

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5965414号
(P5965414)

(45) 発行日 平成28年8月3日(2016.8.3)

(24) 登録日 平成28年7月8日(2016.7.8)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 9/00 (2006.01)	C08L 9/00
C08K 3/06 (2006.01)	C08K 3/06
C08K 5/3415 (2006.01)	C08K 5/3415
C08L 7/00 (2006.01)	C08L 7/00
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00

P 請求項の数 14 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-556265 (P2013-556265)
(86) (22) 出願日	平成25年1月30日 (2013.1.30)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/000486
(87) 国際公開番号	W02013/114869
(87) 国際公開日	平成25年8月8日 (2013.8.8)
審査請求日	平成27年12月17日 (2015.12.17)
(31) 優先権主張番号	特願2012-17129 (P2012-17129)
(32) 優先日	平成24年1月30日 (2012.1.30)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋三丁目1番1号
(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(74) 代理人	100119530 弁理士 富田 和幸
(74) 代理人	100165951 弁理士 吉田 憲悟
(72) 発明者	永田 武志 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式会社ブリヂストン 横浜工場内

審査官 柴田 昌弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】防振ゴム組成物、架橋防振ゴム組成物及び防振ゴム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体を有するゴム成分と、該ゴム成分100質量部に対して0.6質量部以下の硫黄と、該ゴム成分100質量部に対して1~5質量部のビスマレイミド化合物とを含むことを特徴とする防振ゴム組成物。

【請求項 2】

前記ゴム成分中に共役ジエン系重合体を含むことを特徴とする請求項1に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 3】

前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体における共役ジエン化合物由来部分の含有量が30mol%~80mol%であることを特徴とする請求項1に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 4】

前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体は、共役ジエン化合物由来部分のシス-1,4結合量が50%以上であることを特徴とする請求項1に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 5】

前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量が10,000~10,000,000であることを特徴とする請求項1に記載の防振ゴム組成物。

10

20

【請求項 6】

前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の分子量分布 (M_w / M_n) が 10 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 7】

前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の含有量が、ゴム成分 100 質量部に対して 10 ~ 100 質量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 8】

前記非共役オレフィンが非環状オレフィンであることを特徴とする請求項 1 に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 9】

前記非共役オレフィンの炭素数が 2 ~ 10 であることを特徴とする請求項 1 に記載の防振ゴム組成物。

10

【請求項 10】

前記非共役オレフィンが、エチレン、プロピレン及び 1 - ブテンよりなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 11】

前記非共役オレフィンがエチレンであることを特徴とする請求項 10 に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 12】

前記共役ジエン系重合体が天然ゴムを有することを特徴とする請求項 1 に記載の防振ゴム組成物。

20

【請求項 13】

請求項 1 に記載の防振ゴム組成物を架橋して得られることを特徴とする架橋防振ゴム組成物。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の防振ゴム組成物、又は、請求項 13 に記載の架橋防振ゴム組成物を用いることを特徴とする防振ゴム。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、防振ゴム組成物、架橋防振ゴム組成物及び防振ゴム、特に、基本物性及び耐熱性を良好に維持するとともに、耐候性及び耐亀裂成長性に優れた防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物、並びに該防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物を用いた防振ゴムに関する。

【背景技術】**【0002】**

自動車や各種車両では、エンジン駆動時の振動を吸収して騒音を防止するべく、トーションダンパー、エンジンマウント、マフラーハンガー等の構成材料に防振ゴムが用いられている。このような車両用防振ゴムにあっては、支持する重量物の振動を吸収して抑制する防振機能と、重量物を支える強度特性が要求される。

40

さらに、エンジンルーム等の高温環境下で使用される場合には、強度特性に優れ、かつ動倍率が低く防振性能に優れることはもちろんのこと、耐久性や、耐ヘタリ性等が高いことが求められる。

【0003】

特に、近年では、エンジンの高出力化や、室内空間拡大等によるエンジンルームの省スペース化に伴い、エンジンルーム内の温度は上昇する傾向にあり、より過酷な環境で使用されることが多い。そのため、自動車用防振ゴムの耐熱性等に対する要求につ

50

いても、より厳しいものとなつている。

【0004】

一般にゴムの耐熱性、耐ヘタリ性を向上させるためには、硫黄の配合量を減らすことが有効であるが、硫黄の配合量を減らすと耐久性が悪くなつてしまつたため、これらを解決する技術として、例えば特許文献1には、ゴム組成物に低配合の硫黄とアクリル酸亜鉛(ZAA)を配合する技術が開示されている。また、アクリル酸亜鉛(ZAA)やメタアクリル酸亜鉛(ZMA)を添加する技術については、特許文献2及び特許文献3などにも開示されている。

しかしながら、これらの技術によって得られる防振ゴムについては、動倍率が高く、耐熱性、耐久性及び耐ヘタリ性の全ての面において満足し得るものではなく、未だゴム配合において改良の余地があつた。
10

【0005】

また、特許文献4及びこれに対応する特許文献5には、ゴム組成物に硫黄と特定の化学構造を有するビスマレイミドを架橋剤として併用した配合系を用いることで、耐熱性及び低動倍率の向上を図った技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-7546号公報

20

【特許文献2】特開昭63-241045号公報

【特許文献3】特開平2-28230号公報

【特許文献4】特開平3-258840号公報

【特許文献5】特許第2897836号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献5の技術によって得られた防振ゴムは、耐候性及び耐亀裂成長性の点についてさらなる改善が望まれていた。

【0008】

そのため、本発明の目的は、上記課題を解決することであり、具体的には、各配合成分の適正化を図ることで、硬度、弾性等の基本物性及び耐熱性を良好に維持するとともに、耐候性及び耐亀裂成長性に優れた防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物、並びに、該防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物を用いた防振ゴムを提供することにある。
30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねたところ、防振ゴム組成物について、特定量の架橋剤としての硫黄及び共架橋剤としてのビスマレイミド化合物を配合することで、ゴム組成物の基本物性及び耐熱性の改善を図ることができ、さらに、ゴム成分中に共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体を配合することにより、ゴム組成物の耐候性及び耐亀裂成長性を向上できる結果、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成させるに到つた。
40

【0010】

本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その要旨は以下の通りである。

(1) 共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体を有するゴム成分と、該ゴム成分100質量部に対して0.6質量部以下の硫黄と、該ゴム成分100質量部に対して1~5質量部のビスマレイミド化合物とを含むことを特徴とする防振ゴム組成物。

【0011】

(2) 前記ゴム成分中に共役ジエン系重合体を含むことを特徴とする上記(1)に記載の防振ゴム組成物。

【0012】

50

(3) 前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体における共役ジエン化合物由来部分の含有量が 30 mol % ~ 80 mol % であることを特徴とする上記(1)に記載の防振ゴム組成物。

【0013】

(4) 前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体は、共役ジエン化合物由来部分のシス - 1 , 4 結合量が 50 % 以上であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の防振ゴム組成物。

【0014】

(5) 前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量が 10,000 ~ 10,000,000 であることを特徴とする上記(1)に記載の防振ゴム組成物。 10

【0015】

(6) 前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の分子量分布 (M_w / M_n) が 10 以下であることを特徴とする上記(1)に記載の防振ゴム組成物。

【0016】

(7) 前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の含有量が、ゴム成分 100 質量部に対して 10 ~ 100 質量部であることを特徴とする上記(1)に記載の防振ゴム組成物。

【0017】

(8) 前記非共役オレフィンが非環状オレフィンであることを特徴とする上記(1)に記載の防振ゴム組成物。 20

【0018】

(9) 前記非共役オレフィンの炭素数が 2 ~ 10 であることを特徴とする上記(1)に記載の防振ゴム組成物。

【0019】

(10) 前記非共役オレフィンが、エチレン、プロピレン及び 1 - プテンよりなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする上記(8)又は(9)に記載の防振ゴム組成物。

【0020】

(11) 前記非共役オレフィンがエチレンであることを特徴とする上記(10)に記載の防振ゴム組成物。 30

【0021】

(12) 前記共役ジエン系重合体が天然ゴムを有することを特徴とする上記(1)に記載の防振ゴム組成物。

【0022】

(13) 上記(1)に記載の防振ゴム組成物を架橋して得られることを特徴とする架橋防振ゴム組成物。

【0023】

(14) 上記(1)に記載の防振ゴム組成物、又は、上記(13)に記載の架橋防振ゴム組成物を用いることを特徴とする防振ゴム。 40

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、基本物性及び耐熱性を良好に維持するとともに、耐候性及び耐亜裂成長性に優れた防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物、並びに、該防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物を用いた防振ゴムを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0025】

<防振ゴム組成物>

本発明による防振ゴム組成物は、共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体を有するゴム成分と、該ゴム成分 100 質量部に対して 0 . 6 質量部以下の硫黄と、該ゴム成分 50

100質量部に対して1～5質量部のビスマレイミド化合物とを含む。

【0026】

(ゴム成分)

本発明の防振ゴム組成物を構成するゴム成分は、共役ジエン化合物・非共役オレフィン共重合体を有する。

【0027】

共役ジエン化合物・非共役オレフィン共重合体

前記共役ジエン化合物・非共役オレフィン共重合体は、ゴム成分中の他の共役ジエン系重合体との相溶性が高く、二重結合の少ない化学構造及び伸長結晶性によって、優れた耐候性及び耐亜裂成長性を実現できる。

10

【0028】

ここで、前記共役ジエン化合物・非共役オレフィン共重合体とは、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体であり、共重合体におけるモノマー単位成分として非共役オレフィンを含むものである。

【0029】

前記共役ジエン化合物・非共役オレフィン共重合体における共役ジエン化合物由来部分の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、30mol%～80mol%であることが好ましい。

前記共役ジエン化合物・非共役オレフィン共重合体における前記共役ジエン化合物由来部分の含有量が、30mol%以上の場合、加工性が十分に確保でき、80mol%以下の場合、非共役オレフィンの割合が多くなり、耐候性が向上するためである。

20

【0030】

また、前記共役ジエン化合物・非共役オレフィン共重合体における前記非共役オレフィン由来部分の含有量については、特に制限がなく、目的に応じて適宜選択することができる。

例えば、耐候性及び耐亜裂成長性を確保する点からは、前記非共役オレフィン由来部分の含有量は、20～70mol%の範囲であることが好ましい。前記共役ジエン化合物・非共役オレフィン共重合体における前記非共役オレフィン由来部分の含有量が、20mol%以上の場合、耐候性を向上させることができ、70mol%以下の場合、ゴム成分中の他の共役ジエン系重合体との相溶性を維持して、耐候性及び耐亜裂成長性を向上することができるからである。

30

【0031】

また、前記共役ジエン化合物・非共役オレフィン共重合体における前記共役ジエン化合物由来部分のシス-1,4結合量としては、特に制限はされず、目的に応じて適宜選択することができるが、50%以上とすることが好ましい。

前記共役ジエン化合物由来部分のシス1,4-結合量が、50%以上であれば、低いガラス転移点(T_g)を保持することができ、これにより、耐亜裂成長性や耐摩耗性等の物性が改良される。さらに、前記共役ジエン化合物由来部分のシス1,4-結合量を92%超とすることにより、耐亜裂成長性、耐候性、耐熱性を向上させることができとなり、95%以上とすることにより、耐亜裂成長性、耐候性、耐熱性をより一層向上させることができる。

40

なお、前記シス-1,4結合量は、前記共役ジエン化合物由来部分中の量であって、共重合体全体に対する割合ではない。

【0032】

一方、前記共役ジエン化合物・非共役オレフィン共重合体において、単量体として用いる非共役オレフィンは、共役ジエン化合物以外の非共役オレフィンであり、優れた耐熱性や、共重合体の主鎖中に占める二重結合の割合を減らし、結晶性を低下させることでエラストマーとしての設計自由度を高めることができとなる。また、非共役オレフィンとしては、非環状オレフィンであることが好ましい。さらに、該非共役オレフィンの炭素数は、2～10であることが好ましい。

50

【0033】

従って、前記非共役オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペニン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の1-オレフィンが好適に挙げられ、これらの中でも、エチレン、プロピレン及び1-ブテンが好ましく、エチレンが特に好ましい。ここで、非共役オレフィンは、ステレンを含まないものとする。前記1-オレフィンはオレフィンの1位に二重結合を有するため、共役ジエンとの共重合を効率よく行うことができる。これら非共役オレフィンは、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、オレフィンは、脂肪族不飽和炭化水素で、炭素-炭素二重結合を1個以上有する化合物を指す。

また、非共役オレフィンの单量体単位からなるブロック部分を備える場合には、静的結晶性を示すため、破断強度等の機械的性質に優れる。10

【0034】

なお、前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体において、单量体として用いる共役ジエン化合物は、その炭素数が4~12であることが好ましい。該共役ジエン化合物として、具体的には、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。また、これら共役ジエン化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0035】

なお、上述した共役ジエン化合物の具体例のいずれを用いても、同様のメカニズムで本発明の共重合体を調製することができる。20

【0036】

前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体において、重量平均分子量(M_w)は、特に限定されるものでもないが、高分子構造材料への適用の観点から、該共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)で10,000~10,000,000であることが好ましく、10,000~1,000,000であることがより好ましく、50,000~600,000であることが特に好ましい。 M_w が10,000,000を超えると成形加工性が悪化するおそれがある。

【0037】

また、前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体において、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比で表される分子量分布(M_w/M_n)は、10以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましい。分子量分布が10を超えると物性が均質でなくなるためである。

ここで、平均分子量及び分子量分布は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレンを標準物質として求めることができる。30

【0038】

前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体の共役ジエン化合物由来部分における共役ジエン化合物の1,2付加体部分(3,4付加体部分を含む)含量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、2.5%以下が特に好ましい。40

前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体の共役ジエン化合物由来部分における共役ジエン化合物の1,2付加体部分(3,4付加体部分を含む)含量が、5%以下であると、共重合体の耐候性や耐オゾン性をさらに向上させることができる。一方、前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体の共役ジエン化合物由来部分における共役ジエン化合物の1,2付加体部分(3,4付加体部分を含む)含量が、2.5%以下であると、共重合体の耐候性や耐オゾン性をさらに向上させることができる。

なお、前記1,2付加体部分(3,4付加体部分を含む)含量は、前記共役ジエン化合物由来部分中の量であって、共重合体全体に対する割合ではない。また、前記共役ジエン化合物由来部分における共役ジエン化合物の1,2付加体部分(3,4付加体部分を含む)含量は、共役ジエン化合物がブタジエンの場合、1,2-ビニル結合量と同じ意味である50

。

【0039】

前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の連鎖構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ブロック共重合体、ランダム共重合体、テーパー共重合体、交互共重合体などが挙げられる。

【0040】

・ブロック共重合体

前記ブロック共重合体の構造は、 $(A - B)_x$ 、 $A - (B - A)_x$ 及び $B - (A - B)_x$ （ここで、Aは、非共役オレフィンの単量体単位からなるブロック部分であり、Bは、共役ジエン化合物の単量体単位からなるブロック部分であり、 x は1以上の整数である）のいずれかである。なお、 $(A - B)$ 又は $(B - A)$ の構造を複数備えるブロック共重合体をマルチブロック共重合体と称する。10

共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体がブロック共重合体である場合は、非共役オレフィンの単量体からなるブロック部分が静的結晶性を示すため、破断強度等の機械的性質に優れる。

【0041】

・ランダム共重合体

共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体がランダム共重合体である場合は、非共役オレフィンの単量体単位の配列が不規則であるため、共重合体が相分離を起こすことなく、ブロック部分に由来する結晶化温度が観測されない。すなわち、耐熱性などの性質を有する非共役オレフィンを共重合体の主鎖中に導入することが可能になるため、耐熱性が向上する。20

【0042】

・テーパー共重合体

前記テーパー共重合体とは、ランダム共重合体とブロック共重合体とが混在してなる共重合体であり、共役ジエン化合物の単量体単位からなるブロック部分及び非共役オレフィンの単量体単位からなるブロック部分のうち少なくとも一方のブロック部分（ブロック構造ともいう）と、共役ジエン化合物及び非共役オレフィンの単量体単位が不規則に配列してなるランダム部分（ランダム構造という）とから構成される共重合体である。

前記テーパー共重合体の構造は、共役ジエン化合物成分と非共役オレフィン成分との組成が連續的又は不連續的に分布があることを示す。ここで、非共役オレフィン成分の連鎖構造としては、長鎖（高分子量）の非共役オレフィンブロック成分を多く含まず、短鎖（低分子量）の非共役オレフィンブロック成分を多く含むことが好ましい。30

【0043】

・交互共重合体

前記交互共重合体は、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとが交互に配列する構造（非共役オレフィンをAと、共役ジエン化合物をBとした場合の、-A B A B A B A B-の分子鎖構造）を有する重合体である。

交互共重合体である場合には、柔軟性と接着性の両立が可能となる。共重合体は、ブロック共重合体及びテーパー共重合体から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。40

【0044】

前記ゴム成分100質量部中における、前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の含有量としては、10質量部～100質量部であることが好ましい。

前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の含有量が、10質量部未満であると、所望の耐候性及び耐亀裂成長性を得られないおそれがある。

【0045】

共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の製造方法

次に、上記の非共役オレフィン系共重合体の製造方法を詳細に説明する。但し、以下に詳述する製造方法は、あくまで例示に過ぎない。

非共役オレフィン系共重合体の製造方法は、下記に示す第一の重合触媒組成物、第二の50

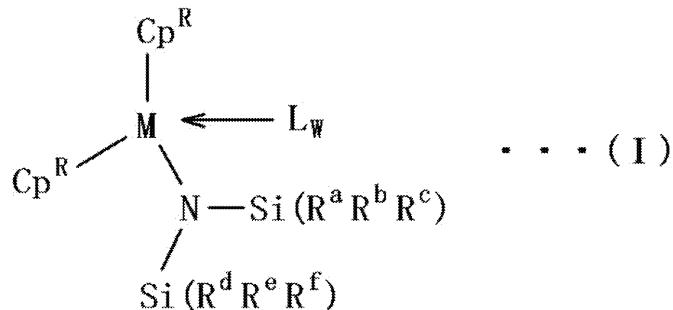
重合触媒組成物、または第三の重合触媒組成物の存在下、非共役オレフィンと共役ジエン化合物とを重合させる工程を含むことが好ましい。なお、重合方法としては、溶液重合法、懸濁重合法、液相塊状重合法、乳化重合法、気相重合法、固相重合法等の任意の方法を用いることができる。また、重合反応に溶媒を用いる場合、用いられる溶媒は重合反応において不活性であればよく、例えば、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、またそれらの混合物等が挙げられる。

【0046】

・第一の重合触媒組成物

前記第一の重合触媒組成物（以下、「第一重合触媒組成物」ともいう）としては、下記一般式（I）：

【化1】

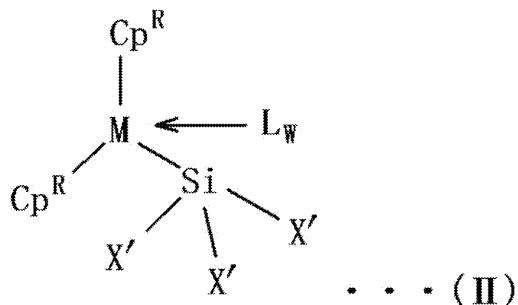


10

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

【0047】

【化2】

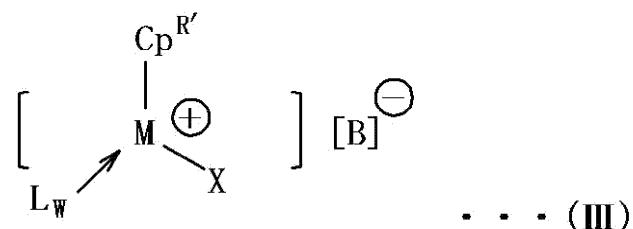


20

（式中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Cp^Rは、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、X'は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示す）で表されるメタロセン錯体、並びに下記一般式（III）：

【0048】

【化3】



30

（式中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Cp^{R'}は、無

40

50

置換もしくは置換シクロペニタジエニル、インデニル又はフルオレニルを示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示し、[B]⁻は、非配位性アニオンを示す)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体から群より選択される少なくとも1種類の錯体を含む重合触媒組成物が挙げられる。

【0049】

第一重合触媒組成物は、更に、通常のメタロセン錯体を含む重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含んでいてもよい。ここで、メタロセン錯体は、一つ又は二つ以上のシクロペニタジエニル又はその誘導体が中心金属に結合した錯体化合物であり、特に、中心金属に結合したシクロペニタジエニル又はその誘導体が一つであるメタロセン錯体を、ハーフメタロセン錯体と称することがある。
10

なお、重合反応系において、第一重合触媒組成物に含まれる錯体の濃度は0.1～0.0001mol/Lの範囲であることが好ましい。

【0050】

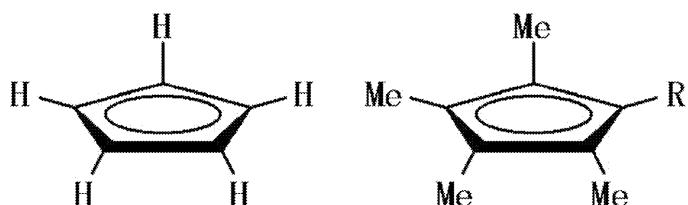
上記一般式(I)及び式(II)で表されるメタロセン錯体において、式中のCp^Rは、無置換インデニル又は置換インデニルである。インデニル環を基本骨格とするCp^Rは、C₉H_{7-X}R_X又はC₉H_{11-X}R_Xで示され得る。ここで、Xは0～7又は0～11の整数である。また、Rはそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることが更に好ましく、1～8であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。置換インデニルとして、具体的には、2-フェニルインデニル、2-メチルインデニル等が挙げられる。なお、一般式(I)及び式(II)における二つのCp^Rは、それぞれ互いに同一でも異なっていてもよい。
20

【0051】

上記一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体において、式中のCp^{R'}は、無置換もしくは置換のシクロペニタジエニル、インデニル又はフルオレニルであり、これらの中でも、無置換もしくは置換のインデニルであることが好ましい。シクロペニタジエニル環を基本骨格とするCp^{R'}は、C₅H_{5-X}R_Xで示される。ここで、Xは0～5の整数である。また、Rはそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることが更に好ましく、1～8であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。シクロペニタジエニル環を基本骨格とするCp^{R'}として、具体的には、以下のものが例示される。
30
40

【0052】

【化4】



(式中、Rは水素原子、メチル基又はエチル基を示す。)

一般式(I I I)において、上記インデニル環を基本骨格とするCp^{R'}は、一般式(I)のCp^Rと同様に定義され、好ましい例も同様である。

【0053】

一般式(I I I)において、上記フルオレニル環を基本骨格とするCp^{R'}は、C₁₃H_{9-x}R_x又はC₁₃H_{17-x}R_xで示され得る。ここで、Xは0~9又は0~17の整数である。また、Rはそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1~20であることが好ましく、1~10であることが更に好ましく、1~8であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。10

【0054】

一般式(I)、式(I I)及び式(I I I)における中心金属Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、原子番号57~71の15元素が含まれ、これらのいずれでもよい。中心金属Mとしては、サマリウムSm、ネオジムNd、プラセオジムPr、ガドリニウムGd、セリウムCe、ホルミウムHo、スカンジウムSc及びイットリウムYが好適に挙げられる。20

【0055】

一般式(I)で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子[-N(SiR₃)₂]を含む。シリルアミド配位子に含まれるR基(一般式(I)におけるR^a~R^f)は、それぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基又は水素原子である。また、R^a~R^fのうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましい。R^a~R^fのうち少なくとも一つを水素原子にすることで、触媒の合成が容易になり、また、ケイ素まわりのかさ高さが低くなるため、非共役オレフィンが導入され易くなる。同様の観点から、R^a~R^cのうち少なくとも一つが水素原子であり、R^d~R^fのうち少なくとも一つが水素原子であることが更に好ましい。更に、アルキル基としては、メチル基が好ましい。30

【0056】

一般式(I I)で表されるメタロセン錯体は、シリル配位子[-SiX'₃]を含む。シリル配位子[-SiX'₃]に含まれるX'は、下記で説明される一般式(I I I)のXと同様に定義される基であり、好ましい基も同様である。

【0057】

一般式(I I I)において、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基及び炭素数1~20の炭化水素基からなる群より選択される基である。ここで、上記アルコキシド基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の脂肪族アルコキシ基；フェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基等のアリールオキシド基が挙げられ、これらの中でも、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基が好ましい。40

【0058】

一般式(I I I)において、Xが表すチオラート基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオn-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオsec-ブトキシ基、チオtert-ブトキシ基等の脂肪族チオラート基；チオフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2-50

イソプロピル - 6 - チオネオベンチルフェノキシ基、2 , 4 , 6 - トリイソプロピルチオフェノキシ基等のアリールチオラート基が挙げられ、これらの中でも、2 , 4 , 6 - トリイソプロピルチオフェノキシ基が好ましい。

【0059】

一般式(III)において、Xが表すアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2 , 6 - *t* - *tert* - ブチルフェニルアミド基、2 , 6 - ディイソプロピルフェニルアミド基、2 , 6 - デネオベンチルフェニルアミド基、2 - *t* - *tert* - ブチル - 6 - イソプロピルフェニルアミド基、2 - *t* - *tert* - ブチル - 6 - ネオベンチルフェニルアミド基、2 - イソプロピル - 6 - ネオベンチルフェニルアミド基、2 , 4 , 6 - トリ - *t* - *tert* - ブチルフェニルアミド基等のアリールアミド基；ビストリメチルシリルアミド基等のビストリアルキルシリルアミド基が挙げられ、これらの中でも、ビストリメチルシリルアミド基が好ましい。¹⁰

【0060】

一般式(III)において、Xが表すシリル基としては、トリメチルシリル基、トリス(トリメチルシリル)シリル基、ビス(トリメチルシリル)メチルシリル基、トリメチルシリル(ジメチル)シリル基、トリイソプロピルシリル(ビストリメチルシリル)シリル基等が挙げられ、これらの中でも、トリス(トリメチルシリル)シリル基が好ましい。

【0061】

一般式(III)において、Xが表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子のいずれでもよいが、塩素原子又は臭素原子が好ましい。また、Xが表す炭素数1～20の炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、*n* - ブロピル基、イソブロピル基、*n* - ブチル基、イソブチル基、*s* - *e* - *c* - ブチル基、*t* - *tert* - ブチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、オクチル基等の直鎖又は分枝鎖の脂肪族炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基；ベンジル基等のアラルキル基等の他；トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基等のケイ素原子を含有する炭化水素基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基、イソブロピル基、トリメチルシリルメチル基等が好ましい。²⁰

【0062】

一般式(III)において、Xとしては、ビストリメチルシリルアミド基又は炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。³⁰

【0063】

一般式(III)において、[B]⁻で示される非配位性アニオンとしては、例えば、4価のホウ素アニオンが挙げられる。該4価のホウ素アニオンとして、具体的には、テトラフェニルボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル)、フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7, 8 - ジカルバウンデカボレート等が挙げられ、これらの中でも、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが好ましい。⁴⁰

【0064】

上記一般式(I)及び式(II)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体は、更に0～3個、好ましくは0～1個の中性ルイス塩基Lを含む。ここで、中性ルイス塩基Lとしては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記錯体が複数の中性ルイス塩基Lを含む場合、中性ルイス塩基Lは、同一であっても異なっていてもよい。

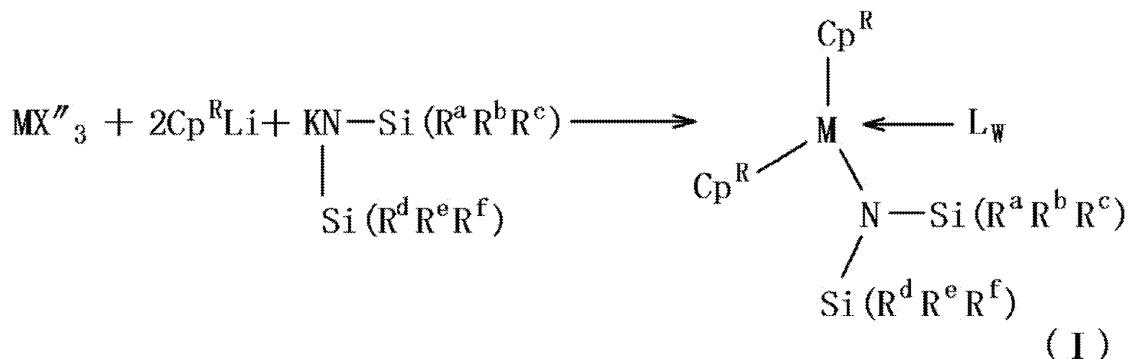
【0065】

また、上記一般式(I)及び式(II)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体は、単量体として存在していてもよし、二量体又はそれ以上の多量体として存在していてもよい。

【0066】

上記一般式(I)で表されるメタロセン錯体は、例えば、溶媒中でランタノイドトリスハライド、スカンジウムトリスハライド又はイットリウムトリスハライドを、インデニルの塩(例えばカリウム塩やリチウム塩)及びビス(トリアルキルシリル)アミドの塩(例えば、カリウム塩やリチウム塩)と反応させることで得ることができる。なお、反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また、反応時間は任意であるが、数時間~数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料及び生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンを用いればよい。以下に、一般式(I)で表されるメタロセン錯体を得るための反応例を示す。

【化5】



10

20

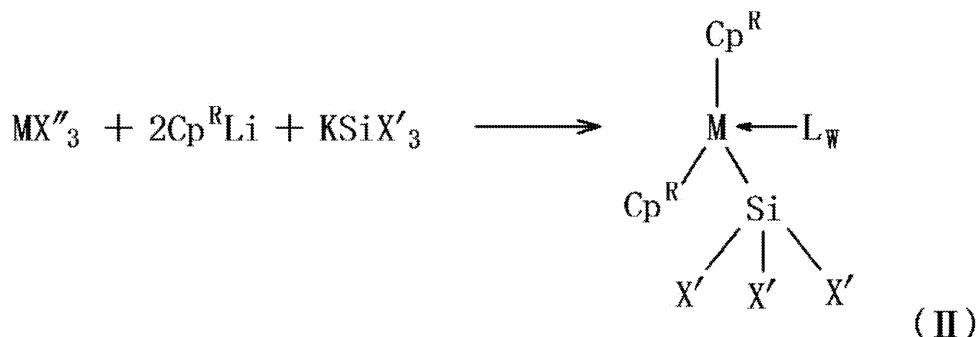
(式中、X''はハライドを示す。)

上記一般式(II)で表されるメタロセン錯体は、例えば、溶媒中でランタノイドトリスハライド、スカンジウムトリスハライド又はイットリウムトリスハライドを、インデニルの塩(例えばカリウム塩やリチウム塩)及びシリルの塩(例えばカリウム塩やリチウム塩)と反応させることで得ることができる。なお、反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また、反応時間は任意であるが、数時間~数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料及び生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンを用いればよい。以下に、一般式(II)で表されるメタロセン錯体を得るための反応例を示す。

30

【0067】

【化6】



40

(式中、X''はハライドを示す。)

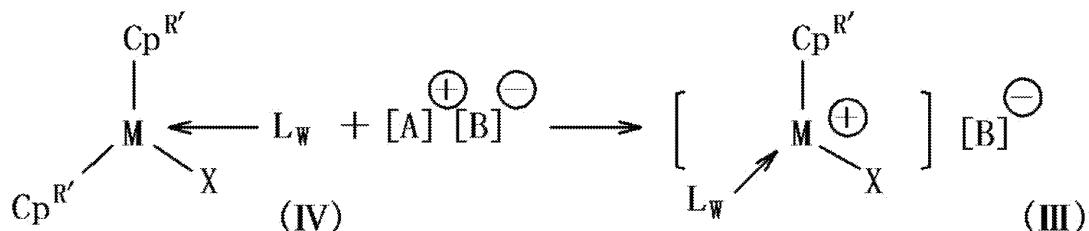
【0068】

上記一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体は、例えば、次の反応により得ることができる。

【0069】

50

【化 7】



【 0 0 7 0 】

ここで、一般式(IV)で表される化合物において、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、 Cp^R' は、それぞれ独立して無置換もしくは置換シクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニルを示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示す。また、一般式[A]⁺[B]⁻で表されるイオン性化合物において、[A]⁺は、カチオンを示し、[B]⁻は、非配位性アニオンを示す。

10

[0 0 7 1]

[A]⁺で表されるカチオンとしては、例えば、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アミンカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等が挙げられる。カルボニウムカチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(置換フェニル)カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ(置換フェニル)カルボニルカチオンとして、具体的には、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン等が挙げられる。アミンカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン等のトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシリルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらカチオンの中でも、N,N-ジアルキルアニリニウムカチオン又はカルボニウムカチオンが好ましく、N,N-ジアルキルアニリニウムカチオンが特に好ましい。

20

〔 0 0 7 2 〕

上記反応に用いる一般式 $[A]^+ [B]^-$ で表されるイオン性化合物としては、上記の非配位性アニオン及びカチオンからそれぞれ選択し組み合わせた化合物であって、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が好ましい。また、一般式 $[A]^+ [B]^-$ で表されるイオン性化合物は、メタロセン錯体に対して 0.1 ~ 1.0 倍モル加えることが好ましく、約 1 倍モル加えることが更に好ましい。なお、一般式 (III) で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を重合反応に用いる場合、一般式 (III) で表されるハーフメタロセンカチオン錯体をそのまま重合反応系中に提供してもよいし、上記反応に用いる一般式 (IV) で表される化合物と一般式 $[A]^+ [B]^-$ で表されるイオン性化合物を別個に重合反応系中に提供し、反応系中で一般式 (III) で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を形成させてもよい。また、一般式 (I) 又は式 (II) で表されるメタロセン錯体と一般式 $[A]^+ [B]^-$ で表されるイオン性化合物とを組み合わせて使用することにより、反応系中で一般式 (III) で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を形成させることもできる。

30

(0 0 7 3)

50

一般式(Ⅰ)及び式(Ⅱ)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(Ⅲ)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体の構造は、X線構造解析により決定することが好ましい。

【0074】

上記第一重合触媒組成物に用いることができる助触媒は、通常のメタロセン錯体を含む重合触媒組成物の助触媒として用いられる成分から任意に選択され得る。該助触媒としては、例えば、アルミニノキサン、有機アルミニウム化合物、上記のイオン性化合物等が好適に挙げられる。これら助触媒は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0075】

上記アルミニノキサンとしては、アルキルアミノキサンが好ましく、例えば、メチルアルミニノキサン(MAO)、修飾メチルアルミニノキサン等が挙げられる。また、修飾メチルアルミニノキサンとしては、MMAO-3A(東ソーファインケム社製)等が好ましい。なお、上記第一重合触媒組成物におけるアルミニノキサンの含有量は、メタロセン錯体の中心金属Mと、アルミニノキサンのアルミニウム元素A1との元素比率A1/Mが、10~1000程度、好ましくは100程度となるようになることが好ましい。

【0076】

一方、上記有機アルミニウム化合物としては、一般式 $A_1 R R' R''$ (式中、R及びR'はそれぞれ独立してC1~C10の炭化水素基又は水素原子であり、R''はC1~C10の炭化水素基である)で表される有機アルミニウム化合物が好ましい。上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、アルキルアルミニウムジクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましい。また、トリアルキルアルミニウムとしては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が挙げられる。なお、上記重合触媒組成物における有機アルミニウム化合物の含有量は、メタロセン錯体に対して1~50倍モルであることが好ましく、約10倍モルであることが更に好ましい。

【0077】

更に、上記重合触媒組成物においては、一般式(Ⅰ)及び式(Ⅱ)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(Ⅲ)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体をそれぞれ、適切な助触媒と組み合わせることで、シス-1,4結合量や得られる重合体の分子量を増大できる。

【0078】

・第二の重合触媒組成物

次に、第二の重合触媒組成物(以下、「第二重合触媒組成物」ともいう)について説明する。

第二重合触媒組成物としては、

(A)成分：希土類元素化合物又は該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物であつて、希土類元素と炭素との結合を有さない該希土類元素化合物又は反応物と、

(B)成分：非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B-1)、アルミニノキサン(B-2)、並びにルイス酸、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物及び活性ハロゲンを含む有機化合物のうち少なくとも一種のハロゲン化合物(B-3)よりなる群から選択される少なくとも一種と、

を含む重合触媒組成物が挙げられる。

第二重合触媒組成物が、イオン性化合物(B-1)及びハロゲン化合物(B-3)の少なくとも一種を含む場合、該重合触媒組成物は、更に、

(C)成分：下記一般式(X)：



[式中、Yは、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族から選択される金属であり、R1及びR2は、同一又は異なり、炭素数1~10の炭化水素基又は水素原子で、R

10

20

30

40

50

³は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R³は上記R¹又はR²と同一又は異なっていてもよく、また、Yが周期律表第1族から選択される金属である場合には、aは1で且つb及びcは0であり、Yが周期律表第2族及び第12族から選択される金属である場合には、a及びbは1で且つcは0であり、Yが周期律表第13族から選択される金属である場合には、a, b及びcは1である]で表される有機金属化合物を含む。

【0079】

上記イオン性化合物(B-1)及び上記ハロゲン化合物(B-3)は、(A)成分へ供給するための炭素原子が存在しないため、該(A)成分への炭素供給源として、上記(C)成分が必要となる。なお、上記重合触媒組成物が上記アルミノキサン(B-2)を含む場合であっても、該重合触媒組成物は、上記(C)成分を含むことができる。また、上記第二重合触媒組成物は、通常の希土類元素化合物系の重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含んでいてもよい。10

なお、重合反応系において、第二重合触媒組成物に含まれる(A)成分の濃度は0.1～0.0001mol/lの範囲であることが好ましい。

【0080】

上記第二重合触媒組成物に用いる(A)成分は、希土類元素化合物又は該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物であり、ここで、希土類元素化合物及び該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物は、希土類元素と炭素との結合を有さない。該希土類元素化合物及び反応物が希土類元素-炭素結合を有さない場合、化合物が安定であり、取り扱いやすい。ここで、希土類元素化合物とは、周期律表中の原子番号57～71の元素から構成されるランタノイド元素又はスカンジウムもしくはイットリウムを含有する化合物である。なお、ランタノイド元素の具体例としては、ランタニウム、セリウム、プラセオジム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミニウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを挙げることができる。なお、上記(A)成分は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。20

【0081】

また、上記希土類元素化合物は、希土類金属が2価もしくは3価の塩又は錯体化合物であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子及び有機化合物残基から選択される1種又は2種以上の配位子を含有する希土類元素化合物であることが更に好ましい。更に、上記希土類元素化合物又は該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物は、下記一般式(XI)又は(XII)：30



(式中、M¹¹は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、X¹¹は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基、アルデヒド残基、ケトン残基、カルボン酸残基、チオカルボン酸残基又はリン化合物残基を示し、L¹¹は、ルイス塩基を示し、wは、0～3を示す)で表されることができる。

【0082】

上記希土類元素化合物の希土類元素に結合する基(配位子)として、具体的には、水素原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の脂肪族アルコキシ基；フェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基；チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオn-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオsec-ブトキシ基、チオtert-ブトキシ基等の脂肪族チオラート基；チオフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルチオフェノキ4050

シ基、2 - t e r t - プチル - 6 - イソプロピルチオフェノキシ基、2 - t e r t - プチル - 6 - チオネオベンチルフェノキシ基、2 - イソプロピル - 6 - チオネオベンチルフェノキシ基、2 , 4 , 6 - トリイソプロピルチオフェノキシ基等のアリールチオラート基；ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2 , 6 - ジ - t e r t - プチルフェニルアミド基、2 , 6 - ジイソプロピルフェニルアミド基、2 , 6 - ジネオベンチルフェニルアミド基、2 - t e r t - プチル - 6 - イソプロピルフェニルアミド基、2 - t e r t - プチル - 6 - ネオベンチルフェニルアミド基、2 - イソプロピル - 6 - ネオベンチルフェニルアミド基等のアリールアミド基；ビストリメチルシリルアミド基等のビストリアルキルシリルアミド基；トリメチルシリル基、トリス(トリメチルシリル)シリル基、ビス(トリメチルシリル)メチルシリル基、トリメチルシリル(ジメチル)シリル基、トリイソプロピルシリル(ビストリメチルシリル)シリル基等のシリル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。更には、
10 サリチルアルデヒド、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトアルデヒド、2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトアルデヒド等のアルデヒドの残基；2' - ヒドロキシアセトフェノン、2' - ヒドロキシブチロフェノン、2' - ヒドロキシプロピオフェノン等のヒドロキシフェノンの残基；アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニルアセトン、イソブチルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン等のジケトンの残基；イソ吉草酸、カプリル酸、オクタン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、シクロペンタンカルボン酸、ナフテン酸、エチルヘキサン酸、ビバール酸、バーサチック酸[シェル化学(株)製の商品名、C10モノカルボン酸の異性体の混合物から構成される合成酸]、フェニル酢酸、安息香酸、2 - ナフトエ酸、マレイン酸、コハク酸等のカルボン酸の残基；ヘキサンチオ酸、2 , 2 - ジメチルブタンチオ酸、デカンチオ酸、チオ安息香酸等のチオカルボン酸の残基、リン酸ジブチル、リン酸ジペンチル、リン酸ジヘキシル、リン酸ジヘプチル、リン酸ジオクチル、リン酸ビス(2 - エチルヘキシル)、リン酸ビス(1 - メチルヘプチル)、リン酸ジラウリル、リン酸ジオレイル、リン酸ジフェニル、リン酸ビス(p - ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレンギリコール - p - ノニルフェニル)、リン酸(ブチル)(2 - エチルヘキシル)、リン酸(1 - メチルヘプチル)(2 - エチルヘキシル)、リン酸(2 - エチルヘキシル)(p - ノニルフェニル)等のリン酸エステルの残基；2 - エチルヘキシルホスホン酸モノブチル、2 - エチルヘキシルホスホン酸モノ - 2 - エチルヘキシル、フェニルホスホン酸モノ - 2 - エチルヘキシル、2 - エチルヘキシルホスホン酸モノ - p - ノニルフェニル、ホスホン酸モノ - 2 - エチルヘキシル、ホスホン酸モノ - 1 - メチルヘプチル、ホスホン酸モノ - p - ノニルフェニル等のホスホン酸エステルの残基、ジブチルホスフィン酸、ビス(2 - エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1 - メチルヘプチル)ホスフィン酸、ジラウリルホスフィン酸、ジオレイルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ビス(p - ノニルフェニル)ホスフィン酸、ブチル(2 - エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2 - エチルヘキシル)(1 - メチルヘプチル)ホスフィン酸、(2 - エチルヘキシル)(p - ノニルフェニル)ホスフィン酸、ブチルホスフィン酸、2 - エチルヘキシルホスフィン酸、1 - メチルヘプチルホスフィン酸、オレイルホスフィン酸、ラウリルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、p - ノニルフェニルホスフィン酸等のホスフィン酸の残基を挙げることもできる。なお、これらの配位子は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。
30
40

【0083】

上記第二重合触媒組成物に用いる(A)成分において、上記希土類元素化合物と反応するルイス塩基としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記希土類元素化合物が複数のルイス塩基と反応する場合(式(XI)及び(XII)においては、wが2又は3である場合)、ルイス塩基L¹¹は、同一であっても異なっていてもよい。

【0084】

上記第二重合触媒組成物に用いる(B)成分は、イオン性化合物(B - 1)、アルミニノキサン(B - 2)及びハロゲン化合物(B - 3)よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物である。なお、上記第二重合触媒組成物における(B)成分の合計の含有量は、(A)成分に対して0.1~50倍モルであることが好ましい。

【0085】

上記(B - 1)で表されるイオン性化合物は、非配位性アニオンとカチオンとからなり、上記(A)成分である希土類元素化合物又はそのルイス塩基との反応物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物等を挙げることができる。ここで、非配位性アニオンとしては、例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ペントフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペントフルオロフェニル)、フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられる。一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等を挙げができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(置換フェニル)カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ(置換フェニル)カルボニルカチオンとして、より具体的には、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオン等が挙げられる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン(例えば、トリ(n - プチル)アンモニウムカチオン)等のトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペントメチルアニリニウムカチオン等のN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。従って、イオン性化合物としては、上述の非配位性アニオン及びカチオンからそれぞれ選択し組み合わせた化合物が好ましく、具体的には、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート等が好ましい。また、これらのイオン性化合物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるイオン性化合物の含有量は、(A)成分に対して0.1~10倍モルであることが好ましく、約1倍モルであることが更に好ましい。

【0086】

上記(B - 2)で表されるアルミニノキサンは、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られる化合物であり、例えば、一般式：(- A1(R')O -)で示される繰り返し単位を有する鎖状アルミニノキサン又は環状アルミニノキサン(式中、R'は炭素数1~10の炭化水素基であり、一部の炭化水素基はハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されてもよく、繰り返し単位の重合度は、5以上が好ましく、10以上が更に好ましい)を挙げができる。ここで、R'として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基が好ましい。また、アルミニノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム及びその混合物等が挙げられ、トリメチルアルミニウムが

10

20

30

40

50

特に好ましい。例えば、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムとの混合物を原料として用いたアルミノキサンを好適に用いることができる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるアルミノキサンの含有量は、(A)成分を構成する希土類元素Mと、アルミノキサンのアルミニウム元素A1との元素比率A1/Mが、10~1000程度となるようになることが好ましい。

【0087】

上記(B-3)で表されるハロゲン化合物は、ルイス酸、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物及び活性ハロゲンを含む有機化合物のうち少なくとも一種からなり、例えば、上記(A)成分である希土類元素化合物又はそのルイス塩基との反応物と反応して、カチオン性遷移金属化合物やハロゲン化遷移金属化合物や遷移金属中心が電荷不足の化合物を生成することができる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるハロゲン化合物の合計の含有量は、(A)成分に対して1~5倍モルであることが好ましい。10

【0088】

上記ルイス酸としては、B(C₆F₅)₃等のホウ素含有ハロゲン化合物、A1(C₆F₅)₃等のアルミニウム含有ハロゲン化合物を使用できる他、周期律表中の第I II, I V, V, VI又はVII族に属する元素を含有するハロゲン化合物を用いることもできる。好ましくはアルミニウムハロゲン化物又は有機金属ハロゲン化物が挙げられる。また、ハロゲン元素としては、塩素又は臭素が好ましい。上記ルイス酸として、具体的には、メチルアルミニウムジプロマイド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジプロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジプロマイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムプロマイド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムプロマイド、ジブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキプロマイド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジブチル錫ジクロライド、アルミニウムトリプロマイド、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三塩化リン、五塩化リン、四塩化錫、四塩化チタン、六塩化タングステン等が挙げられ、これらの中でも、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、エチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムジプロマイドが特に好ましい。20

【0089】

上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成する金属ハロゲン化物としては、塩化ベリリウム、臭化ベリリウム、ヨウ化ベリリウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化カドミウム、臭化カドミウム、ヨウ化カドミウム、塩化水銀、臭化水銀、ヨウ化水銀、塩化マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガン、塩化レニウム、臭化レニウム、ヨウ化レニウム、塩化銅、ヨウ化銅、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩化金、ヨウ化金、臭化金等が挙げられ、これらの中でも、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が好ましく、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が特に好ましい。30

【0090】

また、上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成するルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコール等が好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2-エチル-ヘキ40

サン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、バーサチック酸、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2-エチル-ヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコール等が挙げられ、これらの中でも、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2-エチルヘキサン酸、バーサチック酸、2-エチルヘキシルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコールが好ましい。

【0091】

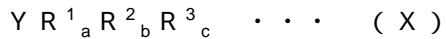
上記ルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物1モル当たり、0.01~30モル、好ましくは0.5~10モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリマー中に残存する金属を低減することができる。10

【0092】

上記活性ハロゲンを含む有機化合物としては、ベンジルクロライド等が挙げられる。

【0093】

上記第二重合触媒組成物に用いる(C)成分は、前記一般式(X)：



(式中、Yは、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族から選択される金属であり、R¹及びR²は、同一又は異なり、炭素数1~10の炭化水素基又は水素原子で、R³は炭素数1~10の炭化水素基であり、但し、R³は上記R¹又はR²と同一又は異なっていてもよく、また、Yが周期律表第1族から選択される金属である場合には、aは1で且つb及びcは0であり、Yが周期律表第2族及び第12族から選択される金属である場合には、a及びbは1で且つcは0であり、Yが周期律表第13族から選択される金属である場合には、a,b及びcは1である)で表される有機金属化合物であり、下記一般式(Xa)：20

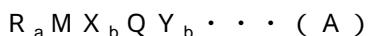


[式中、R¹及びR²は、同一又は異なり、炭素数1~10の炭化水素基又は水素原子で、R³は炭素数1~10の炭化水素基であり、但し、R³は上記R¹又はR²と同一又は異なっていてもよい]で表される有機アルミニウム化合物であることが好ましい。一般式(X)の有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-n-プロピルアルミニウム、水素化ジ-n-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム；エチルアルミニウムジハイドライド、n-プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましい。以上に述べた(C)成分としての有機アルミニウム化合物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。なお、上記第二重合触媒組成物における有機アルミニウム化合物の含有量は、(A)成分に対して1~50倍モルであることが好ましく、約10倍モルであることが更に好ましい。3040

【0094】

次に、第二触媒組成物に重合触媒として含まれる化合物の構造、性能について説明する。

重合触媒としては、重合用であり、下記式(A)：



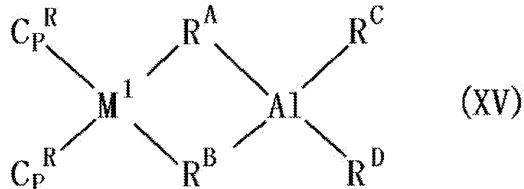
[式中、Rはそれぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、該RはMに配位しており、Mはランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Xはそれぞれ独50

立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該XはM及びQに μ 配位しており、Qは周期律表第13族元素を示し、Yはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示し、該YはQに配位しており、a及びbは2である]で表されるメタロセン系複合触媒が挙げられる。

【0095】

上記メタロセン系複合触媒の好適例においては、下記式(XV)：

【化8】



(式中、M¹は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Cp²は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、R¹及びR²は、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該R¹及びR²は、M¹及びAlに μ 配位しており、R³及びR⁵は、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示す)で表されるメタロセン系複合触媒が挙げられる。

上記メタロセン系重合触媒を用いることで、重合体を製造することができる。また、上記メタロセン系複合触媒、例えば予めアルミニウム触媒と複合させてなる触媒を用いることで、重合体合成時に使用されるアルキルアルミニウムの量を低減したり、無くしたりすることが可能となる。なお、従来の触媒系を用いると、重合体合成時に大量のアルキルアルミニウムを用いる必要がある。例えば、従来の触媒系では、金属触媒に対して10当量以上のアルキルアルミニウムを用いる必要があるところ、上記メタロセン系複合触媒であれば、5当量程度のアルキルアルミニウムを加えることで、優れた触媒作用が発揮される。

【0096】

上記メタロセン系複合触媒において、上記式(A)中の金属Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、原子番号57～71の15元素が含まれ、これらのいずれでもよい。金属Mとしては、サマリウムSm、ネオジムNd、プラセオジムPr、ガドリニウムGd、セリウムCe、ホルミウムHo、スカンジウムSc及びイットリウムYが好適に挙げられる。

【0097】

上記式(A)において、Rは、それぞれ独立して無置換インデニル又は置換インデニルであり、該Rは上記金属Mに配位している。なお、置換インデニル基の具体例としては、例えば、1,2,3-トリメチルインデニル基、ヘプタメチルインデニル基、1,2,4,5,6,7-ヘキサメチルインデニル基等が挙げられる。

【0098】

上記式(A)において、Qは、周期律表第13族元素を示し、具体的には、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム等が挙げられる。

【0099】

上記式(A)において、Xはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該XはM及びQに μ 配位している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。なお、 μ 配位とは、架橋構造をとる配位様式のことである。

【0100】

上記式(A)において、Yはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示し、該YはQに配位している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、メ

10

20

30

40

50

チル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。

【0101】

上記式(XV)において、金属M¹は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、原子番号57~71の15元素が含まれ、これらのいずれでもよい。金属M¹としては、サマリウムSm、ネオジムNd、プラセオジムPr、ガドリニウムGd、セリウムCe、ホルミウムHo、スカンジウムSc及びイットリウムYが好適に挙げられる。

【0102】

上記式(XV)において、Cp^Rは、無置換インデニル又は置換インデニルである。インデニル環を基本骨格とするCp^Rは、C₉H_{7x}R_x又はC₉H_{11x}R_xで示され得る。ここで、Xは0~7又は0~11の整数である。また、Rはそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1~20であることが好ましく、1~10であることが更に好ましく、1~8であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。置換インデニルとして、具体的には、2-フェニルインデニル、2-メチルインデニル等が挙げられる。なお、式(XV)における二つのCp^Rは、それぞれ互いに同一でも異なるついていてもよい。

【0103】

上記式(XV)において、R^A及びR^Bは、それぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基を示し、該R^A及びR^Bは、M¹及A¹にμ配位している。ここで、炭素数1~20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。なお、μ配位とは、架橋構造をとる配位様式のことである。

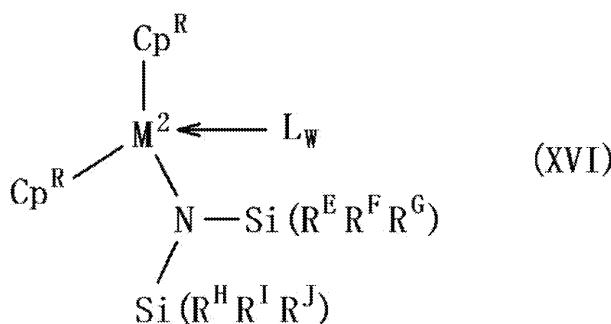
【0104】

上記式(XV)において、R^C及びR^Dは、それぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基又は水素原子である。ここで、炭素数1~20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。

【0105】

なお、上記メタロセン系複合触媒は、例えば、溶媒中で、下記式(XVI)：

【化9】



(式中、M²は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Cp^Rは、そ

10

20

30

40

50

れぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、 $R^E \sim R^J$ は、それぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基又は水素原子を示し、 L は、中性ルイス塩基を示し、 w は、0～3の整数を示す)で表されるメタロセン錯体を、 $A_1 R^K R^L R^M$ で表される有機アルミニウム化合物と反応させることで得られる。なお、反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また、反応時間は任意であるが、数時間～数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料及び生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンやヘキサンを用いればよい。なお、上記メタロセン系複合触媒の構造は、¹H-NMRやX線構造解析により決定することが好ましい。

【0106】

上記式(XVII)で表されるメタロセン錯体において、 Cp^R は、無置換インデニル又は置換インデニルであり、上記式(XV)中の Cp^R と同義である。また、上記式(XVII)において、金属 M^2 は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムであり、上記式(XV)中の金属 M^1 と同義である。10

【0107】

上記式(XVII)で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子 $[-N(SiR_3)_2]$ を含む。シリルアミド配位子に含まれるR基($R^E \sim R^J$ 基)は、それぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基又は水素原子である。また、 $R^E \sim R^J$ のうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましい。 $R^E \sim R^J$ のうち少なくとも一つを水素原子にすることで、触媒の合成が容易になる。更に、アルキル基としては、メチル基が好ましい。

【0108】

上記式(XVII)で表されるメタロセン錯体は、更に0～3個、好ましくは0～1個の中性ルイス塩基 L を含む。ここで、中性ルイス塩基 L としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記錯体が複数の中性ルイス塩基 L を含む場合、中性ルイス塩基 L は、同一であっても異なっていてもよい。20

【0109】

また、上記式(XVII)で表されるメタロセン錯体は、単量体として存在していてもよく、二量体又はそれ以上の多量体として存在していてもよい。

【0110】

一方、上記メタロセン系複合触媒の生成に用いる有機アルミニウム化合物は、 $A_1 R^K R^L R^M$ で表され、ここで、 R^K 及び R^L は、それぞれ独立して炭素数1～20の1価の炭化水素基又は水素原子で、 R^M は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、但し、 R^M は上記 R^K 又は R^L と同一でも異なっていてもよい。炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘptaデシル基、ステアリル基等が挙げられる。30

【0111】

上記有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-n-プロピルアルミニウム、水素化ジ-n-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム；エチルアルミニウムジハイドライド、n-プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましい。また、これら有機アルミニウム化合物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。なお、上記メタロセン系複合触媒の生成に用いる有機アルミニウム化合4050

物の量は、メタロセン錯体に対して1～50倍モルであることが好ましく、約10倍モルであることが更に好ましい。

【0112】

・第三の重合触媒組成物

また、前記第三の重合触媒組成物（以下、「第三重合触媒組成物」ともいう）は、上記メタロセン系複合触媒と、ホウ素アニオンとを含むことを特徴とし、更に、通常のメタロセン系触媒を含む重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含むことが好ましい。なお、上記メタロセン系複合触媒とホウ素アニオンとを合わせて2成分触媒ともいう。前記第三重合触媒組成物によれば、上記メタロセン系複合触媒と同様に、更にホウ素アニオンを含有するため、各単量体成分の重合体中での含有量を任意に制御することが可能となる。

10

【0113】

上記第三重合触媒組成物において、2成分触媒を構成するホウ素アニオンとして、具体的には、4価のホウ素アニオンが挙げられる。例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス（モノフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラ（トリル）ボレート、テトラ（キシリル）ボレート、（トリフェニル、ペンタフルオロフェニル）ボレート、[トリス（ペンタフルオロフェニル）、フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられ、これらの中でも、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートが好ましい。

20

【0114】

なお、上記ホウ素アニオンは、カチオンと組み合わされたイオン性化合物として使用することができる。上記カチオンとしては、例えば、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アミンカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等が挙げられる。カルボニウムカチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（置換フェニル）カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ（置換フェニル）カルボニルカチオンとして、具体的には、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン等が挙げられる。アミンカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン等のトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアリニウムカチオン、N,N-ジエチルアリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアリニウムカチオン等のN,N-ジアルキルアリニウムカチオン；N,N-ジメチルアリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらカチオンの中でも、N,N-ジアルキルアリニウムカチオン又はカルボニウムカチオンが好ましく、N,N-ジアルキルアリニウムカチオンが特に好ましい。従って、上記イオン性化合物としては、N,N-ジメチルアリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が好ましい。なお、ホウ素アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物は、上記メタロセン系複合触媒に対して0.1～10倍モル加えることが好ましく、約1倍モル加えることが更に好ましい。

30

【0115】

なお、上記第三重合触媒組成物においては、上記メタロセン系複合触媒と上記ホウ素アニオンとを用いる必要があるが、上記式(XVII)で表されるメタロセン触媒と有機アルミニウム化合物を反応させる反応系に、ホウ素アニオンが存在していると、上記式(XV)のメタロセン系複合触媒を合成することができない。従って、上記第三重合触媒組成物

40

50

の調製には、該メタロセン系複合触媒を予め合成し、該メタロセン系複合触媒を単離精製してからホウ素アニオンと組み合わせる必要がある。

【0116】

上記第三重合触媒組成物に用いることができる助触媒としては、例えば、上述の $A_1 R^K R^L R^M$ で表される有機アルミニウム化合物の他、アルミノキサン等が好適に挙げられる。上記アルミノキサンとしては、アルキルアミノキサンが好ましく、例えば、メチルアルミノキサン (MAO)、修飾メチルアルミノキサン等が挙げられる。また、修飾メチルアルミノキサンとしては、MMAO-3A (東ソーファインケム社製) 等が好ましい。なお、これらアルミノキサンは、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてよい。

10

【0117】

・重合工程

本発明に係るゴム組成物における非共役オレフィン系共重合体の製造において、上記重合触媒又は重合触媒組成物を用いる場合、例えば、従来の配位イオン重合触媒を用いる重合反応による重合体の製造方法と同様にして行うことができる。ここで、共重合体の製造方法が上記重合触媒組成物を用いる場合は、例えば、(1) 単量体として非共役オレフィン及び共役ジエン化合物を含む重合反応系中に、重合触媒組成物の構成成分を別個に提供し、該反応系中において重合触媒組成物を調製してもよいし、(2) 予め調製された重合触媒組成物を重合反応系中に提供してもよい。また、(2)においては、助触媒によって活性化されたメタロセン錯体（活性種）を提供することも含まれる。なお、重合触媒組成物に含まれるメタロセン錯体の使用量は、非共役オレフィン及び共役ジエン化合物の合計に対して、0.0001～0.01倍モルの範囲が好ましい。

20

【0118】

また、共重合体の製造方法においては、エタノール、イソプロパノール等の重合停止剤を用いて、重合を停止させてもよい。

【0119】

また、上記重合反応は、不活性ガス、好ましくは窒素ガスやアルゴンガスの雰囲気下において行われることが好ましい。上記重合反応の重合温度は、特に制限されないが、例えば -100 ~ 200 の範囲が好ましく、室温程度とすることもできる。なお、重合温度を上げると、重合反応のシス-1,4選択性が低下することがある。また、上記重合反応の圧力は、非共役オレフィン及び共役ジエン化合物を十分に重合反応系中に取り込むため、0.1 ~ 10 MPa の範囲が好ましい。また、上記重合反応の反応時間も特に制限されず、例えば 1 秒 ~ 10 日の範囲が好ましいが、重合される単量体の種類、触媒の種類、重合温度等の条件によって適宜選択することができる。

30

【0120】

また、非共役オレフィンと共にジエン化合物を重合させる際、重合開始時における共役ジエン化合物の濃度 (mol/l) と非共役オレフィンの濃度 (mol/l) とは、下記式：

$$\text{非共役オレフィンの濃度} / \text{共役ジエン化合物の濃度} = 1.0$$

の関係を満たすことが好ましく、更に好ましくは下記式：

$$\text{非共役オレフィンの濃度} / \text{共役ジエン化合物の濃度} = 1.3$$

の関係を満たし、一層好ましくは下記式：

$$\text{非共役オレフィンの濃度} / \text{共役ジエン化合物の濃度} = 1.7$$

の関係を満たす。非共役オレフィンの濃度 / 共役ジエン化合物の濃度の値を 1 以上とすることで、反応混合物中に非共役オレフィンを効率的に導入することができる。

40

【0121】

共役ジエン系重合体

本発明の防振ゴム組成物を構成するゴム成分は、共役ジエン系重合体を有することが好ましい。対亀裂成長性を向上できるためである。

前記共役ジエン系重合体は、モノマー単位成分（共重合体の一部）として非共役オレフ

50

インを含まない重合体（ポリマー）を意味する。なお、スチレンについては、非共役オレフィンに含まないものとする。

【0122】

前記共役ジエン系重合体の種類については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、天然ゴム（N R）、各種ポリブタジエンゴム（B R）、合成ポリイソプレンゴム（I R）、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（S B R）、エチレン-プロピレンゴム（E P R）、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソプレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（N B R）、クロロブレンゴムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

これらの中でも、天然ゴム（N R）が、前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体との相溶性が高く、耐候性及び耐亜裂成長性をより向上できる点で好適である。

【0123】

（硫黄）

本発明の防振ゴム組成物は、硫黄を、ゴム成分100質量部に対して0.6質量部以下含む。硫黄は、ゴム組成物中において加硫剤としての役目を果たし強度の向上を可能とする。

【0124】

硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.6質量部以下、好ましくは0.4質量部以下である。硫黄の含有量が0.6質量部を超えると、耐熱性が悪化するおそれがある。また、強度を確保する点から、硫黄の含有量の下限は、ゴム成分100質量部に対して0.2質量部以上とすることが好ましい。

20

【0125】

（ビスマレイミド化合物）

本発明の防振ゴム組成物は、ビスマレイミド化合物を、前記ゴム成分100質量部に対してそれぞれ1~5質量部含む。

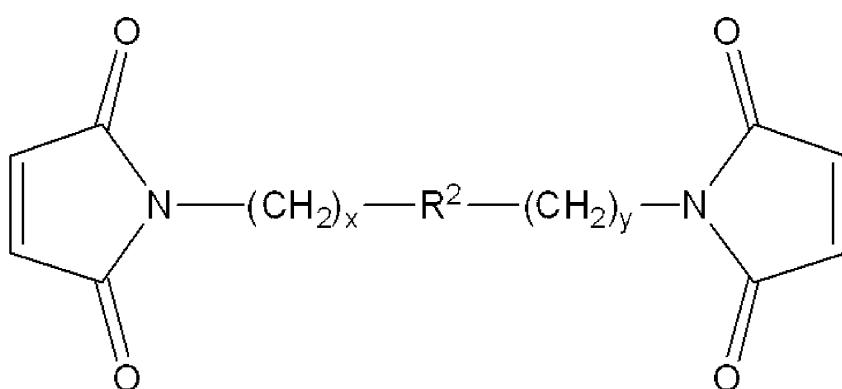
ビスマレイミド化合物は、共架橋剤としての役目を果たし、前記硫黄と併用することによって、ゴム中の加硫反応を起こすことができ、防振ゴムの基本物性の悪化を抑制できる。

【0126】

30

前記ビスマレイミド化合物としては、公知のものを用いることができ、特に制限されるものではないが、本発明では下記構造式で表されるビスマレイミド化合物を好適に採用することができる。

【化10】



40

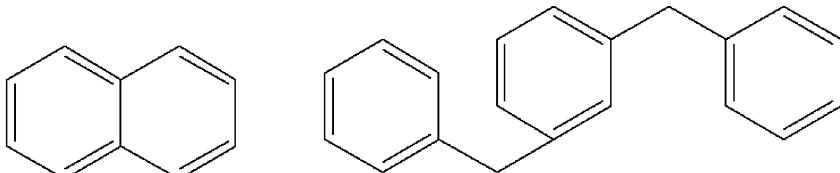
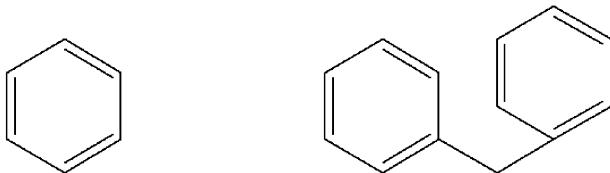
【0127】

上記式中、 x 及び y はそれぞれ独立に0~20のいずれかの整数を示し、より好ましくは0~10の整数とされる。また、 R^2 は炭素数5~18の芳香族基、又はアルキル基を含む炭素数7~24の芳香族基を示し、具体的には、以下の構造を有する芳香族基が例示される。なお、以下の構造においては二つの結合手が記されていないが、以下の構造中で

50

は任意に選択される二つの炭素原子からの二つの結合手により二価の基を構成する。

【化11】



10

【0128】

上記構造式で表されるビスマレイミド化合物の具体例としては、N,N'-o-フェニレンビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-p-フェニレンビスマレイミド、N,N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、2,2-ビス-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタンなどを例示することができる。本発明ではN,N'-m-フェニレンビスマレイミド及びN,N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドを好適に用いることができる。

20

【0129】

なお、前記ビスマレイミド化合物は、1種を単独で、又は、2種以上を組み合わせて用いることができる。その含有量については、前記ゴム成分100質量部に対して1~5質量部とする必要がある。ビスマレイミド化合物の含有量が1質量部未満であると基本物性が悪化し、一方、含有量が5質量部を超えると、ゴムの架橋密度が高くなり、基本物性や、耐久性などが悪化するおそれがある。

30

【0130】

(その他成分)

本発明の防振ゴム組成物は、オイルをさらに含むことができる。

オイルとしては、公知のものを使用することができ、特に制限されないが、具体的には、アロマティック油、ナフテニック油、パラフィン油等のプロセスオイルや、やし油等の植物油、アルキルベンゼンオイル等の合成油、ヒマシ油等を使用することができる。これらは一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0131】

また、本発明のゴム組成物は、カーボンブラックを充填剤として含むことができる。カーボンブラックとしては、公知のものを使用することができ、特に限定されるものではないが、例えば、SRF、GPF、FEF、FT、MT等のカーボンブラックを挙げることができ、本発明においては、FEFを好適に用いることができる。なお、これらのカーボンブラックは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

40

また、前記カーボンブラックは、ゴムの低動倍率化の観点から、ヨウ素吸着量が10~70g/kg、DBP吸油量が25~180ml/100gであることが好ましい。

なお、カーボンブラックの配合量については、低動倍率化の点から、上記ゴム成分100質量部に対し、10~80質量部であることが好ましい。

【0132】

また、シリカを充填剤として配合することも可能であり、低動倍率化の観点から、窒素吸着比表面積(BET法)が70~230m²/gであるシリカゲルを用いることが好適である。

50

使用されるシリカの配合量については、低動倍率化の点から、上記ゴム成分 100 質量部に対し、10 ~ 80 質量部であることが好ましい。

【0133】

本発明においては、加硫を促進する観点から、亜鉛華 (ZnO) や脂肪酸等の加硫促進助剤を配合することができる。脂肪酸としては飽和、不飽和あるいは直鎖状、分岐状のいずれの脂肪酸で、あってもよく、脂肪酸の炭素数としても特に制限されるものではないが、例えば炭素数 1 ~ 30、好ましくは 15 ~ 30 の脂肪酸、より具体的にはシクロヘキサン酸(シクロヘキサンカルボ、ン酸)、側鎖を有するアノレキルシクロペンタン等のナフテン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸(ネオデカン酸等の分岐状カルボン酸を含む)、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸(ステアリン酸)等の飽和脂肪酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸、ロジン、トール油酸、アピエチン酸等の樹脂酸などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明においては、亜鉛華及びステアリン酸を好適に用いることができる。これら加硫促進助剤の配合量は上記ゴム成分 100 質量部に対して好ましくは 1 ~ 15 質量部、より好ましくは 2 ~ 10 質量部である。

10

【0134】

本発明のゴム組成物は、老化防止剤を含むこともできる。老化防止剤としては、公知のものを用いることができ、特に制限されないが、フェノール系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、アミン系老化防止剤等を挙げることができる。これら老化防止剤の配合量は上記ゴム成分 100 質量部に対し、通常 0.5 ~ 1.0 質量部、好ましくは 1 ~ 5 質量部である。

20

【0135】

本発明のゴム組成物を得る際、上記各成分の配合方法に特に制限はなく、全ての成分原料を一度に配合して混練しても良いし、2段階あるいは3段階に分けて各成分を配合して混練を行ってもよい。

なお、混練に際してはロール、インターナルミキサー、バンパリーローター等の混練機を用いることができる。さらに、シート状や帯状等に成形する際には、押出成形機、プレス機等の公知の成形機を用いればよい。

【0136】

(防振ゴム、加硫ゴム組成物)

30

本発明の防振ゴムは、上述した防振ゴム組成物又は加硫防振ゴム組成物を用いることを特徴とする。

例えば、本発明の防振ゴム組成物を成形加工した後、加硫処理を行うことにより製造することができる。加硫条件は、適宜選択し得るが、通常 140 ~ 180 、好ましくは 150 ~ 170 の温度で 5 分間 ~ 120 分間の条件で行われる。

【0137】

本発明の防振ゴムは、良好な基本物性、低動倍率及び耐熱性を有するとともに、耐候性及び耐亀裂成長性に優れており、防振部材への用途に用いることができる。上記防振部材に特に制限はないが、要求性能が一段と厳しい車輌用、特に自動車用防振部材として好ましく用いられる。

40

【0138】

自動車用防振部材としては、例えばエンジンマウント、トーションナルダンパー、ラバーブッシュ、ストラットマウント、バウンドバンパー、ヘルパー・ラバー、メンバマウント、スタビブッシュ、空気ばね、センター・サポート、ゴム入りプロペラ・シャフト、防振レバー、コンパニヨンダンパー、ダンピングラバー、アイドラー・アームブッシュ、ステアリングコラムブッシュ、カップリングラバー、ボデーマウント、マフラー・サポート、ダイナミックダンパー、バイピングラバー等が挙げられる。これらの中で、特にエンジンマウント用として好適である。また、耐候性が要求されるセンター・サポートに好適に用いられる。

【実施例】

【0139】

50

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0140】

<実施例1～11及び比較例1～4>

表1に示す配合割合の各成分を混練りして、サンプルとなるゴム組成物を調製した。

なお、表1中に示すE B Rの調製方法については以下に示す。

【0141】

(エチレン-ブタジエン共重合体(E B R 1)の調製)

十分に乾燥した400mL耐圧ガラス反応器に、トルエン溶液160mLを添加した後、エチレンを0.8MPaで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド)[(2-PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂]28.5μmol、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[Me₂NHPhB(C₆F₅)₄]34.2μmol、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド1.43mmolを仕込み、トルエン8mLに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で28.2μmolとなる量をモノマー溶液へ添加し、室温で5分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を0.2MPa/minの速度で低下させながら、1,3-ブタジエン15.23g(0.28mol)を含むトルエン溶液100mLを添加した後、さらに90分間重合を行った。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)(NS-5)5質量%のイソプロパノール溶液1mLを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70で真空乾燥し、共重合体(E B R 1、ブロック共重合体)を得た。得られたE B R 1の収量は12.50gであった。

得られたE B R 1について、ミクロ構造、エチレン含有率、重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、ブロックポリエチレン融解温度(DSCピーク温度)及び連鎖構造を後述の方法で測定・分析を行った。測定結果を表2に示す。

【0142】

(エチレン-ブタジエン共重合体(E B R 2)の調製)

十分に乾燥した400mL耐圧ガラス反応器に、トルエン溶液100mLを添加した後、エチレンを0.8MPaで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド)[(2-PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂]28.5μmol、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[Me₂NHPhB(C₆F₅)₄]34.2μmol、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド1.43mmolを仕込み、トルエン8mLに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で28.2μmolとなる量をモノマー溶液へ添加し、室温で5分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を0.2MPa/minの速度で低下させながら、1,3-ブタジエン4.57g(0.085mol)を含むトルエン溶液30mLを添加した後、さらに60分間重合を行った。次に、「エチレンの導入圧力を0.8MPaに戻し5分間重合を行い、その後エチレンの導入圧力を0.2MPa/minの速度で低下させながら、1,3-ブタジエン4.57g(0.085mol)を含むトルエン溶液30mLを添加し、その後さらに60分間重合を行う」という操作を計3回繰り返した。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)(NS-5)5質量%のイソプロパノール溶液1mLを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70で真空乾燥し、共重合体(E B R 2、マルチブロック共重合体)を得た。得られたE B R 2の収量は14.00gであった。

得られたE B R 2について、ミクロ構造、エチレン含有率、重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、ブロックポリエチレン融解温度(DSCピーク温度)及び連鎖構造を後述の方法で測定・分析を行った。測定結果を表2に示す。

【0143】

(エチレン - ブタジエン共重合体 (E B R 3) の調製)

十分に乾燥した 2 L ステンレス反応器に、トルエン 150 mL を添加した後、エチレンを 0.8 MPa で導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) [(2-
PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂] 14.5 μmol、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(Ph₃C_B(C₆F₅)₄) 14.1 μmol、及びジイソブチルアルミニウムハイドライド 0.87 mmol を仕込み、トルエン 5 mL に溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で 14.1 μmol となる量をモノマー溶液へ添加し、50

で 5 分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を 0.2 MPa / min の速度で低下させながら、1,3-ブタジエン 3.05 g (0.056 mol) を含むトルエン溶液 20 mL を添加した後、さらに 15 分間重合を行った。次に、「エチレンの導入圧力を 0.8 MPa に戻し 5 分間重合を行い、その後、エチレンの導入圧力を 0.2 MPa / min の速度で低下させながら、1,3-ブタジエン 6.09 g (0.113 mol) を含むトルエン溶液 40 mL を添加し、その後さらに 30 分間重合を行う」という操作を計 3 回繰り返した。重合後、2,2'-メチレンービス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール) (NS-5) 5 質量% のイソプロパノール溶液 1 mL を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70 で真空乾燥し、重合体 (E B R 3、マルチブロック共重合体)を得た。得られた E B R 3 の収量は 24.50 g であった。

得られた E B R 3 について、ミクロ構造、エチレン含有率、重量平均分子量 (Mw)、分子量分布 (Mw / Mn)、ブロックポリエチレン融解温度 (DSC ピーク温度) 及び連鎖構造を後述の方法で測定・分析を行った。測定結果を表 2 に示す。

【0144】

(エチレン - ブタジエン共重合体 (E B R 4) の調製)

E B R 3 の調整において、ビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) [(2-PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂] を用いる代わりに、ビス(2-フェニル-1-メチルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) [(2-Ph-1-MeC₉H₅)₂GdN(SiHMe₂)₂] を用いること以外は同様の方法で実験を行い、共重合体 (E B R 4、マルチブロック共重合体)を得た。得られた E B R 4 の収量は 28.55 g であった。

得られた E B R 4 について、ミクロ構造、エチレン含有率、重量平均分子量 (Mw)、分子量分布 (Mw / Mn)、ブロックポリエチレン融解温度 (DSC ピーク温度) 及び連鎖構造を後述の方法で測定・分析を行った。測定結果を表 2 に示す。

【0145】

なお、各 E B R 1 ~ 4 の分析方法については以下の通りである。

(1) 共重合体のミクロ構造 (1,2-ビニル結合量、シス-1,4 結合量)

共重合体中のブタジエン部分のミクロ構造 (1,2-ビニル結合量) を、¹H-NMR スペクトル (100 d - テトラクロロエタン標準: 6 ppm) により 1,2-ビニル結合成分 (5.0 - 5.1 ppm) と全体のブタジエン結合成分 (5 - 5.6 ppm) の積分比より求めた。また、共重合体中のブタジエン部分のミクロ構造 (シス-1,4 結合量) を、¹³C-NMR スペクトル (100 d - テトラクロロエタン標準: 73.8 ppm) によるシス-1,4 結合成分 (26.5 - 27.5 ppm) と全体のブタジエン結合成分 (26.5 - 27.5 ppm + 31.5 - 32.5 ppm) の積分比より求めた。

【0146】

(2) 共重合体のエチレン由来部分の含有率

共重合体中のエチレン由来部分の含有率 (mol %) を¹³C-NMR スペクトル (100 d - テトラクロロエタン標準: 73.8 ppm) による全体のエチレン結合成分 (28.5 - 30.0 ppm) と全体のブタジエン結合成分 (26.5 - 27.5 ppm + 31.5 - 32.5 ppm) の積分比より求めた。

【0147】

(3) 共重合体の重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w / M_n)

ゲルパーキュロマトグラフィー [GPC : 東ソー製 HLC-8121GPC / HT、カラム : 東ソー製 GMH_{HR}-H(S)HT × 2本、検出器 : 示差屈折率計 (RI)] で単分散ポリスチレンを基準として、重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w / M_n) を求めた。なお、測定温度は 140 °C である。

【0148】

(4) 共重合体のブロックポリエチレン融解温度 (DSC ピーク温度)

JIS K 7121-1987 に準拠して示差走査熱量測定 (DSC) を行い、DSC 曲線を描き、ブロックポリエチレン融解温度 (DSC ピーク温度) を測定した。なお、測定は、単体ポリマーや触媒残渣等の不純物の影響をさけるため、共重合体を大量のテトラヒドロフランに 48 h 浸漬し、テトラヒドロフランに溶解する成分を全て取り除いた後、乾燥したゴム成分をサンプルとして使用した。
10

【0149】

(5) 共重合体の同定

文献 (「高分子学会予稿集 Vol. 42, No. 4, Page 1347」) のオゾン分解 - GPC 法を応用して、連鎖分布の解析を行った。なお、ゲルパーキュロマトグラフィーは [GPC : 東ソー製 HLC-8121GPC / HT、カラム : 昭和電工製 GPC HT-803 × 2本、検出器 : 示差屈折率計 (RI)]、単分散ポリスチレンを基準、測定温度は 140 °C を用いて測定した。
20

【0150】

<加硫ゴムの特性評価>

ゴム組成物の各サンプルについて、160 °C で 10 分間加硫処理した後、下記試験方法により評価を行った。

【0151】

(1) ゴム物性 (硬度 (Hs)、引張伸び (Eb)、引張強さ (Tb))

実施例及び比較例の各サンプルの硬度 Hs (°) については、JIS K 6253 (タイプ A) に準拠して測定を行った。

実施例及び比較例の各サンプルの引張伸び Eb (%) については、JIS K 6251 に準拠して測定を行った。
30

実施例及び比較例の各サンプルの引張強さ Tb (MPa) については、JIS K 6251 に準拠して測定を行った。

測定値については表 1 に示す。

【0152】

(2) 耐熱性 (熱老化試験)

各実施例及び比較例で得られた加硫ゴムのサンプルについて、JIS K 6257 に準拠し、100 °C、500 時間の条件下で試験片を放置した後、引張伸び (Eb)、引張強さ (Tb) を測定し、その変化率 (%) を算出した。算出した値については表 1 に示す。

【0153】

(3) 耐オゾン性 (耐候性)

各実施例及び比較例で得られた加硫ゴムのサンプルについて、20 mm × 100 mm × 1.0 mm の試験片とし、表面をアセトン洗浄した直後に、0 ~ 20 % の動的伸張を与えるながら、40 °C、オゾン濃度 50 ppb の恒温槽中に放置し、肉眼でクラック状況を確認した。
40

耐オゾン性の評価は、ゴム破断に繋がる致命的なクラックが発生した場合を ×、致命的ではない細かなクラックのみが発生した場合を ○ とした。評価結果を表 1 に示す。

【0154】

(4) 耐亀裂成長性 (定歪)

各実施例及び比較例で得られた加硫ゴムのサンプルについて、JIS 3号試験片中心部に 0.5 mm の亀裂を入れ、35 °C で 0 ~ 100 % の一定歪みで繰り返し疲労を与え、サ
50

ンブルが切断するまでの回数を測定し、評価を行った。

評価は、比較例1を100としたときの指標で表示し、指標値が大きい程、耐亀裂成長性(定歪)が良好となる。評価結果を表1に示す。

【0155】

【表1】

		実施例										比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
	天然ゴム ※1	70	90	—	70	70	70	70	70	70	70	100	70	70	70	70
	EBR1	30	10	100	30	30	30	30	30	—	—	—	—	30	30	30
	EBR2	30	10	100	30	30	30	30	30	—	30	—	—	30	30	30
	EBR3	30	10	100	30	30	30	30	30	—	30	—	—	30	30	30
	EBR4	30	10	100	30	30	30	30	30	—	—	30	—	30	30	30
配合成分	カーボンブラックA ※2	30	30	30	—	—	40	—	—	15	30	30	30	30	30	30
	カーボンブラックB ※3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	カーボンブラックC ※4	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
	シリカ ※5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(質量部)	シランカップリング剤 ※6	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—
	ナフテン系オイル ※7	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	WAX ※8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	老化防止剤A ※9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	老化防止剤B ※10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	硫黄	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	架橋剤A-1 ※11	2.0	2.0	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—	6.0	—
	架橋剤A-2 ※12	—	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	加硫促進剤 ※13	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ゴム物性	ゴム硬度Hs(°)	55	52	60	55	54	57	55	54	55	56	57	51	58	53	59
	Eb(%)	560	600	460	570	540	550	570	600	550	540	530	610	500	600	480
	Tb(MPa)	26	25.5	25.3	26.4	26.6	28.0	29	24.3	26.2	25.8	25.4	23.9	28.3	27.6	22.9
耐熱性	Eb変化率(%)	-18	-20	-11	-20	-23	-20	-19	-13	-16	-15	-15	-25	-40	-31	-13
	Tb変化率(%)	-24	-27	-16	-28	-35	-30	-27	-18	-21	-19	-20	-35	-52	-42	-18
	耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
	耐亀裂成長性	121	110	170	120	115	133	139	124	128	126	100	105	136	92	

【0156】

【表2】

	EBR1	EBR2	EBR3	EBR4
連鎖構造	ブロック	ブロック	ブロック	ブロック
Mw(×1000)	350	283	205	221
Mw/Mn	2.20	2.80	9.15	3.13
ビニル結合量(%)	1.2	1.2	1.4	1.8
シス-1,4結合量(%)	98	97	97	97
エチレン含有率(mol%)	7	13	34	45
交互結合成分	-	-	-	-
DSCピーク温度	121	121	121	122

10

【0157】

1 「RSS #1」

2 N550; FEF、ヨウ素吸着量 = 43 g / kg、DBP吸油量 = 121 ml / 100 g、旭カーボン(株)製

3 N880; FT、ヨウ素吸着量 = 27 g / kg、DBP吸油量 = 28 ml / 100 g、旭カーボン(株)製

4 N330; HAF、ヨウ素吸着量 = 82 g / kg、DBP吸油量 = 102 ml / 100 g、旭カーボン(株)製

5 沈降式シリカ、東ソー・シリカ(株)製「NIPSIL VN3」

6 (3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、エボニックデグサ社製

7 出光興産(株)製 「ダイアナプロセスオイルNS-100」

8 Rhein Chemie社製「Antilux 654」

9 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体、大内新興化学工業(株)製「ノクラック224」

10 N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業(株)製「ノクラック6C」

11 N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、大内新興化学社製「バルノックPM」

12 N,N'-(4,4-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、大和化成工業(株)製、「BMI-RB」

13 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(CBS)

【0158】

表1から、実施例の各サンプルは、ゴム物性、耐熱性、耐候性及び耐亜裂成長性のいずれについても良好な結果を示すことがわかった。一方、比較例の各サンプルは、上記評価項目の少なくとも一つが実施例のサンプルに比べて劣る結果を示すことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0159】

本発明によれば、基本物性及び耐熱性を良好に維持するとともに、耐候性及び耐亜裂成長性に優れた防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物を提供することができる。該防振ゴム組成物又は架橋防振ゴム組成物を用いた防振ゴムは、トーションナルダンパー、エンジンマウント、マフラー・ハンガー等の構成材料として好適に用いられる。

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 16 F 1/36 (2006.01) F 16 F 1/36 C

(56)参考文献 特開2010-254872(JP,A)
特開2010-95682(JP,A)
特開2011-46795(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L	1 / 0 0 -	1 0 1 / 1 4
C 08 F	4 / 6 0 -	4 / 7 0
C 08 F	6 / 0 0 -	2 4 6 / 0 0
C 08 F	3 0 1 / 0 0	
C 09 K	3 / 0 0	
C 09 K	3 / 2 0 -	3 / 3 2
F 16 F	1 / 0 0 -	6 / 0 0
F 16 F	1 5 / 0 0 -	1 5 / 3 6