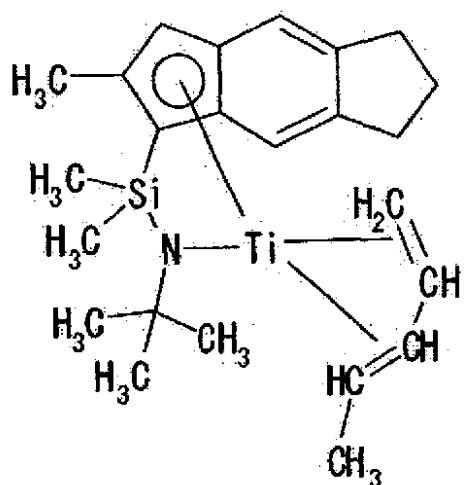
p が 1 かつ q が 0 である場合には、M は + 3 の酸化状態であり、X は 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジルである。

【0056】

前記一般式 (X) で表わされる構造を有する化合物としては、得られるエチレン系共重合体の超低分子量成分によるフォギングおよびベタが抑制されるといった観点から、(t - ブチルアミド) ジメチル (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 (別名: (t - ブチルアミド) ジメチル (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) (下記式 (XI) で表される構造を有する化合物) が特に好ましい。なお、下記式 (XI) で表わされる構造を有する化合物は、例えば特表 2001 - 522398 号公報に記載された方法で得ることができる。

【0057】

【化12】



... (XI)

前記一般式 (X) で表わされる構造を有する化合物は、非共役ポリエン [C] の重合性に優れている。また、このようなメタロセン触媒を用いて合成される本発明のエチレン系共重合体は、分子量分布および組成分布が狭く、均一な分子構造を有するエチレン系共重合体である。このため、本発明のエチレン系共重合体、架橋されたエチレン系共重合体、およびその成形体は、表面外観に優れる傾向がある。

【0058】

(共触媒)

本発明のエチレン系共重合体は、例えば以上挙げた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て合成することができる。

【0059】

前記ホウ素系化合物としては、例えば、トリチルテトラキス (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 (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 (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

10

20

30

40

50

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トフルオロフェノキシトリス(ペントフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)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(ペントフルオロフェニル)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；ジ(イソプロピル)アンモニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)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(ペントフルオロフェニル)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(ペントフルオロフェニル)ボレート、トリ(o-トリル)ホスホニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)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(ペントフルオロフェニル)ボレートなどの三置換されたホスホニウム塩；ジフェニルオキソニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、ジ(o-トリル)オキソニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、およびジ(2,6-ジメチルフェニル)オキソニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)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(ペントフルオロフェニル)ボレート、ジ(o-トリル)スルホニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)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(ペントフルオロフェニル)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。

【0060】

30

前記有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリn-オクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルdアルミニウム、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、LiAl(C₂H₅)₄、LiAl(C₇H₁₅)₄、さらに有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0061】

前記有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミニノ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。

40

【0062】

<重合条件>

本発明のエチレン系共重合体を合成する際の反応温度は、通常-20~200であり、好ましくは0~150である。重合圧力は通常0MPaを超えて8MPa(ゲージ圧)以下、好ましくは0MPaを超えて5MPa(ゲージ圧)以下の範囲である。

【0063】

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。

50

【0064】

上記のようなメタロセン触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、上記一般式 [I]、[II] および [X] で示した遷移金属化合物は、反応容積 1 リットル当たり、通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-8}$ モルになるような量で用いられる。

【0065】

前記遷移金属化合物と共に用いられる上記共触媒は、共触媒と、遷移金属化合物中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 [共触媒 / M] が、通常 $0.1 / 1 \sim 100 / 1$ 、好ましくは $1 / 1 \sim 50 / 1$ となるような量で用いられる。

【0066】

本発明において、エチレン系共重合体の製造は、溶液 (溶解) 重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施可能であり、特に限定されないが、下記重合反応液を得る工程を有することが好ましい。 10

【0067】

重合反応液を得る工程とは、脂肪族炭化水素を重合溶媒として用いて、上述のメタロセン触媒および共触媒の存在下に、エチレン [A]、上記 - オレフィン [B]、上記非共役ポリエン [C] および必要に応じて任意にその他のモノマーを共重合し、エチレン [A] - - オレフィン [B] - 非共役ポリエン [C] (・その他のモノマー) 共重合体の重合反応液を得る工程である。

【0068】

前記重合溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素などが挙げられる。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、ドデカンおよび灯油などの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素、ならびにエチレンクロリド、クロルベンゼンおよびジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられる。 20

【0069】

これらは 1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。また、重合に供する - オレフィン自身を重合溶媒として用いることもできる。

以上説明した重合溶媒のうち、得られるエチレン系共重合体との分離、精製の観点から、ヘキサンが好ましい。 30

重合反応は、回分式、半連續式、連續式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

【0070】

例えば以上説明したようにして重合反応を実施し、反応系内にメタノールなどの酸性アルコールを添加することによって、重合反応を終了させることができる。

【0071】

重合反応により得られるエチレン系共重合体の分子量は、重合系内に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。具体的には、重合系内に水素を多く存在させることにより、得られるエチレン系共重合体の分子量を小さくすることができ、その結果、本発明における極限粘度の範囲のエチレン系共重合体を得ることができる。さらに、重合温度をあまり高くせず、穏やかな反応条件に抑えることによって、得られるエチレン系共重合体の分子量を小さく抑え、結果、前記極限粘度の範囲を達成することができる。 40

【0072】

さらに、使用する共触媒の量により前記エチレン系共重合体の分子量を調節することができる。

また、エチレンと上記 - オレフィンとの仕込みのモル比 (エチレン / - オレフィン) は、好ましくは $1 / 99 \sim 50 / 50$ 、より好ましくは $5 / 95 \sim 40 / 60$ である。

エチレンと非共役ポリエンとの仕込みのモル比 (エチレン / 非共役ポリエン) は、好ましくは $50 / 50 \sim 99 / 1$ 、より好ましくは $60 / 40 \sim 95 / 5$ である。 50

【0073】

このような本発明のエチレン系共重合体は架橋剤を配合してエチレン系共重合体組成物とし、これを成形し、架橋することにより、あるいは電子線架橋等により、所望の成形体を得ることができる。

架橋剤を用いる場合その割合は、エチレン系共重合体100重量部に対し、1~30重量部の範囲で含有するのが通常である。

【0074】

ゴム組成物

本発明のエチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体には、一般に軟化剤、充填剤等を配合したゴム組成物として用いられ、成形し、架橋されることにより所望の成形体を得ることができる。

10

【0075】

これらの配合量は、エチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体および必要に応じて配合される他のポリマー（エラストマー、ゴム等）の合計100重量部に対して、一般に軟化剤0.1~200重量部、充填剤1~300重量部である。

【0076】

また、このゴム組成物には、軟化剤、充填剤、架橋剤の他、用途により、目的に応じて他の添加剤、例えば、加工助剤、活性剤、吸湿剤、さらに耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤および増粘剤等を配合することが行われる。

【0077】

また、本発明のエチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体、あるいはそれを含むゴム組成物には、必要に応じて他のエラストマー、ゴム等を配合することもできる。

20

ゴム組成物として用いられる場合、ゴム組成物中のエチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体の割合は、一般に20重量%以上、好ましくは30~90重量%である。

【0078】

ゴム組成物は、エチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体と、必要に応じて配合されるその他の成分を、例えば、ミキサー、ニーダー、ロールなどの混練機を用いて所望の温度で混練することにより調製することができる。本発明のエチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、混練性に優れているので、ゴム組成物の調製を良好に行うことができる。

30

【0079】

架橋剤

架橋剤としては、有機過酸化物、フェノール樹脂、硫黄系化合物、ヒドロシリコーン系化合物、アミノ樹脂、キノンまたはその誘導体、アミン系化合物、アゾ系化合物、エポキシ系化合物、イソシアネート等のゴムを架橋する際に一般に使用される架橋剤が挙げられる。これらのうちでは、有機過酸化物、硫黄等の加硫剤が好適である。

【0080】

有機過酸化物としては、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3,1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、er-ブチルペルオキシソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド等が挙げられる。

40

【0081】

このうちでは、2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメ

50

チル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート等の2官能性の有機過酸化物が好ましく、中でも、2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサンが最も好ましい。

【0082】

架橋剤として、有機過酸化物を用いる場合、その配合量は、エチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体および必要に応じて配合される他の架橋が必要なポリマー(ゴム等)の合計100重量部に対して、一般に0.1~20重量部、好ましくは0.2~15重量部である、さらに好ましくは0.5~10重量部である。有機過酸化物の配合量が上記範囲内であると、得られるゴム成形体の表面へのブルームなく、ゴム組成物が優れた架橋特性を示すので好適である。

【0083】

また、有機過酸化物を用いる場合、架橋助剤を併用することが好ましい。このような架橋助剤として、例えば、イオウ、p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系架橋助剤；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のアクリル系架橋助剤；ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系架橋助剤；その他マレイミド系架橋助剤；ジビニルベンゼン；酸化亜鉛(例えば、ZnO #1・酸化亜鉛2種、ハクスイテック(株)社製)、酸化マグネシウム、亜鉛華(例えば、「META-Z102」(商品名；井上石灰工業株式会社製)などの酸化亜鉛)等の金属酸化物などが挙げられる。架橋助剤の配合量は、有機過酸化物1モルに対して、通常0.5~10モル、好ましくは0.5~7モル、より好ましくは1~5モルである。

【0084】

架橋剤として硫黄系化合物(加硫剤)を用いる場合、具体例としては、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、ジチオカルバミン酸セレン等が挙げられる。

【0085】

架橋剤として硫黄系化合物を用いる場合、その配合量は、エチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体および必要に応じて配合される他の架橋が必要なポリマー(ゴム等)の合計100重量部に対して、通常は0.3~10重量部、好ましくは0.5~7.0重量部、さらに好ましくは0.7~5.0重量部である。硫黄系化合物の配合量が上記範囲内であると、成形体の表面へのブルームがなく、優れた架橋特性を示す。

【0086】

次に、上記加硫剤として硫黄系化合物を用いる場合には、加硫促進剤を併用することが好ましい。

【0087】

前記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-M(商品名；三新化学工業社製))、2-(4-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール(例えば、ノクセラ-MDB-P(商品名；大内新興化学工業社製))、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ジスルフィド(例えば、サンセラ-DM(商品名；三新化学工業社製))などのチアゾール系加硫促進剤；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加硫促進剤；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加硫促進剤；2-メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン系加硫促進剤；ジエチルチオウレアおよびジブチルチオウレアなどの

10

20

30

40

50

チオウレア系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド（例えば、サンセラー T S（商品名；三新化学工業社製））、テトラメチルチウラムジスルフィド（例えば、サンセラー T T（商品名；三新化学工業社製））、テトラエチルチウラムジスルフィド（例えば、サンセラー T E T（商品名；三新化学工業社製））、テトラブチルチウラムジスルフィド（例えば、サンセラー T B T（商品名；三新化学工業社製））およびジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（例えば、サンセラー T R A（商品名；三新化学工業社製））などのチウラム系加硫促進剤；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 およびサンセラー E Z（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加硫促進剤；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 22-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加硫促進剤；ジブチルキサトゲン酸亜鉛などのザンテート系加硫促進剤；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。

【0088】

これらの加硫促進剤の配合量は、エチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体および必要に応じて配合される他の架橋が必要なポリマー（ゴム等）の合計 100 重量部に対して、一般に 0.1 ~ 2.0 重量部、好ましくは 0.2 ~ 1.5 重量部、さらに好ましくは 0.5 ~ 1.0 重量部である。この範囲内では、得られるゴム成形体の表面へのブルームなく、優れた架橋特性を示す。

【0089】

加硫助剤

加硫助剤は、架橋剤が硫黄系化合物である場合に用いられ、例えば、酸化亜鉛（例えば、ZnO # 1・酸化亜鉛 2 種、ハクスイテック（株）社製）、酸化マグネシウム、亜鉛華（例えば、「メタ Z - 102」（商品名；井上石灰工業株式会社製）などの酸化亜鉛）などが挙げられる。

【0090】

その配合量は、通常、エチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体および必要に応じて配合される他の架橋が必要なポリマー（ゴム等）の合計 100 重量部に対して、1 ~ 2.0 重量部である。

【0091】

軟化剤

軟化剤の具体例としては、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン油、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；コールタール等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、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；蜜ロウ、カルナウバロウ等のロウ類；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等の脂肪酸またはその塩；ナフテン酸、パイン油、ロジンまたはその誘導体；テルペン樹脂、石油樹脂、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、ジオクチルアジペート等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、炭化水素系合成潤滑油、トール油、サブ（ファクチス）などが挙げられ、石油系軟化剤が好ましく、中でもプロセスオイルが好ましい。

【0092】

ゴム組成物中の軟化剤の配合量は、エチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体および必要に応じて配合される他のポリマー（エラストマー、ゴム等）成分の合計 100 重量部に対して、一般に 2 ~ 100 重量部、好ましくは 10 ~ 100 重量部である。

【0093】

無機充填剤

無機充填剤の具体例としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどの 1 種類または 2 種類以上が使用され、これらのうちでは、「ホワイトン S B」

10

20

30

40

50

(商品名；白石カルシウム株式会社)等の重質炭酸カルシウムが好ましい。

【0094】

ゴム組成物が、無機充填剤を含有する場合には、無機充填剤の配合量は、エチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体および必要に応じて配合される他のポリマー(エラストマー、ゴム等)の合計100重量部に対して、通常は2~50重量部、好ましくは5~50重量部である。配合量が上記範囲内であると、ゴム組成物の混練加工性が優れており、機械特性に優れた成形体を得ることができる。

【0095】

補強剤

補強剤の具体例としては、カーボンブラック、シランカップリング剤で表面処理したカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、活性化炭酸カルシウム、微粉タルク、微分ケイ酸などがあり、配合する場合には、エチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体および必要に応じて他のポリマー(エラストマー、ゴム等)の合計100重量部に対して、一般に30~200重量部、好ましくは50~180重量部である。

10

【0096】

老化防止剤(安定剤)

ゴム組成物に、老化防止剤(安定剤)を配合することにより、これから形成される成形体の寿命を長くすることができる。このような老化防止剤として、従来公知の老化防止剤、例えば、アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、イオウ系老化防止剤などがある。

20

【0097】

さらに、老化防止剤として、フェニルブチルアミン、N,N-ジ-2-ナフチル-pフェニレンジアミン等の芳香族第2アミン系老化防止剤；ジブチルヒドロキシトルエン、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]メタン等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]スルフィド等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等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、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、ジステアリルチオジプロピオネート等のイオウ系老化防止剤等がある。

30

【0098】

これらの老化防止剤は、1種単独であるいは2種以上の組み合わせで用いることができ、その配合量は、エチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体および他のポリマー(エラストマー、ゴム等)の合計100重量部に対して、通常は0.3~1.0重量部、好ましくは0.5~7.0重量部である。このような範囲内とすることにより、得られるゴム組成物から得られる成形体の表面のブルームがなく、さらに加硫阻害が発生を抑制することができる。

【0099】

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用いることができる。

40

【0100】

加工助剤の具体例としては、リシノール酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、エステル類などが挙げられる。これらのうち、ステアリン酸が好ましい。

【0101】

加工助剤の配合量は、ゴム組成物に含まれるエチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体およびそのエチレン系共重合体以外のポリマー(エラストマー、ゴム等)100重量部に対して、通常は10重量部以下、好ましくは8.0重量部以下である。

【0102】

50

活性剤

活性剤の具体例としては、ジ-n-ブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、モノエラノールアミン等のアミン類；ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、レシチン、トリアリルートメリレート、脂肪族カルボン酸または芳香族カルボン酸の亜鉛化合物等の活性剤；過酸化亜鉛調整物；クタデシルトリメチルアンモニウムプロミド、合成ハイドロタルサイト、特殊四級アンモニウム化合物などが挙げられる。

【0103】

活性剤を含有する場合は、その配合量は、エチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体およびそれ以外のポリマー（エラストマー、ゴム等）100重量部に対して、通常は0.2～1.0重量部、好ましくは0.3～5重量部である。

10

【0104】

吸湿剤

吸湿剤の具体例としては、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、ホワイトカーボンなどが挙げられる。

【0105】

吸湿剤を含有する場合は、その配合量は、エチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体およびその他のポリマー（エラストマー、ゴム等）100重量部に対して、通常は0.5～1.5重量部、好ましくは1.0～1.2重量部である。

【0106】

成形体

20

本発明の成形体は、エチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体、あるいは、そのエチレン系共重合体を含む組成物、特に上記のゴム組成物から成形し、架橋することにより得ることができる。

【0107】

架橋の際には、金型を用いても、用いなくてもよい。金型を用いない場合には、この組成物は、通常連続的に成形され、架橋される。

【0108】

本発明のエチレン系共重合体を含む組成物、さらには上記のゴム組成物を架橋させる方法としては、（a）架橋剤を含有する組成物を、通常、押出し成形、プレス成形、インジエクション成形、カレンダー成形等の成形法や、ロール加工により所望の形状に予備的成形し、成形と同時にまたは成形物を架橋槽内に導入して加熱する方法や、（b）架橋剤を含有する組成物を、（a）の方法と同様の方法で予備成形し、次いで電子線を照射する方法を例示することができる。

30

【0109】

このうち、（a）の方法では、加熱により組成物中の架橋剤による架橋反応が起こり、架橋された成形体が得られる。また、（b）の方法では、電子線により架橋反応が起こり、架橋体が得られる。（b）の方法においては通常、予備成形が施された組成物に、0.1～1.0 MeVのエネルギーを有する電子線を、ゴム組成物の吸収線量が通常は0.5～3.6 Mrad、好ましくは0.5～2.0 Mrad、さらに好ましくは1～10 Mradになるように照射する。

40

【0110】

さらには、成形体のうち発泡成形体は、本発明のエチレン系共重合体と、軟化剤、充填剤、架橋剤、および発泡剤を含有する組成物を架橋および発泡することにより得られる。

【0111】

発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等の無機系発泡剤；N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジニトロソテレフタルアミド等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド（ADCA）、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）（OBSSH）等のヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルホニルアジド等のアジド化合物などの有機発泡剤が挙げられる。

50

【0112】

発泡剤を含有する場合には、その配合量は、エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体および必要に応じて配合される他のポリマー（エラストマー、ゴム等）の合計100重量部に対して、一般に0.2～30重量部、好ましくは0.5～25重量部、より好ましくは0.5～20重量部である。

【0113】

架橋剤と共に発泡剤を含有する組成物は、加熱することによって、架橋剤による架橋反応と共に、発泡剤が分解して炭酸ガスや窒素ガスを発生する。このため、気泡構造を有する発泡体が得られる。

【0114】

本発明のエチレン系共重合体を含むゴム組成物から得られる成形体は、機械特性、押し出し成形性、プレス成形性、インジェクション成形、カレンダー成形等の成形性、およびロール加工性に非常に優れており、種々の成形体を好適に得ることができる。

【0115】

また、本発明のエチレン系共重合体を用いることにより、表面平滑性に優れ、意匠性や形状保持性に優れる成形体を得ることができる。

本発明のエチレン系共重合体を含むゴム組成物から得られる成形体、たとえば、架橋成形体や架橋発泡体などは、様々な用途に用いることができる。具体的には、タイヤ用ゴム、O-リング、工業用ロール、パッキン（例えばコンデンサーパッキン）、ガスケット、ベルト（例えば、断熱ベルト、複写機ベルト）、ホース（例えば、ウォーター ホース、ブレーキリザーバー ホース、ラジエター ホース）、防止ゴム、スポンジ（例えば、ウェザーストリップス ポンジ、断熱ス ポンジ、プロテクトス ポンジ、微発泡ス ポンジ）、ケーブル（イグニッショ nケーブル、キャブタイヤケーブル、ハイテンションケーブル）、電線被覆材（高圧電線被覆材、低電圧電線被覆材、船用電線被覆材）、グラスランチャネル、カーラー表皮材、給紙ロール、ルーフィングシート等に好適に用いられる。

【0116】

（実施例）

次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における各特性の評価方法は次の通りである。

〔エチレン〔A〕に由来する構造単位のモル量〕

¹H-NMRスペクトルメーターによる強度測定によって求めた。

〔非共役ポリエン〔C〕に由来する構造単位のモル量〕

¹H-NMRスペクトルメーターによる強度測定によって求めた。

〔ムーニー粘度〕

ムーニー粘度（ML₁₊₄ (125)）は、ムーニー粘度計（島津製作所社製SMV202型）を用いて、JIS K6300 (1994)に準じて測定した。

〔損失弾性率（G'')〕

エチレン系共重合体の50における損失弾性率（G''）は、粘弾性試験機（ARES、ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いて測定した。具体的には、試料として、190でプレスした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。データ処理ソフトとして、Orchestrator（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いた。

・Geometry：パラレルプレート

・測定温度：50

・周波数：1Hz

・歪み率：0.5%

〔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に準拠して行なった。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

10

20

30

40

50

の変化を測定し、測定開始から最低粘度 (V_m) を求め、さらにその最低粘度 V_m 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。

【0117】

〔ゴム組成物の加工性〕

〈粘着性〉

未加硫のゴム組成物を用いて R H E S C A 社製タッキング試験機 (TAC-II) により測定した。具体的には、試料として、190 °でプレスした 2 mm 厚のシートから、直径 40 mm × 5 mm × 2 mm 厚の短冊状に成形したものを使用し、以下の条件で測定を行った。

温度：23

10

進入速度：120 mm / 分

加圧力：200 g f

加圧時間：20 秒

引き離し速度：120 mm / 分

〔未加硫ゴム強度（最大応力値）（MPa）〕

未加硫ゴムのハンドリング性を評価する目的で、50 °における未加硫ゴム組成物の強度を測定した。具体的には、未加硫ゴム組成物を 100 °で 5 分間プレスして 2 mm 厚さのシートとし、ダンベル状の JIS 3 号試験片で打ち抜き、50 °の雰囲気下、100 mm / min の引張り速度で引張り試験を行い、最大応力値（降伏点モジュラス）を測定した。なお、この強度が顕著に低い場合、未加硫ゴム組成物が形状を保持できないため、ハンドリング性や後工程での成形において大きな問題となる。

20

【0118】

〔硬度試験（Durometer-A）〕

加硫された成形体の平らな部分を重ねて 12 mm とし、JIS K 6253 に従い硬度 (JIS-A) を測定した。

〔引張り試験〕

加硫された成形体を JIS K 6251 に従い、測定温度 23 °、引張速度 500 mm / 分の条件で引張り試験を行い、破断時強度 (T_B) および破断伸び (E_B) を測定した。

〔圧縮永久歪試験〕

JIS K 6250 の 6.5 の要領で加硫成形体からサンプルを抜き取り、JIS K 6262 (1997) に従って、70 ° × 22 時間処理後の圧縮永久歪を測定した。

30

【0119】

〔実施例 1〕

攪拌翼を備えた容積 1 L の重合器を用いて連続的に、成分 [A]：エチレン、成分 [B]：1-ブテン、成分 [C]：5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) からなる三元共重合体の重合反応を 60 °にて行った。

【0120】

重合溶媒としてはヘキサン (フィード量 2.3 L / h) を用いて、エチレンのフィード量を 125 g / h、1-ブテンのフィード量を 700 mL / h、ENB のフィード量を 23 g / h、および水素 (H₂) のフィード量を 0.25 N L / h として重合器に連続供給した。

40

【0121】

重合圧力を 3.6 MPa に保ちながら主触媒として、上記式 (X_I) 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 (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、0.005 (mm³ / 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 (C₆H₅)₃C B (C₆F₅)₄ を 0.025 (mmol / 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 (以下「TIBA」ともいう。) を 1.1 (mmol / h) となるように、それぞれを重合器に連続的に供給した。

【0122】

50

このようにして、エチレン、1-ブテン、ENBからなる共重合体を、5.1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82.4gのエチレン系共重合体を得た。得られた共重合体の物性を表1に示す。

【0123】

〔実施例2〕

エチレンのフィード量を90g/h、1-ブテンのフィード量を770mL/h、ENBのフィード量を24g/h、および水素(H₂)のフィード量を0.05NL/hに変更した以外は実施例1と同様にして合成した。得られたエチレン系共重合体の物性を表1に示す。

【0124】

〔実施例3〕

エチレンのフィード量を63g/h、1-ブテンのフィード量を800mL/hおよびENBのフィード量を24g/h、および水素(H₂)のフィード量を0.01NL/hに変更した以外は実施例1と同様にして合成した。得られたエチレン系共重合体の物性を表1に示す。

【0125】

〔実施例4〕

エチレンのフィード量を110g/h、1-ブテンのフィード量を650mL/hおよびENBのフィード量を21g/h、および水素(H₂)のフィード量を0.1NL/hに変更した以外は実施例1と同様にして合成した。得られたエチレン系共重合体の物性を表1に示す。

【0126】

〔実施例5〕

エチレンのフィード量を105g/h、1-ブテンのフィード量を650mL/hおよびENBのフィード量を41g/h、および水素(H₂)のフィード量を0.15NL/hに変更した以外は実施例1と同様にして合成した。得られたエチレン系共重合体の物性を表1に示す。

【0127】

〔比較例1〕

エチレンのフィード量を180g/h、1-ブテンのフィード量を580mL/hおよびENBのフィード量を25g/h、および水素(H₂)のフィード量を0.30NL/hに変更した以外は実施例1と同様にして合成した。得られたエチレン系共重合体の物性を表1に示す。

【0128】

〔比較例2〕

エチレンのフィード量を150g/h、1-ブテンのフィード量を700mL/hおよびENBのフィード量を41g/h、および水素(H₂)のフィード量を0.15NL/hに変更した以外は実施例1と同様にして合成した。得られたエチレン系共重合体の物性を表1に示す。

【0129】

〔比較例3〕

攪拌翼を備えた容積1L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]：5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)からなる三元共重合体の重合反応を80にて行った。

【0130】

重合溶媒としてはヘキサン(フィード量2.3L/h)を用いて、エチレンのフィード量を180g/h、プロピレンのフィード量を190g/h、ENBのフィード量を27g/h、および水素(H₂)のフィード量を2.1NL/hとして重合器に連続供給した

10

20

30

40

50

。重合圧力を3.6 MPaに保ちながら主触媒として、上記式(VIII)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(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、0.003(mmol/h)となるよう重合器に連続的に供給した。また、共触媒としてトリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ を0.011mmol/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(以下「TIBA」ともいう。)を1.0(mmol/h)となるように、それぞれを重合器に連続的に供給した。

【0131】

このようにして、エチレン、プロピレン、およびENBからなる共重合体を、5.9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エチレン系共重合体を溶媒から分離した後、80で一昼夜減圧乾燥し88.4gのエチレン系共重合体を得た。得られたエチレン系共重合体の物性を表1に示す。

【0132】

〔比較例4〕

エチレンのフィード量を130g/h、プロピレンのフィード量を150g/hおよびENBのフィード量を49g/h、および水素(H₂)のフィード量を1.52NL/hに変更した以外は比較例3と同様にして合成した。得られたエチレン系共重合体の物性を表1に示す。

10

20

【0133】

〔比較例5〕

エチレンのフィード量を155g/h、プロピレンのフィード量を148g/hおよびENBのフィード量を41g/h、および水素(H₂)のフィード量を10.6NL/hに変更した以外は比較例3と同様にして合成した。得られたエチレン系共重合体の物性を表1に示す。

【0134】

【表1】

表1

	共重合体の物性			
	エチレン [A]	ENB [C]	ムーニー粘度	G'' (50°C)
	[モル%]	[モル%]	ML ₁₊₄ (125°C)	[Pa]
実施例 1	58.1	1.3	35	81000
実施例 2	51.3	1.2	39	61300
実施例 3	43.6	1.5	21	60480
実施例 4	57.0	1.4	64	76600
実施例 5	55.5	2.4	30	74600
比較例 1	67.3	1.3	42	129000
比較例 2	61.0	0.4	55	119000
比較例 3	57.2	1.3	41	207000
比較例 4	45.3	2.4	58	199000
比較例 5	58.8	2.0	6	194000

【実施例 6】

本発明のエチレン系共重合体を含むゴム組成物およびゴム成形体は、次のような製造方法によって得た。

【0135】

まず、本発明のエチレン系共重合体を含むゴム組成物における加硫する前のゴム組成物は、MIXTRON BB MIXER（神戸製鋼所社製、BB-2型、容積1.7L、ローター2WH）を用いて、エチレン系共重合体（実施例1のエチレン・1-ブテン・ENB共重合体）100重量部に対して、加硫助剤として酸化亜鉛「酸化亜鉛2種」（商品名；ハクスイテック株式会社製）を5重量部、加工助剤として、ステアリン酸を2重量部、補強剤として、カーボンブラック「旭#60G」（商品名；旭カーボン株式会社製）を70重量部、無機充填剤として炭酸カルシウム「ホワイトンSB」（商品名；白石カルシウム株式会社製）を30重量部、および軟化剤としてパラフィン系プロセスオイル「ダイアナプロセスオイルPS-430」（商品名；出光興産株式会社製）を40重量部混練した。

【0136】

混練条件は、ローター回転数が40 rpm、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、混練排出温度は144であった。

次いで、上記配合物が温度40となつたことを確認した後、6インチロールを用いて

10

20

30

40

50

上記配合物に加硫促進剤として、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「サンセラ-CM」（商品名；三新化学工業株式会社製）を0.5重量部、加硫促進剤として、ブチルジチオカルバミン酸亜鉛（ZnBDC）「サンセラ-BZ」（商品名；三新化学工業株式会社製）を1.0重量部、加硫促進剤としてとして、テトラメチルチウラムジスルフィド「サンセラ-TT」（商品名；三新化学工業株式会社製）を0.5重量部、加硫促進剤としてとして、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド「サンセラ-TRA」（商品名；三新化学工業株式会社製）を0.5重量部、加硫剤としてイオウを0.5重量部、吸湿剤として、酸化カルシウム「ベスタ18」（商品名；井上石灰工業株式会社）を5重量部を混練した。

【0137】

10

混練条件は、ロール温度を前ロール/後ロール=50/50、ロール周速度を前ロール/後ロール=18 rpm/15 rpm、ロール間隙を3mmとして混練時間8分間に分出した。

【0138】

次に、この配合物からプレス成形機を用いて160で20分間加硫を行って、厚み2mmのゴムシートを調製した。また、圧縮永久歪試験用のゴムブロックは、160で25分間加硫して調製した。未加硫物及び得られた加硫物について、未加硫物性、引張り試験、硬さ試験、圧縮永久歪試験を前記方法により行った。結果を表2に示す。

【0139】

〔実施例7〕

20

エチレン系共重合体を、実施例2のエチレン系共重合体に変更した以外は、実施例6と同様に行った。得られた組成物の評価結果、および加硫シート成形体の物性を表2に示した。

【0140】

〔実施例8〕

エチレン系共重合体を、実施例3のエチレン系共重合体に変更した以外は、実施例6と同様に行った。得られた組成物の評価結果、および加硫シート成形体の物性を表2に示した。

【0141】

〔実施例9〕

30

エチレン系共重合体を、実施例4のエチレン系共重合体に変更した以外は、実施例6と同様に行った。得られた組成物の評価結果、および加硫シート成形体の物性を表2に示した。

【0142】

〔実施例10〕

エチレン系共重合体を、実施例5のエチレン系共重合体に変更した以外は、実施例6と同様に行った。得られた組成物の評価結果、および加硫シート成形体の物性を表2に示した。

【0143】

〔比較例6〕

40

エチレン系共重合体を、比較例1のエチレン系共重合体に変更した以外は、実施例6と同様に行った。得られた組成物の評価結果、および加硫シート成形体の物性を表2に示した。

【0144】

〔比較例7〕

エチレン系共重合体を、比較例2のエチレン系共重合体に変更した以外は、実施例6と同様に行った。得られた組成物の評価結果、および加硫シート成形体の物性を表2に示した。

【0145】

〔比較例8〕

50

エチレン系共重合体を、比較例 3 のエチレン系共重合体に変更した以外は、実施例 6 と同様に行った。得られた組成物の評価結果、および加硫シート成形体の物性を表 2 に示した。

【 0 1 4 6 】

〔 比較例 9 〕

エチレン系共重合体を、比較例 4 のエチレン系共重合体に変更した以外は、実施例 6 と同様に行った。得られた組成物の評価結果、および加硫シート成形体の物性を表 2 に示した。

【 0 1 4 7 】

〔 比較例 10 〕

10

エチレン系共重合体を、比較例 5 のエチレン系共重合体に変更した以外は、実施例 6 と同様に行った。得られた組成物の評価結果、および加硫シート成形体の物性を表 2 に示した。

【 0 1 4 8 】

配合	実施例						比較例			
	6	7	8	9	10	6	7	8	9	10
実施した共重合体	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(1) ゴム組成物(未架橋体)の物性										
未加硫物性	V_m (125°C)	26	29	16	46	24	21	33	23	40
物性	t5 (125°C) [min.]	13.8	12.9	16.7	13.1	10.8	11.2	25.8	13.7	9.8
加工性	粘着性 [gf] (ロール加工性指標)	591.5	767.6	708.2	555.4	610.0	329.1	425.2	305.1	259.5
加工性	未加硫ゴム強度 [MPa] (ハンドリング性指標)	0.11	0.13	0.08	0.14	0.10	0.11	0.10	0.10	0.13
										測定不可 (≤ 0.01)

(1) ゴム組成物(未架橋体)の物理性

硬度 (Durometer-A)	63	57	56	59	58	63	55	62	62	63
破断強度 (TB) [MPa]	10.0	9.8	9.1	11.2	9.5	11.9	4.6	10.7	11.9	6.8
破断伸び (EB) [%]	610	630	560	620	450	600	790	550	470	520
圧縮永久歪み(70°C、22時間)	14	15	16	13	11	15	39	17	13	36

共通配合(質量部):共重合体(100)/酸化亜鉛2種(5)/ステアリン酸(2)/旭60G(70)/PS-430(40)/ホワイトSB(30)/ベスタ18(5)
加硫系:サンセラ-CM(0.5)/サンセラ-BZ(1.0)/サンセラ-TR(0.5)/サンセラ-TRA(0.5)/イオウ(0.5)

フロントページの続き

(72)発明者 菊地 義治
千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開2000-226480 (JP, A)
特開2004-256803 (JP, A)
特開平09-176401 (JP, A)
特開2001-011120 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 210/00 - 210/18
C08J 3/00 - 3/28