



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106062019 B

(45)授权公告日 2019.02.26

(21)申请号 201580008521.4  
 (22)申请日 2015.02.13  
 (65)同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 106062019 A  
 (43)申请公布日 2016.10.26  
 (30)优先权数据  
 2014-026531 2014.02.14 JP  
 2014-056313 2014.03.19 JP  
 2014-066495 2014.03.27 JP  
 2014-066496 2014.03.27 JP  
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日  
 2016.08.12  
 (86)PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2015/053989 2015.02.13  
 (87)PCT国际申请的公布数据  
 W02015/122495 JA 2015.08.20  
 (73)专利权人 三井化学株式会社  
 地址 日本东京都  
 (72)发明人 市野光太郎 菊地义治 土肥靖  
 松木智昭 柳本泰 有野恭巨  
 宍户启介 细谷三树男  
 (74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243  
 代理人 金鲜英 涂琪顺

(51)Int.Cl.  
 C08F 210/18(2006.01)  
 B65G 15/32(2006.01)  
 C08F 4/6592(2006.01)  
 C08K 3/34(2006.01)  
 C08K 5/098(2006.01)  
 C08K 5/14(2006.01)  
 C08K 5/54(2006.01)  
 C08L 7/00(2006.01)  
 C08L 9/00(2006.01)  
 C08L 23/16(2006.01)  
 C08L 23/22(2006.01)  
 F16L 11/04(2006.01)  
 H01B 3/44(2006.01)  
 (56)对比文件  
 CN 103476809 A,2013.12.25,  
 CN 103476809 A,2013.12.25,  
 CN 1384140 A,2002.12.11,  
 CN 1388813 A,2003.01.01,  
 WO 2004083299 A1,2004.09.30,  
 WO 2009081794 A1,2009.07.02,  
 JP 2010275446 A,2010.12.09,  
 审查员 杜超

权利要求书5页 说明书73页

(54)发明名称  
 乙烯-α-烯炔-非共轭多烯共聚物、其制造方法以及用途

(57)摘要  
 一种新型乙烯-α-烯炔-非共轭多烯共聚物,其具有来源于乙烯(A)、碳原子数3~20的α-烯炔(B)、和分子中合计包含2个以上选自下述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(C)的结构单元,并且长链支链少。根据本发明,能够提供含有VNB等非共轭多烯作为共聚成分,并且长链支链含量少,使用过氧化物

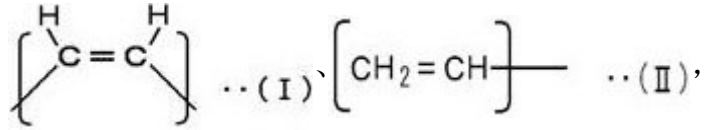
进行交联时的固化特性优异的新型乙烯-α-烯炔-非共轭多烯共聚物,此外,能够提供该乙烯-α-烯炔-非共轭多烯共聚物的制造方法和用途。



CN 106062019 B

1. 一种乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在於,具有来源于乙烯(A)、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃(B)、和分子中合计包含2个以上选自由下述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(C)的结构单元,并且满足下述(i)~(v)的条件,

[化1]



(i) 乙烯/ $\alpha$ -烯烃的摩尔比为55/45~99.9/0.1,

(ii) 来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率在乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量%中为0.07重量%~10重量%,

(iii) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的重均分子量( $M_w$ )、来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率即(C)的重量分率(重量%)、和非共轭多烯(C)的分子量即(C)的分子量满足下述式(1),

$$4.5 \leq M_w \times (\text{C} \text{ 的重量分率} / 100 / (\text{C} \text{ 的分子量})) \leq 40 \cdots \text{式(1)}$$

(iv) 使用流变仪在190°C通过线性粘弹性测定得到的、频率 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=0.1)}$  (Pa·sec)与频率 $\omega = 100 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=100)}$  (Pa·sec)之比 $P(\eta^*_{(\omega=0.1)} / \eta^*_{(\omega=100)})$ 、特性粘度 $[\eta]$ 、和所述来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率即(C)的重量分率满足下述式(2),

$$P / ([\eta]^{2.9}) \leq \text{C 的重量分率} \times 6 \cdots \text{式(2)}$$

(v) 使用3D-GPC得到的、每1000碳原子的长链支链数( $LCB_{1000C}$ )和重均分子量( $M_w$ )的自然对数 $[\text{Ln}(M_w)]$ 满足下述式(3),

$$LCB_{1000C} \leq 1 - 0.07 \times \text{Ln}(M_w) \cdots \text{式(3)}。$$

2. 根据权利要求1所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在於,特性粘度 $[\eta]$ 为0.1~5dL/g,重均分子量( $M_w$ )为10000~600000。

3. 根据权利要求1或2所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在於,非共轭多烯(C)是5-乙烯基-2-降冰片烯。

4. 根据权利要求1或2所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在於,进一步以0重量%~20重量%的重量分率包含来源于分子中仅包含1个选自由所述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(D)的结构单元,其中,(A)、(B)、(C)、(D)的重量分率的合计为100重量%,并且满足下述(vi)的条件,

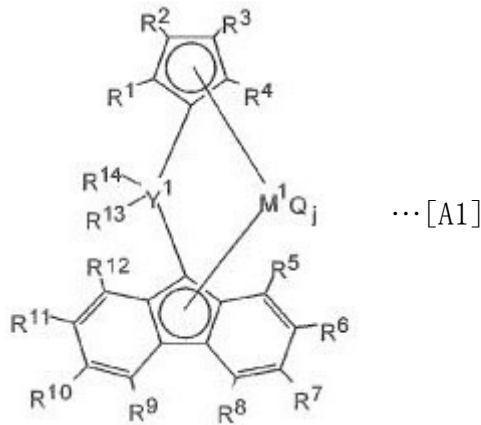
(vi) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的重均分子量( $M_w$ )、来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率即(C)的重量分率(重量%)、来源于非共轭多烯(D)的结构单元的重量分率即(D)的重量分率(重量%)、非共轭多烯(C)的分子量即(C)的分子量、和非共轭多烯(D)的分子量即(D)的分子量满足下述式(4),

$$4.5 \leq M_w \times \{ ((\text{C} \text{ 的重量分率} / 100 / (\text{C} \text{ 的分子量})) + ((\text{D} \text{ 的重量分率} / 100 / (\text{D} \text{ 的分子量}))) \} \leq 45 \cdots \text{式(4)}。$$

5. 根据权利要求4所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在於,所述非共轭多烯(D)是5-亚乙基-2-降冰片烯。

6. 根据权利要求1或2所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在於,是在下述

通式[A1]所表示的至少1种金属茂化合物的存在下,将单体共聚而得的,  
[化2]



式[A1]中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{12}$ 各自独立地表示氢原子、烃基、含硅基团或含硅基团以外的含杂原子基团, $R^1$ ~ $R^4$ 中相邻的两个基团彼此可以相互结合而形成环,

$R^6$ 和 $R^{11}$ 是选自氢原子、烃基、含硅基团和含硅基团以外的含杂原子基团中的同一原子或同一基团, $R^7$ 和 $R^{10}$ 是选自氢原子、烃基、含硅基团和含硅基团以外的含杂原子基团中的同一原子或同一基团, $R^6$ 和 $R^7$ 可以相互结合而形成环, $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 可以相互结合而形成环,但是 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 不全为氢原子,

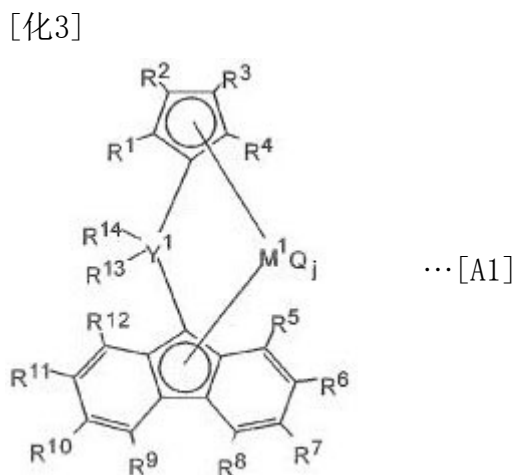
$R^{13}$ 和 $R^{14}$ 各自独立地表示芳基,

$M^1$ 表示锆原子,

$Y^1$ 表示碳原子或硅原子,

$Q$ 表示卤原子、烃基、卤化烃基、碳原子数4~20的中性的共轭二烯或非共轭二烯、阴离子配体或能够以孤电子对配位的中性配体, $j$ 表示1~4的整数,在 $j$ 为2以上的整数的情况下,多个 $Q$ 各自可以相同也可以不同。

7. 一种乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的制造方法,其特征在于,在下述通式[A1]所表示的至少1种金属茂化合物的存在下进行共聚,制造权利要求1~5中任一项所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,



式[A1]中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{12}$ 各自独立地表示氢原子、烃基、含硅基团或含硅基团以外的含杂原子基团, $R^1$ ~ $R^4$ 中相邻的两个基团彼此可以相互结合而形成环,

$R^6$ 和 $R^{11}$ 是选自氢原子、烃基、含硅基团和含硅基团以外的含杂原子基团中的同一原子

或同一基团,  $R^7$ 和 $R^{10}$ 是选自氢原子、烃基、含硅基团和含硅基团以外的含杂原子基团中的同一原子或同一基团,  $R^6$ 和 $R^7$ 可以相互结合而形成环,  $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 可以相互结合而形成环, 但是 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 不全为氢原子,

$R^{13}$ 和 $R^{14}$ 各自独立地表示芳基,

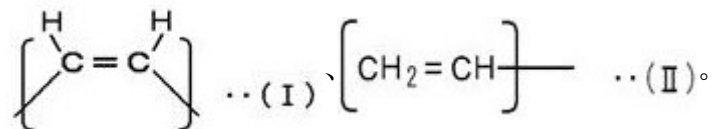
$M^1$ 表示锆原子,

$Y^1$ 表示碳原子或硅原子,

Q表示卤原子、烃基、卤化烃基、碳原子数4~20的中性的共轭二烯或非共轭二烯、阴离子配体或能够以孤电子对配位的中性配体, j表示1~4的整数, 在j为2以上的整数的情况下, 多个Q各自可以相同也可以不同。

8. 根据权利要求7所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的制造方法, 其特征在于, 将乙烯(A)、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃(B)、分子中合计包含2个以上选自由下述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(C)、和根据需要的分子中仅包含1个选自由下述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(D)连续供给于反应器来进行共聚,

[化4]



9. 根据权利要求8所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的制造方法, 其特征在于, 所述非共轭多烯(C)是5-乙烯基-2-降冰片烯, 所述非共轭多烯(D)是5-亚乙基-2-降冰片烯。

10. 一种热塑性树脂组合物, 其特征在于, 包含权利要求1~6中任一项所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物。

11. 一种热塑性树脂组合物, 其特征在于, 含有权利要求1~6中任一项所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物和有机过氧化物,

有机过氧化物的含量(摩尔)满足下述式(7),

有机过氧化物的含量(摩尔)  $\times$  有机过氧化物1分子中的氧-氧键数

$$\leq (\text{C}) \text{ 的重量分率} / (\text{C}) \text{ 的分子量} \times 100 \dots \text{式(7)}$$

式(7)中, (C)的重量分率表示乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物中来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率(重量%), (C)的分子量表示非共轭多烯(C)的分子量。

12. 一种橡胶组合物, 其特征在于, 包含权利要求1~6中任一项所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物。

13. 一种硫化橡胶成型体, 其通过将权利要求12所述的橡胶组合物交联而得到。

14. 一种汽车用软管, 其通过将权利要求12所述的橡胶组合物交联而得到。

15. 一种涡轮增压器软管, 其通过将权利要求12所述的橡胶组合物交联而得到。

16. 一种消声器吊胶, 其通过将权利要求12所述的橡胶组合物交联而得到。

17. 一种发动机架, 其通过将权利要求12所述的橡胶组合物交联而得到。

18. 一种输送带, 其通过将权利要求12所述的橡胶组合物交联而得到。

19. 一种电线被覆材, 其通过将权利要求12所述的橡胶组合物交联而得到。

20. 一种交联成型体, 其通过将橡胶组合物X交联而得到, 所述橡胶组合物X以S/T=5/

95~50/50的质量比包含权利要求1所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物S与选自由二烯系橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶所组成的组中的橡胶成分T。

21. 根据权利要求20所述的交联成型体,其特征在于,将所述橡胶组合物X进行电子射线交联而得到。

22. 根据权利要求20或21所述的交联成型体,其特征在于,所述非共轭多烯(C)包含5-乙烯基-2-降冰片烯。

23. 根据权利要求20或21所述的交联成型体,其特征在于,所述橡胶成分T包含选自由天然橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、丁二烯橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶所组成的组中的1种以上。

24. 根据权利要求20或21所述的交联成型体,其特征在于,所述橡胶成分T包含苯乙烯-丁二烯共聚橡胶。

25. 一种交联成型体的制造方法,其特征在于,具有将橡胶组合物X进行交联的工序,所述橡胶组合物X以S/T=5/95~50/50的质量比包含权利要求1所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物S与选自由二烯系橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶所组成的组中的橡胶成分T。

26. 根据权利要求25所述的交联成型体的制造方法,其特征在于,通过电子射线交联来进行交联的工序。

27. 一种轮胎构件,其使用了权利要求20~24中任一项所述的交联成型体。

28. 一种轮胎胎面,其使用了权利要求20~24中任一项所述的交联成型体。

29. 一种轮胎胎侧,其使用了权利要求20~24中任一项所述的交联成型体。

30. 一种轮胎,其特征在于,选自由轮胎内衬层、轮胎内胎、轮胎垫带、轮胎胎肩、轮胎胎圈、轮胎胎面和轮胎胎侧所组成的组中的1种以上轮胎构件包含权利要求20~24中任一项所述的交联成型体。

31. 一种树脂组合物,其特征在于,含有:

(S) 权利要求1所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物:100重量份;

(E) 比表面积处于5~500m<sup>2</sup>/g范围的微粉硅酸和/或微粉硅酸盐:5~90重量份;

和作为交联剂的

(G) 有机过氧化物:0.1~15重量份;和/或

(H) 1分子中具有至少2个SiH基的含SiH基的化合物:0.1~100重量份。

32. 根据权利要求31所述的树脂组合物,其特征在于,所述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物S在135℃十氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为1.0~4.0dl/g。

33. 根据权利要求31或32所述的树脂组合物,其特征在于,相对于所述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物S 100重量份,包含0.1~20重量份的(F)  $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸金属盐。

34. 根据权利要求33所述的树脂组合物,其特征在于,所述(F)  $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸金属盐包含选自由甲基丙烯酸金属盐和马来酸金属盐所组成的组中的至少1种。

35. 根据权利要求31或32所述的树脂组合物,其特征在于,以所述(E)比表面积处于5~500m<sup>2</sup>/g的范围的微粉硅酸和/或微粉硅酸盐的每1m<sup>2</sup>表面积计,以小于 $8 \times 10^{-6}$ mol的量含有(J)包含至少1个不饱和烃基和至少1个水解性甲硅烷基的化合物。

36. 一种交联成型体,其包含权利要求31~35中任一项所述的树脂组合物。

37. 一种防振橡胶制品,其通过将权利要求31~35中任一项所述的树脂组合物交联而得

到。

38. 根据权利要求37所述的防振橡胶制品,其特征在于,是汽车用防振橡胶。
39. 根据权利要求37所述的防振橡胶制品,其特征在于,是汽车用消声器吊胶。
40. 根据权利要求37所述的防振橡胶制品,其特征在于,是铁路用防振橡胶。
41. 根据权利要求37所述的防振橡胶制品,其特征在于,是产业机械用防振橡胶。
42. 根据权利要求37所述的防振橡胶制品,其特征在于,是建筑用免震橡胶。

## 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物、其制造方法以及用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物。详细而言,本发明涉及具有来源于5-乙炔基-2-降冰片烯(VNB)等特定的非共轭多烯的结构单元,交联速度快,成型性优异的新型乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物和其制造方法及其用途。

[0002] 此外,本发明涉及使用乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物得到的可以适合用于轮胎等用途的交联成型体、交联成型体的制造方法及其用途。

[0003] 进一步,本发明涉及包含乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的树脂组合体和包含该树脂组合体的成型体。详细而言,本发明涉及适合于制造具有防振性的成型体的、包含乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的树脂组合体及成型体。

### 背景技术

[0004] 乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物橡胶(EPDM)所代表的乙烯- $\alpha$ -烯烃系橡胶在其分子结构的主链中不具有不饱和键,因此与通用的共轭二烯系橡胶相比,耐热性、耐候性优异,因而可以广泛用于汽车用部件、电线用材料、建筑土木材料、工业材料部件、各种树脂的改性材料等用途。

[0005] 已知在使用过氧化物将乙烯- $\alpha$ -烯烃系橡胶进行交联的情况下,尤其在包含5-乙炔基-2-降冰片烯(以下,也称为VNB)等非共轭多烯作为共聚成分的情况下,交联速度快。

[0006] 然而,使用以往的催化剂制造的乙烯- $\alpha$ -烯烃-VNB三元共聚物具有许多从VNB的末端乙炔基产生的长链支链。在该情况下,共聚物中的VNB的末端乙炔基中的大多数被消耗了,交联速度的提高效果不充分,进一步,存在因长链支链而使成型时的加工性、加工后的物性降低的情况。这样的长链支链在使用钒系催化剂时也产生,尤其在使用金属茂系催化剂进行了聚合时可以看到长链支链含量变大的倾向。

[0007] 专利文献1和专利文献2记载了使用金属茂系催化剂聚合后的、包含来源于乙烯、 $\alpha$ -烯烃和VNB的结构单元的乙烯系共聚物,专利文献1记载了该共聚物适合于发泡成型,专利文献2记载了能够成型表面外观、强度特性、耐热老化性和耐光性优异,压缩永久应变变小的橡胶成型体。然而,这些技术中得到的乙烯系共聚物的长链支链含量大。

[0008] 专利文献3记载了作为催化剂体系使用具有单一的环戊二烯基配体和单取代型氮配体的第4族金属化合物、铝氧烷、和催化剂活化剂来制造包含乙烯、 $\alpha$ -烯烃、VNB和5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)的单体单元的聚合物的方法,并且记载了制造高VNB含有率且低支链度的EPDM聚合物。然而,专利文献3所记载的EPDM聚合物中,共聚物每1分子的二烯个数过多,因此存在使用其得到的成型体不具有充分的耐热老化性等问题。

[0009] 对于这样的状况,期望出现含有VNB等非共轭多烯作为共聚成分,并且长链支链含量少的新型乙烯- $\alpha$ -烯烃系橡胶。

[0010] 此外以往,在汽车等的轮胎用途中,广泛使用了苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。苯乙烯-丁二烯橡胶等二烯系橡胶在单独使用时耐候性不充分,因此在用于轮胎等在室外长时间使用的用途的情况下,为了改良耐候性,通常添加胺系防老化剂、石蜡系蜡等而使用。然

而,配合有胺系防老化剂、石蜡系蜡等的二烯系橡胶制品有时会随时间的经过而在其表面渗出这些成分,使表面发生变色。此外,在门市等的保存中,有时也会发生由渗出引起的变色、起皮等外观恶化,从而导致商品价值的降低。因此,期望由橡胶成分本身引起的耐候性的提高。

[0011] 为了解决这样的问题,研究了将乙烯-丙烯-二烯橡胶 (EPDM) 与苯乙烯-丁二烯橡胶配合来使耐候性提高,但存在苯乙烯-丁二烯橡胶与EPDM进行热交联时容易发生相分离,无法得到充分的耐疲劳性这样的问题。

[0012] 本申请申请人提出了含有由来源于乙烯、 $\alpha$ -烯烃和特定的三烯化合物的结构单元构成的无规共聚物橡胶、二烯系橡胶、炭黑和硫化剂的橡胶组合物(参照专利文献4)。该橡胶组合物中的乙烯- $\alpha$ -烯烃-三烯无规共聚物橡胶表现出与二烯系橡胶大致同等的迅速的硫化速度,因此不易发生与二烯系橡胶的相分离,不会损害二烯系橡胶原本所具有的优异的机械强度特性,从而适合轮胎胎侧用途。

[0013] 此外,本申请申请人发现,混合有包含含有来源于 $\alpha$ -烯烃的结构单元和来源于非共轭多烯的结构单元的非共轭多烯系共聚物和软化剂的组合物、以及二烯系橡胶的橡胶组合物适合于形成制动性能和油耗性能优异的轮胎,从而提出该方案(参照专利文献5、6)。

[0014] 目前,在轮胎的制造中,主要采用如下工序:将以苯乙烯-丁二烯系橡胶、天然橡胶等二烯系橡胶为主成分的未交联的组合物成型为片状等,仅将表面用电子射线交联而防止下垂后,组合成轮胎形状,并进行硫化交联。

[0015] 进一步,已知天然橡胶 (NR)、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)、丁二烯橡胶 (BR) 等二烯系橡胶是耐动态疲劳性和动态特性优异的橡胶,作为汽车轮胎和防振橡胶的原料橡胶而使用。然而,最近,这些橡胶制品所使用的环境发生大幅变化,从而要求橡胶制品的耐热性、耐候性的提高。对于汽车轮胎而言,胎面和轮胎胎侧尤其要求耐候性。但是,以往并没有保持现有的二烯系橡胶所具备的优异的机械特性、耐疲劳性和动态特性,并且具有良好的耐候性的橡胶。

[0016] 因此,过去研究了各种机械特性、耐动态疲劳性和动态特性优异的二烯系橡胶与耐热性和耐候性优异的乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物橡胶 (EPDM) 等乙烯-碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的共混系橡胶组合物。然而,乙烯-碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物所具有动态特性水平与二烯系橡胶所具有动态特性水平不同,因此过去未曾得到表现均匀的物性的共混系橡胶组合物。予以说明的是,汽车轮胎的动态特性的问题在于是否是不使油耗恶化的材料,其指标是 $\tan\delta$  (损耗角正切) 值, $\tan\delta$ 值越低,则动态特性越优异。

[0017] 另一方面,对于汽车用防振橡胶制品,随着发动机舱内的高温化,现有以作为二烯系橡胶的天然橡胶为基础的防振橡胶制品无法得到应用中能够承受的耐疲劳性。因此,期望出现具有优异的耐热性,并且机械特性、动态特性和耐疲劳性为与二烯系橡胶同等以上的新的橡胶材料。

[0018] 一般而言,为了使动态特性提高,需要提高交联密度。但是,在以往的技术中,如果试图使乙烯-碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的动态特性与NR等二烯系橡胶的动态特性同等,则交联密度会变得过高,作为结果,拉伸断裂伸长率等机械特性变差,从而无法兼顾动态特性与物性。

[0019] 对于这样的情况,本申请人提出了如下物质:作为能够削减有机过氧化物交联剂的使用量,耐热性优异,具有与天然橡胶同等以上的耐久性,动态倍率也优异的防振橡胶组合物,提出了包含特定的乙烯- $\alpha$ -烯烃-多烯非晶质共聚物、交联剂和填充剂的防振橡胶组合物(参照专利文献7);作为动态特性和机械强度优异,耐热老化性也改良了的物质,提出了含有乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物、微粉硅酸、不饱和羧酸金属盐和有机过氧化物的橡胶组合物(参照专利文献8);此外,作为耐热性、耐疲劳性优异,并且动态特性和机械强度的平衡也优异的物质,提出了含有B值小的特定的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物、微粉硅酸、不饱和羧酸金属盐和有机过氧化物的防振橡胶用组合物(参照专利文献9)。

[0020] 目前为止,在包含乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的防振橡胶中,为了使防振特性提高,即降低动态倍率,认为使用分子量高的共聚物,抑制填充剂的使用量,提高交联密度是有效的,从而对该方法进行了各种研究。

[0021] 然而,关于高分子量的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,由于聚合物自身的粘度高,因此存在混炼困难这样的问题。此外,为了提高防振特性,需要像上述那样将交联密度进一步提高,但存在由此有时使伸长率等机械物性降低这样的问题。此外,防振橡胶制品中,汽车用防振橡胶、特别是消声器吊胶等用途尤其要求高度的耐热性。

[0022] 现有技术文献

[0023] 专利文献

[0024] 专利文献1:日本特开2011-231260号公报

[0025] 专利文献2:W02009/072503号公报

[0026] 专利文献3:日本特表2007-521371号公报

[0027] 专利文献4:日本特开2001-123025号公报

[0028] 专利文献5:W02005/105912

[0029] 专利文献6:W02005/105913

[0030] 专利文献7:日本特开平10-127753号公报

[0031] 专利文献8:日本特开2003-82174号公报

[0032] 专利文献9:日本特开2006-348095号公报

## 发明内容

[0033] 发明所要解决的课题

[0034] 本发明的课题在于提供一种新型乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物、该乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的制造方法以及用途,所述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物含有VNB等特定的非共轭多烯作为共聚成分,并且长链支链含量少,使用过氧化物进行交联时的固化特性优异。

[0035] 此外,本发明的课题在于提供制造时不发生相分离,改良苯乙烯-丁二烯系橡胶、天然橡胶等橡胶成分的耐候性,防止外观恶化,耐候性优异的交联成型体。

[0036] 进一步,本发明的课题在于提供交联密度容易提高,防振特性优异,并且交联密度提高时伸长率也不易降低,即使是混炼容易的范围的分子量也能够得到充分的强度,耐热性也优异的、适合于制造防振橡胶制品的树脂组合物以及防振橡胶制品。

[0037] 用于解决课题的方法

[0038] 为了达成上述课题,本发明人反复进行了深入研究,结果发现以下述(i)~(v)所表示的条件特定的新型乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物含有来源于VNB等特定非共轭多烯的结构单元,并且长链支链含量少,能够快速进行过氧化物交联,此外交联后的特性也优异,从而完成了本发明。

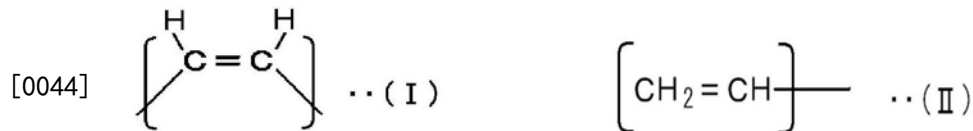
[0039] 此外,本发明人发现将包含特定的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物和二烯系橡胶等橡胶成分的组合物交联而得的交联成型体能够在制造时、尤其在交联时不发生相分离地被得到,并且耐候性也优异,从而完成了本发明。

[0040] 本发明涉及以下事项。

[0041] (1)一种乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在于,具有来源于乙烯(A)、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃(B)、和分子中合计包含2个以上选自由下述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(C)的结构单元,

[0042] 并且满足下述(i)~(v)的条件。

[0043] [化1]



[0045] (i) 乙烯/ $\alpha$ -烯烃的摩尔比为40/60~99.9/0.1。

[0046] (ii) 来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率在乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量%中为0.07重量%~10重量%。

[0047] (iii) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的重均分子量( $M_w$ )、来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率((C)的重量分率(重量%))、和非共轭多烯(C)的分子量((C)的分子量)满足下述式(1)。

[0048]  $4.5 \leq M_w \times (\text{C}) \text{ 的重量分率} / 100 / (\text{C}) \text{ 的分子量} \leq 40 \cdots \text{式(1)}$

[0049] (iv) 使用流变仪通过线性粘弹性测定(190℃)得到的、频率 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=0.1)}$  (Pa·sec)与频率 $\omega = 100 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=100)}$  (Pa·sec)之比 $P$  ( $\eta^*_{(\omega=0.1)} / \eta^*_{(\omega=100)}$ )、特性粘度 $[\eta]$ 、和来源于上述非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率((C)的重量分率)满足下述式(2)。

[0050]  $P / ([\eta]^{2.9}) \leq (\text{C}) \text{ 的重量分率} \times 6 \cdots \text{式(2)}$

[0051] (v) 使用3D-GPC得到的、每1000碳原子的长链支链数( $LCB_{1000C}$ )和重均分子量( $M_w$ )的自然对数 $[\text{Ln}(M_w)]$ 满足下述式(3)。

[0052]  $LCB_{1000C} \leq 1 - 0.07 \times \text{Ln}(M_w) \cdots \text{式(3)}$

[0053] (2)如上述(1)所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在于,特性粘度 $[\eta]$ 为0.1~5dL/g,重均分子量( $M_w$ )为10000~600000。

[0054] (3)如上述(1)或(2)所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在于,非共轭多烯(C)为5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)。

[0055] (4)如上述(1)~(3)中任一项所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在于,进一步以0重量%~20重量%的重量分率(其中,(A)、(B)、(C)、(D)的重量分率的合计为100重量%)包含来源于分子中仅包含1个选自由上述通式(I)和通式(II)所组成的组中的

部分结构的非共轭多烯(D)的结构单元,并且满足下述(vi)的条件。

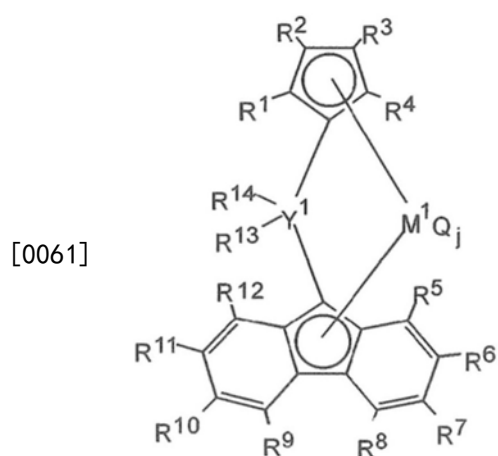
[0056] (vi) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的重均分子量( $M_w$ )、来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率((C)的重量分率(重量%))、来源于非共轭多烯(D)的结构单元的重量分率((D)的重量分率(重量%))、非共轭多烯(C)的分子量((C)的分子量)和非共轭多烯(D)的分子量((D)的分子量)满足下述式(4)。

[0057]  $4.5 \leq M_w \times \{((C) \text{ 的重量分率} / 100 / (C) \text{ 的分子量}) + ((D) \text{ 的重量分率} / 100 / (D) \text{ 的分子量})\} \leq 45$ ...式(4)

[0058] (5)如上述(4)所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在于,上述非共轭多烯(D)为5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0059] (6)如上述(1)~(5)中任一项所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其特征在于,是在下述通式[A1]所表示的至少1种金属茂化合物的存在下,将单体共聚而得的。

[0060] [化2]



...[A1]

[0062] [式[A1]中, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^8, R^9$ 和 $R^{12}$ 各自独立地表示氢原子、烃基、含硅基团或含硅基团以外的含杂原子基团, $R^1 \sim R^4$ 中相邻的两个基团彼此可以相互结合而形成环。

[0063]  $R^6$ 和 $R^{11}$ 是选自氢原子、烃基、含硅基团和含硅基团以外的含杂原子基团中的同一原子或同一基团, $R^7$ 和 $R^{10}$ 是选自氢原子、烃基、含硅基团和含硅基团以外的含杂原子基团中的同一原子或同一基团, $R^6$ 和 $R^7$ 可以相互结合而形成环, $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 可以相互结合而形成环。但是, $R^6, R^7, R^{10}$ 和 $R^{11}$ 不全为氢原子。

[0064]  $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 各自独立地表示芳基。

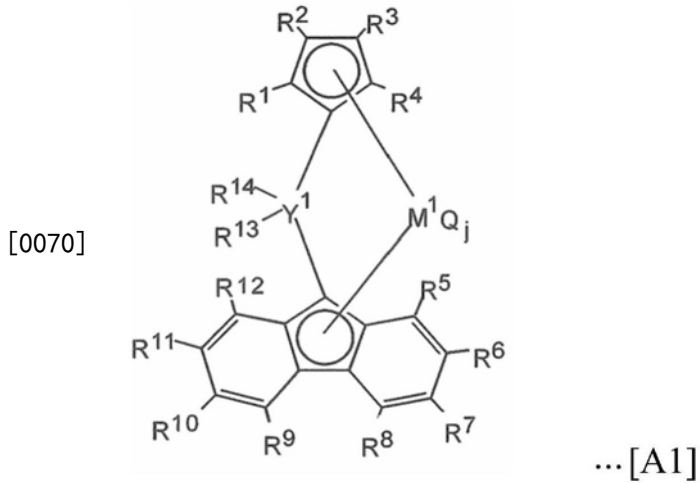
[0065]  $M^1$ 表示锆原子。

[0066]  $Y^1$ 表示碳原子或硅原子。

[0067]  $Q$ 表示卤原子、烃基、卤化烃基、碳原子数4~20的中性的共轭二烯或非共轭二烯、阴离子配体或能够以孤电子对配位的中性配体, $j$ 表示1~4的整数,在 $j$ 为2以上的整数的情况下,多个 $Q$ 各自可以相同也可以不同。]

[0068] (7)一种乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的制造方法,其特征在于,在下述通式[A1]所表示的至少1种金属茂化合物的存在下进行共聚,制造上述(1)~(5)中任一项所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物。

[0069] [化3]



[0071] [式[A1]中, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>和R<sup>12</sup>各自独立地表示氢原子、烃基、含硅基团或含硅基团以外的含杂原子基团, R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>中相邻的两个基团可以彼此相互结合而形成环。

[0072] R<sup>6</sup>和R<sup>11</sup>是选自氢原子、烃基、含硅基团和含硅基团以外的含杂原子基团中的同一原子或同一基团, R<sup>7</sup>和R<sup>10</sup>是选自氢原子、烃基、含硅基团和含硅基团以外的含杂原子基团中的同一原子或同一基团, R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>可以相互结合而形成环, R<sup>10</sup>和R<sup>11</sup>可以相互结合而形成环。但是, R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>和R<sup>11</sup>不全为氢原子。

[0073] R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>各自独立地表示芳基。

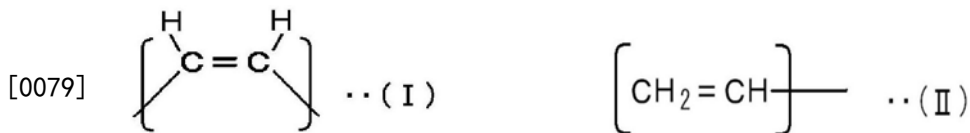
[0074] M<sup>1</sup>表示锆原子。

[0075] Y<sup>1</sup>表示碳原子或硅原子。

[0076] Q表示卤原子、烃基、卤化烃基、碳原子数4~20的中性的共轭二烯或非共轭二烯、阴离子配体或能够以孤电子对配位的中性配体, j表示1~4的整数, 在j为2以上的整数的情况下, 多个Q各自可以相同也可以不同。]

[0077] (8)如上述(7)所述的乙烯-α-烯烃-非共轭多烯共聚物的制造方法, 其特征在于, 将乙烯(A)、碳原子数3~20的α-烯烃(B)、分子中合计包含2个以上选自由下述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(C)、和根据需要的分子中仅包含1个选自由下述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(D)连续供给于反应器而进行共聚。

[0078] [化4]



[0080] (9)如上述(8)所述的乙烯-α-烯烃-非共轭多烯共聚物的制造方法, 其特征在于, 上述非共轭多烯(C)是5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB), 上述非共轭多烯(D)是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0081] (10)一种热塑性树脂组合物, 其特征在于, 包含上述(1)~(6)中任一项所述的乙烯-α-烯烃-非共轭多烯共聚物。

[0082] (11)一种热塑性树脂组合物, 其特征在于, 含有上述(1)~(6)中任一项所述的乙烯-α-烯烃-非共轭多烯共聚物和有机过氧化物,

- [0083] 有机过氧化物的含量(摩尔)满足下述式(7)。
- [0084] 有机过氧化物的含量(摩尔) × 有机过氧化物1分子中的氧-氧键数
- [0085]  $\leq (C)$  的重量分率 /  $(C)$  的分子量  $\times 100 \cdots$  式(7)
- [0086] (式(7)中,  $(C)$  的重量分率表示乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物中来源于非共轭多烯  $(C)$  的结构单元的重量分率(重量%),  $(C)$  的分子量表示非共轭多烯  $(C)$  的分子量。)
- [0087] (12)一种橡胶组合物,其特征在於,包含上述(1)~(6)中任一项所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物。
- [0088] (13)一种硫化橡胶成型体,其通过将上述(12)所述的橡胶组合物交联而得到。
- [0089] (14)一种汽车用软管,其通过将上述(12)所述的橡胶组合物交联而得到。
- [0090] (15)一种涡轮增压器软管,其通过将上述(12)所述的橡胶组合物交联而得到。
- [0091] (16)一种消声器吊胶,其通过将上述(12)所述的橡胶组合物交联而得到。
- [0092] (17)一种发动机架,其通过将上述(12)所述的橡胶组合物交联而得到。
- [0093] (18)一种输送带,其通过将上述(12)所述的橡胶组合物交联而得到。
- [0094] (19)一种电线被覆材,其通过将上述(12)所述的橡胶组合物交联而得到。
- [0095] (20)一种交联成型体,其通过将橡胶组合物(X)交联而得到,所述橡胶组合物(X)以  $(S)/(T) = 5/95 \sim 50/50$  的质量比包含上述(1)所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)与选自由二烯系橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶所组成的组中的橡胶成分(T)。
- [0096] (21)如上述(20)所述的交联成型体,其特征在於,将上述橡胶组合物(X)进行电子射线交联而得到。
- [0097] (22)如上述(20)或(21)所述的交联成型体,其特征在於,上述非共轭多烯(C)包含5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)。
- [0098] (23)如上述(20)~(22)中任一项所述的交联成型体,其特征在於,上述橡胶成分(T)包含选自由天然橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、丁二烯橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶所组成的组中的1种以上。
- [0099] (24)如上述(20)~(23)中任一项所述的交联成型体,其特征在於,上述橡胶成分(T)包含苯乙烯-丁二烯共聚橡胶。
- [0100] (25)一种交联成型体的制造方法,其特征在於,具有将橡胶组合物(X)进行交联的工序,所述橡胶组合物(X)以  $(S)/(T) = 5/95 \sim 50/50$  的质量比包含上述(1)所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)与选自由二烯系橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶所组成的组中的橡胶成分(T)。
- [0101] (26)如上述(25)所述的交联成型体的制造方法,其特征在於,通过电子射线交联来进行交联的工序。
- [0102] (27)一种轮胎构件,其使用了上述(20)~(24)中任一项所述的交联成型体。
- [0103] (28)一种轮胎胎面,其使用了上述(20)~(24)中任一项所述的交联成型体。
- [0104] (29)一种轮胎胎侧,其使用了上述(20)~(24)中任一项所述的交联成型体。
- [0105] (30)一种轮胎,其特征在於,选自由轮胎内衬层、轮胎内胎、轮胎垫带、轮胎胎肩、轮胎胎圈、轮胎胎面和轮胎胎侧所组成的组中的1种以上轮胎构件包含上述(20)~(24)中任一项所述的交联成型体。
- [0106] (31)一种树脂组合物,其特征在於,含有:

- [0107] (S) 上述(1)所述的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物:100重量份、
- [0108] (E) 比表面积处于 $5\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 范围的微粉硅酸和/或微粉硅酸盐:5~90重量份、
- [0109] 和作为交联剂的
- [0110] (G) 有机过氧化物:0.1~15重量份、和/或
- [0111] (H) 1分子中具有至少2个SiH基的含SiH基化合物:0.1~100重量份。
- [0112] (32) 如上述(31)所述的树脂组合物,其特征在于,上述(S) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物在 $135^\circ\text{C}$ 十氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为 $1.0\sim 4.0\text{dl/g}$ 。
- [0113] (33) 如上述(31)或(32)所述的树脂组合物,其特征在于,相对于上述(S) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,包含0.1~20重量份的(F)  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐。
- [0114] (34) 如上述(33)所述的树脂组合物,其特征在于,上述(F)  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐包含选自自由甲基丙烯酸金属盐和马来酸金属盐所组成的组中的至少1种。
- [0115] (35) 如上述(31)~(34)中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,以上述(E) 比表面积处于 $5\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 范围的微粉硅酸和/或微粉硅酸盐的每 $1\text{m}^2$ 表面积计,以小于 $8\times 10^{-6}\text{mol}$ 的量含有(J) 包含至少1个不饱和烃基和至少1个水解性甲硅烷基的化合物。
- [0116] (36) 一种交联成型体,其包含上述(31)~(35)中任一项所述的树脂组合物。
- [0117] (37) 一种防振橡胶制品,其通过将上述(31)~(35)中任一项所述的树脂组合物交联而得到。
- [0118] (38) 如上述(37)所述的防振橡胶制品,其特征在于,是汽车用防振橡胶。
- [0119] (39) 如上述(37)所述的防振橡胶制品,其特征在于,是汽车用消声器吊胶。
- [0120] (40) 如上述(37)所述的防振橡胶制品,其特征在于,是铁路用防振橡胶。
- [0121] (41) 如上述(37)所述的防振橡胶制品,其特征在于,是产业机械用防振橡胶。
- [0122] (42) 如上述(37)所述的防振橡胶制品,其特征在于,是建筑用免震橡胶。
- [0123] 发明效果
- [0124] 根据本发明,能够提供一种新型的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,其含有VNB等特定的非共轭多烯作为共聚成分,并且长链支链含量少,使用过氧化物进行交联时的固化特性优异,此外,能够提供该乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的制造方法以及用途。
- [0125] 此外,本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的成型性、交联特性、固化特性优异,得到的成型体的机械特性等物性平衡优异,尤其耐热老化性优异。
- [0126] 进一步,根据本发明,能够提供不发生相分离,即使用于长期暴露在室外空气、日光等的用途时也表现优异的耐候性,并且不发生由添加剂等的渗出引起的外观劣化等的交联成型体及其制造方法。此外,根据本发明的交联成型体的制造方法,通过使用交联性极其优异的组合物进行交联,仅电子射线交联就能够进行交联等,从而能够避免高温、长时间的交联,能够防止交联成型体内部的相分离,并且所得的交联成型体的机械特性和表面性状优异,耐候性也优异,从而能够适合用于轮胎构件用途、电线被覆材用途等需要耐候性的用途。
- [0127] 此外进一步,根据本发明,能够提供交联密度容易提高,而且即使提高交联密度时伸长率也不易降低,即使是混炼容易的范围的分子量也能够得到具有充分的强度和耐热性的成型体,适合于制造防振橡胶制品的树脂组合物。即,根据本发明,能够提供具有可同时实现防振特性和耐热老化性这样的显著效果,混炼性、和防振特性以及伸长率等机械特性

的平衡优异的树脂组合物和防振橡胶制品。此外,本发明的防振橡胶制品具有良好的橡胶特性,防振特性优异,并且耐热性优异,从而能够适合用于汽车用防振橡胶制品、尤其消声器吊胶等需要高度的耐热性的用途。

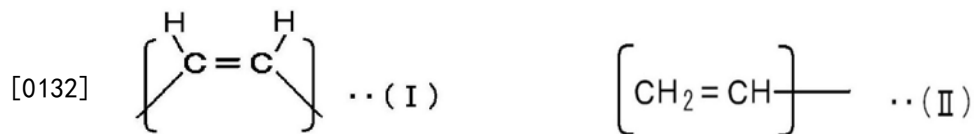
### 具体实施方式

[0128] 以下,对本发明进行具体说明。

[0129] <乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物>

[0130] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物(乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物(S))具有来源于乙烯(A)、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯炔(B)、和分子中合计包含2个以上选自由下述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(C)的结构单元。

[0131] [化5]



[0133] 这样的本发明的乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物除了具有来源于上述(A)、(B)、(C)的结构单元以外,进一步还可以具有来源于分子中仅包含1个选自由上述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(D)的结构单元。

[0134] 作为碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯炔(B),可举出例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-二十烯等。其中,优选为丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等碳原子数3~8的 $\alpha$ -烯炔,特别优选为丙烯。这样的 $\alpha$ -烯炔由于原料成本比较便宜,得到的乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物表现出优异的机械性质,进一步能够得到具有橡胶弹性的成型体,因此优选。这些 $\alpha$ -烯炔可以单独使用一种,也可以使用二种以上。

[0135] 即,本发明的乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物包含来源于至少1种碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯炔(B)的结构单元,也可以包含来源于2种以上碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯炔(B)的结构单元。

[0136] 作为分子中合计包含2个以上选自由上述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(C),可举出5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、降冰片二烯、1,4-己二烯、二环戊二烯等。其中,从获得容易性高、聚合后的交联反应时与过氧化物的反应性良好、聚合物组合物的耐热性容易提高出发,优选非共轭多烯(C)包含VNB,更优选非共轭多烯(C)为VNB。非共轭多烯(C)可以单独使用一种,也可以使用二种以上。

[0137] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物除了包含来源于乙烯(A)、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯炔(B)和上述非共轭多烯(C)的结构单元以外,进一步还可以包含来源于分子中仅包含1个选自由上述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(D)的结构单元。作为这样的非共轭多烯(D),可举出5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-(2-丙烯基)-2-降冰片烯、5-(3-丁烯基)-2-降冰片烯、5-(1-甲基-2-丙烯基)-2-降冰片烯、5-(4-戊烯基)-2-降冰片烯、5-(1-甲基-3-丁烯基)-2-降冰片烯、5-(5-己烯基)-2-降冰片烯、5-(1-甲基-4-戊烯基)-2-降冰片烯、5-(2,3-二甲基-3-丁烯基)-2-降冰片烯、5-

(2-乙基-3-丁烯基)-2-降冰片烯、5-(6-庚烯基)-2-降冰片烯、5-(3-甲基-5-己烯基)-2-降冰片烯、5-(3,4-二甲基-4-戊烯基)-2-降冰片烯、5-(3-乙基-4-戊烯基)-2-降冰片烯、5-(7-辛烯基)-2-降冰片烯、5-(2-甲基-6-庚烯基)-2-降冰片烯、5-(1,2-二甲基-5-己烯基)-2-降冰片烯、5-(5-乙基-5-己烯基)-2-降冰片烯、5-(1,2,3-三甲基-4-戊烯基)-2-降冰片烯等。其中,从获得容易性高、聚合后的交联反应时与硫、硫化促进剂的反应性高、容易控制交联速度、容易得到良好的机械物性出发,优选为ENB。非共轭多烯(D)可以单独使用一种,也可以使用二种以上。在本发明的乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物包含来源于分子中仅包含1个选自由上述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(D)的结构单元的情况下,其比例在不损害本发明的目的的范围内没有特别限制,通常以0~20重量%、优选以0~8重量%、更优选以0.01~8重量%程度的重量分率包含(其中,将(A)、(B)、(C)、(D)的重量分率的合计设为100重量%)。

[0138] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物如上所述是具有来源于乙烯(A)、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯炔(B)、上述非共轭多烯(C)、和根据需要的上述非共轭多烯(D)的结构单元的共聚物,满足下述(i)~(v)的条件。

[0139] (i) 乙烯/ $\alpha$ -烯炔的摩尔比为40/60~99.9/0.1。

[0140] (ii) 来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率为0.07重量%~10重量%。

[0141] (iii) 乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物的重均分子量( $M_w$ )、来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率((C)的重量分率(重量%))和非共轭多烯(C)的分子量((C)的分子量)满足下述式(1)。

[0142]  $4.5 \leq M_w \times (C) \text{ 的重量分率} / 100 / (C) \text{ 的分子量} \leq 40 \cdots \text{式(1)}$

[0143] (iv) 使用流变仪通过线性粘弹性测定(190℃)得到的、频率 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=0.1)}$  (Pa·sec)与频率 $\omega = 100 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=100)}$  (Pa·sec)之比 $P$  ( $\eta^*_{(\omega=0.1)} / \eta^*_{(\omega=100)}$ )、特性粘度 $[\eta]$ 和来源于上述非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率((C)的重量分率)满足下述式(2)。

[0144]  $P / ([\eta]^{2.9}) \leq (C) \text{ 的重量分率} \times 6 \cdots \text{式(2)}$

[0145] (v) 使用3D-GPC得到的、每1000碳原子的长链支链数(LCB<sub>1000C</sub>)和重均分子量( $M_w$ )的自然对数 $[\text{Ln}(M_w)]$ 满足下述式(3)。

[0146]  $\text{LCB}_{1000C} \leq 1 - 0.07 \times \text{Ln}(M_w) \cdots \text{式(3)}$

[0147] 在本说明书中,也将上述(i)~(v)分别记为条件(i)~(v)。此外,在本说明书中,也将“碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯炔”仅记为“ $\alpha$ -烯炔”。

[0148] (条件(i))

[0149] 条件(i)限定了:本发明的乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物中的乙烯/ $\alpha$ -烯炔的摩尔比满足40/60~99.9/0.1,期望该摩尔比优选满足50/50~90/10,更优选满足55/45~85/15,进一步优选满足55/45~78/22。这样的本发明的乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物在用作交联成型体的原料的情况下,得到的交联成型体表现出优异的橡胶弹性,机械强度和柔软性优异,因此优选。

[0150] 予以说明的是,乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物中的乙烯量(来源于乙烯(A)的结构单元的含量)和 $\alpha$ -烯炔量(来源于 $\alpha$ -烯炔(B)的结构单元的含量)能够通过<sup>13</sup>C-NMR求出。

[0151] (条件(ii))

[0152] 条件(ii)限定了:在本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物中,来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率在乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量%中(即全部结构单元的重量分率的合计100重量%中)为0.07重量%~10重量%的范围。期望该来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率优选为0.1重量%~8.0重量%,更优选为0.5重量%~5.0重量%。

[0153] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物如果满足条件(ii),则本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物具有充分的硬度,机械特性优异,因此优选,在使用过氧化物进行交联的情况下,表现出快的交联速度,从而使本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物适合于交联成型体的制造,因此优选。

[0154] 予以说明的是,乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物中的非共轭多烯(C)量(来源于非共轭多烯(C)的结构单元的含量)能够通过 $^{13}\text{C}$ -NMR求出。

[0155] (条件(iii))

[0156] 条件(iii)限定了:在本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物中,乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的重均分子量( $M_w$ )、共聚物中的来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率((C)的重量分率:重量%)、和非共轭多烯(C)的分子量((C)的分子量)满足以下关系式(1)。

[0157]  $4.5 \leq M_w \times (C) \text{ 的重量分率} / 100 / (C) \text{ 的分子量} \leq 40 \cdots \text{式(1)}$

[0158] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物在满足条件(iii)的情况下,来源于VNB等非共轭多烯(C)的结构单元的含量是合适的,表现出充分的交联性能,并且在使用本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物来制造交联成型体的情况下,交联速度优异,交联后的成型体表现出优异的机械特性,因此优选。

[0159] 期望本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物更优选满足下述关系式(1')。

[0160]  $4.5 \leq M_w \times (C) \text{ 的重量分率} / 100 / (C) \text{ 的分子量} \leq 35 \cdots \text{式(1')}$

[0161] 予以说明的是,乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的重均分子量( $M_w$ )能够作为通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算的数值而求出。

[0162] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物在“ $M_w \times (C) \text{ 的重量分率} / 100 / (C) \text{ 的分子量}$ ”满足上述式(1)或(1')的情况下,交联程度变为合适,通过使用该共聚物则能够制造机械物性和耐热老化性的平衡优异的成型品。在“ $M_w \times (C) \text{ 的重量分率} / 100 / (C) \text{ 的分子量}$ ”过少的情况下,有时交联性不足而使交联速度变慢,此外在过多的情况下,有时发生过度交联而使机械物性恶化。

[0163] (条件(iv))

[0164] 条件(iv)限定了:本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的、使用流变仪通过线性粘弹性测定(190℃)得到的、频率 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=0.1)}$  (Pa·sec)与频率 $\omega = 100 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=100)}$  (Pa·sec)之比 $P(\eta^*_{(\omega=0.1)} / \eta^*_{(\omega=100)})$ 、特性粘度 $[\eta]$ 、和来源于上述非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率((C)的重量分率:重量%)满足下述式(2)。

[0165]  $P / ([\eta]^{2.9}) \leq (C) \text{ 的重量分率} \times 6 \cdots \text{式(2)}$

[0166] 在此,频率 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=0.1)}$ 与频率 $\omega = 100 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=100)}$ 之比 $P(\eta^*_{(\omega=0.1)} / \eta^*_{(\omega=100)})$ 表示粘度的频率依赖性,位于式(2)左边的 $P / ([\eta]^{2.9})$

虽然有短链支链、分子量等的影响,但在长链支链多的情况下,有表现高的值的倾向。一般可以认为,在乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物中,有包含来源于非共轭多烯的结构单元越多,则包含长链支链越多的倾向,但本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物与以往公知的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物相比,长链支链少,从而能够满足上述式(2)。在本发明中,P值是由使用粘弹性测定装置Ares (Rheometric Scientific公司制)以190°C、应变1.0%、改变频率的条件进行测定而求出的0.1rad/s时的复数粘度和100rad/s时的复数粘度,求出比( $\eta^*$ 比)而得的值。

[0167] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物优选满足下述式(2')。

[0168]  $P/([\eta]^{2.9}) \leq (C)$  的重量分率 $\times 5.7 \cdots$ 式(2')

[0169] 予以说明的是,特性粘度 $[\eta]$ 的意思是在135°C的十氢化萘中测定的值。

[0170] (条件(v))

[0171] 条件(v)限定了:乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的、使用3D-GPC得到的每1000碳原子的长链支链数(LCB<sub>1000c</sub>)和重均分子量(Mw)的自然对数[Ln(Mw)]满足下述式(3)。

[0172]  $LCB_{1000c} \leq 1 - 0.07 \times \text{Ln}(Mw) \cdots$ 式(3)

[0173] 通过上述式(3),可以限定乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的每单位碳原子数的长链支链含量的上限值。

[0174] 这样的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物所含的长链支链的比例少,使用过氧化物进行交联时的固化特性优异,并且使用其得到的成型体的耐热老化性优异,因此优选。

[0175] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物优选满足下述式(3')。

[0176]  $LCB_{1000c} \leq 1 - 0.071 \times \text{Ln}(Mw) \cdots$ 式(3')

[0177] 在此,Mw和每1000碳原子的长链支链数(LCB<sub>1000c</sub>)能够使用3D-GPC通过结构解析法求出。在本说明书中,具体而言,如下求出。

[0178] 使用3D-高温GPC装置PL-GPC220型(Polymer Laboratories公司制)求出绝对分子量分布,同时利用粘度计求出特性粘度。主要测定条件如下。

[0179] 检测器:差示折射率计/GPC装置内置

[0180] 2角度光散射光度计PD2040型(Precision Detectors公司制)

[0181] 桥式粘度计PL-BV400型(Polymer Laboratories公司制)

[0182] 柱:TSKgel GMHR-H(S)HT $\times$ 2根+TSKgel GMHR-M(S) $\times$ 1根

[0183] (每1根均为内径7.8mm $\phi$  $\times$ 长度300mm)

[0184] 温度:140°C

[0185] 流动相:1,2,4-三氯苯(含有0.025%BHT)

[0186] 进样量:0.5mL

[0187] 试样浓度:ca 1.5mg/mL

[0188] 试样过滤:利用孔径1.0 $\mu$ m烧结过滤器过滤

[0189] 关于绝对分子量的确定中所需的dn/dc值,通过标准聚苯乙烯(分子量190000)的dn/dc值0.053和每单位注入质量的示差折射率计的响应强度,对各试样进行确定。

[0190] 通过从粘度计得到的特性粘度和从光散射光度计得到的绝对分子量的关系,由式(v-1)算出各溶出成分的长链支链参数g'i。

[0191] [数1]

$$[0192] \quad g'_{i} = \frac{[\eta]_{i,br}}{[\eta]_{i,lin}} \cdots (v-1)$$

[0193]  $[\eta]_{i,br}$ :第i个切片成分的实测特性粘度

[0194]  $[\eta]_{i,lin}$ :假定第i个切片成分不具有长链支链结构、仅表现短链支链结构时的特性粘度

[0195] 在此,应用 $[\eta]=KM^v$ ;  $v=0.725$ 的关系式。

[0196] 此外,作为 $g'$ ,从下述式(v-2)、(v-3)、(v-4)算出各平均值。另外,关于假定只具有短链支链的Trendline,对各试样进行确定。

[0197] [数2]

$$[0198] \quad \text{数均长链支链参数 } g'_{n} = \frac{\sum (C^i / M^i \times g'_{i})}{\sum (C^i / M^i)} \cdots (v-2)$$

$$[0199] \quad \text{重均长链支链参数 } g'_{w} = \frac{\sum (C^i \times g'_{i})}{\sum C^i} \cdots (v-3)$$

$$[0200] \quad z\text{-平均长链支链参数 } g'_{z} = \frac{\sum (C^i \times M^i{}^2 \times g'_{i})}{\sum (C^i \times M^i{}^2)} \cdots (v-4)$$

[0201]  $C^i$ :各溶出成分的浓度

[0202]  $M^i$ :各溶出成分的绝对分子量

[0203] 进一步,使用 $g'_{w}$ 算出每分子链的支链点数BrNo、每1000个碳的长链支链数LCB<sub>1000C</sub>、每单位分子量的支链度 $\lambda$ 。使用Zimm-Stockmayer的式(v-5)算出BrNo,此外,使用式(v-6)、(v-7)算出LCB<sub>1000C</sub>和 $\lambda$ 。 $g$ 是从回转半径 $R_g$ 求出的长链支链参数,与由特性粘度求出的 $g'$ 之间,可以赋予以下简单的相关关系。式中的 $\varepsilon$ 可以根据分子的形态提出各种各样的值。在此,假定 $\varepsilon=1$ (即 $g'=g$ )进行计算。

[0204] [数3]

$$[0205] \quad g'_{w} = \frac{1}{\sqrt{1 + \text{BrNo}/7 + 4 \times \text{BrNo}/9\pi}} \cdots (v-5)$$

[0206]  $\lambda = \text{BrNo}/M \cdots (v-6)$

[0207]  $\text{LCB}_{1000C} = \lambda \times 14000 \cdots (v-7)$

[0208] \* 式(v-7)中、14000表示1000个亚甲基(CH<sub>2</sub>)单元的分子量。

[0209] 期望本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的特性粘度 $[\eta]$ 优选为0.1~5dL/g,更优选为0.5~5.0dL/g,进一步优选为0.9~4.0dL/g。

[0210] 此外,期望本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的重均分子量( $M_w$ )优选为10,000~600,000,更优选为30,000~500,000,进一步优选为50,000~400,000。

[0211] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物优选同时满足上述特性粘度 $[\eta]$ 和重均分子量( $M_w$ )。

[0212] 关于本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,非共轭多烯(C)优选包含VNB,更优选为VNB。即,在上述式(1)、式(2)以及后述式(4)等中,“(C)的重量分率”优选为“VNB的重量分率”(重量%)。

[0213] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物如上所述除了包含来源于上述(A)、(B)和(C)的结构单元以外,进一步还优选以0重量%~20重量%的重量分率(其中,(A)、(B)、(C)、(D)的重量分率的合计为100重量%)包含来源于分子中仅包含1个选自由上述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(D)的结构单元。在该情况下,优选满足下述(vi)条件。

[0214] (条件(vi))

[0215] 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的重均分子量( $M_w$ )、来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率((C)的重量分率(重量%))、来源于非共轭多烯(D)的结构单元的重量分率((D)的重量分率(重量%))、非共轭多烯(C)的分子量((C)的分子量)和非共轭多烯(D)的分子量((D)的分子量)满足下述式(4)。

[0216]  $4.5 \leq M_w \times \{((C) \text{ 的重量分率} / 100 / (C) \text{ 的分子量}) + ((D) \text{ 的重量分率} / 100 / (D) \text{ 的分子量})\} \leq 45 \cdots \text{式(4)}$

[0217] 式(4)中,特别规定了共聚物1分子中的非共轭二烯((C)和(D)的合计)的含量。

[0218] 在包含来源于上述(D)的结构单元的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物满足式(4)的情况下,由乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物得到的成型体表现出优异的机械物性和耐热老化性,因此优选。

[0219] 在不满足条件(vi),式(4)中的“ $M_w \times \{((C) \text{ 的重量分率} / 100 / (C) \text{ 的分子量}) + ((D) \text{ 的重量分率} / 100 / (D) \text{ 的分子量})\}$ ”过少的情况下,即非共轭二烯的含量过少的情况下,有时无法充分交联而无法得到合适的机械物性,在过多的情况下,有时交联过量而机械物性恶化,而且有时耐热老化性恶化。

[0220] (条件(vii))

[0221] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物没有特别限制,但使用流变仪通过线性粘弹性测定(190℃)得到的频率 $\omega = 0.01 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=0.01)}$ (Pa·sec)、频率 $\omega = 10 \text{ rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=10)}$ (Pa·sec)和来源于非共轭多烯(c)的表观碘值优选满足下述式(5)。

[0222]  $\text{Log}\{\eta^*_{(\omega=0.01)}\} / \text{Log}\{\eta^*_{(\omega=10)}\} \leq 0.0753 \times \{\text{来源于非共轭多烯(C)的表观碘值}\} + 1.42 \cdots \text{式(5)}$

[0223] 在此,复数粘度 $\eta^*_{(\omega=0.01)}$ 和复数粘度 $\eta^*_{(\omega=10)}$ 与条件(vi)中的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=0.1)}$ 和复数粘度 $\eta^*_{(\omega=100)}$ 的除了测定频率以外同样地求出。

[0224] 此外,来源于非共轭多烯(C)的表观碘值通过下式求出。

[0225] 来源于(C)的表观碘值 = (C)的重量分率  $\times$  253.81 / (C)的分子量

[0226] 在上述式(5)中,左边表示作为长链支链量的指标的剪切速度依赖性,右边表示聚合时作为长链支链而没有被消耗的非共轭多烯(C)的含量的指标。在满足条件(vii)且满足上述式(5)的情况下,长链支链的程度不会过高,因此优选。另一方面,可知在不满足上述式(5)的情况下,共聚后的非共轭多烯(C)中,长链支链的形成中所消耗的比例多。

[0227] 此外,进一步本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物优选含有充分量的来源于

非共轭多烯(C)的结构单元,共聚物中的来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率((C)的重量分率(重量%))和共聚物的重均分子量(Mw)优选满足下述式(6)。

[0228]  $6-0.45 \times \ln(Mw) \leq (C) \text{ 的重量分率} \leq 10 \cdots \text{式(6)}$

[0229] 此外,期望本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物每重均分子量(Mw)的来源于非共轭多烯(C)的结构单元数( $n_c$ )优选为6个以上,更优选为6个以上40个以下,进一步优选为7个以上39个以下,此外进一步优选为10个以上38个以下。

[0230] 这样的本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物含有充分量的由VNB等非共轭多烯(C)导出的结构单元,并且长链支链含量少,使用过氧化物进行交联时的固化特性优异,成型性良好,机械特性等物性平衡优异,尤其耐热老化性优异。

[0231] 进一步期望本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物每重均分子量(Mw)的来源于非共轭多烯(D)的结构单元数( $n_D$ )优选为29个以下,更优选为10个以下,进一步优选为小于1个。

[0232] 这样的本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物将由ENB等非共轭多烯(D)导出的结构单元的含量抑制在不损害本发明的目的的范围内,不易发生后交联,具有充分的耐热老化性,因此优选。

[0233] 在此,乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物每重均分子量(Mw)的来源于非共轭多烯(C)的结构单元数( $n_c$ )或来源于非共轭多烯(D)的结构单元数( $n_D$ )能够由非共轭多烯(C)或(D)的分子量、共聚物中的来源于非共轭多烯(C)或(D)的结构单元的重量分率((C)或(D)的重量分率(重量%))和共聚物的重均分子量(Mw)通过下式求出。

[0234]  $(n_c) = (Mw) \times \{(C) \text{ 的重量分率} / 100\} / \text{非共轭多烯(C)的分子量}$

[0235]  $(n_D) = (Mw) \times \{(D) \text{ 的重量分率} / 100\} / \text{非共轭多烯(D)的分子量}$

[0236] 在本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物每重均分子量(Mw)的来源于非共轭多烯(C)和(D)的各结构单元数( $n_c$ )和( $n_D$ )均满足上述范围的情况下,乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的长链支链含量少,并且使用过氧化物进行交联时的固化特性优异,成型性好,机械特性等物性平衡优异,不易发生后交联,尤其耐热老化性优异,因此优选。

[0237] <乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的制造>

[0238] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物是将包含乙烯(A)、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃(B)、分子中合计包含2个以上选自上述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(C)、以及根据需要的分子中合计仅包含1个选自上述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(D)的单体共聚而成的共聚物。

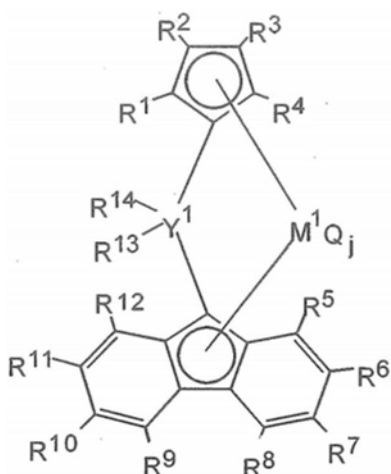
[0239] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物只要满足上述条件(i)~(v),则可以通过任意制法调制,优选在金属茂化合物的存在下将单体共聚而得到,更优选在包含金属茂化合物的催化剂体系存在下将单体共聚而得到。

[0240] 金属茂化合物

[0241] 期望本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物优选为在选自下述通式[A1]所表示的化合物的至少1种金属茂化合物的存在下将单体共聚而得到的。如果使用包含这样的金属茂化合物的催化剂体系进行单体的共聚,则能够抑制得到的共聚物中所含有的长链支链,容易调制满足上述条件的本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物。

[0242] [化6]

[0243]



[0244] 上述式[A1]中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{12}$ 各自独立地表示氢原子、烃基、含硅基团或含硅基团以外的含杂原子基团,  $R^1 \sim R^4$ 中相邻的两个基团彼此可以相互结合而形成环。

[0245] 作为烃基, 优选为碳原子数1~20的烃基, 具体而言, 可举出碳原子数1~20的烷基、碳原子数7~20的芳基烷基、碳原子数6~20的芳基(aryl)或取代芳基(aryl)等。能够举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、烯丙基(allyl)、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、3-甲基戊基、1,1-二乙基丙基、1,1-二甲基丁基、1-甲基-1-丙基丁基、1,1-丙基丁基、1,1-二甲基-2-甲基丙基、1-甲基-1-异丙基-2-甲基丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、降冰片烷基、金刚烷基、苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、二甲苯基、异丙基苯基、叔丁基苯基、萘基、联苯基、三联苯基、菲基、蒽基、茚基、茚基、茚基, 还可举出包含甲氧基、乙氧基、苯氧基等含氧基; 硝基、氰基、N-甲基氨基、N,N-二甲基氨基、N-苯基氨基等含氮基; 硼烷三基、二硼烷基等含硼基; 磺酰基、亚磺酰基等含硫基团的基团作为烃基。

[0246] 上述烃基的氢原子可以被卤原子取代, 能够举出例如三氟甲基、三氟甲基苯基、五氟苯基、氯苯基等。

[0247] 作为含硅基团, 能够举出甲硅烷基、甲硅烷氧基、烃取代甲硅烷基、烃取代甲硅烷氧基等。能够举出例如甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、二甲基-叔丁基甲硅烷基、二甲基(五氟苯基)甲硅烷基等。

[0248]  $R^6$ 和 $R^{11}$ 是选自氢原子、烃基、含硅基团和含硅基团以外的含杂原子基团的同一原子或同一基团,  $R^7$ 和 $R^{10}$ 是选自氢原子、烃基、含硅基团和含硅基团以外的含杂原子基团的同一原子或同一基团,  $R^6$ 和 $R^7$ 可以相互结合而形成环,  $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 可以相互结合而形成环。其中,  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 不全为氢原子。

[0249]  $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 各自独立地表示芳基。

[0250]  $M^1$ 表示锆原子。

[0251]  $Y^1$ 表示碳原子或硅原子。

[0252]  $Q$ 表示卤原子、烃基、卤化烃基、碳原子数4~20的中性的共轭二烯或非共轭二烯、阴离子配体或能够以孤电子对配位的中性配体,  $j$ 表示1~4的整数, 在 $j$ 为2以上的整数的情况下, 多个 $Q$ 各自可以相同也可以不同。

[0253] 作为卤原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,优选为氯原子。

[0254] 作为烃基,优选为碳原子数1~10的烃基,具体而言,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1,1-二乙基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1,2,2-四甲基丙基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基丁基、1,1,3-三甲基丁基、新戊基、环己基甲基、环己基、1-甲基-1-环己基、苄基等,优选为甲基、乙基、苄基。

[0255] 作为碳原子数4~20的中性的共轭二烯或非共轭二烯,优选为碳原子数4~10的中性的共轭二烯或非共轭二烯。作为中性的共轭二烯或非共轭二烯的具体例,可举出s-顺式-或s-反式- $\eta^4$ -1,3-丁二烯、s-顺式-或s-反式- $\eta^4$ -1,4-二苯基-1,3-丁二烯、s-顺式-或s-反式- $\eta^4$ -3-甲基-1,3-戊二烯、s-顺式-或s-反式- $\eta^4$ -1,4-二苄基-1,3-丁二烯、s-顺式-或s-反式- $\eta^4$ -2,4-己二烯、s-顺式-或s-反式- $\eta^4$ -1,3-戊二烯、s-顺式-或s-反式- $\eta^4$ -1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯、s-顺式-或s-反式- $\eta^4$ -1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯等。

[0256] 作为阴离子配体的具体例,可举出甲氧基、叔丁氧基、苯氧基等烷氧基;乙酸酯、苯甲酸酯等羧酸酯基;甲磺酸酯、甲苯磺酸酯等磺酸酯基等。

[0257] 作为能够以孤电子对配位的中性配体的具体例,可举出三甲基膦、三乙基膦、三苯基膦、二苯基甲基膦等有机磷化合物;或四氢呋喃、二乙醚、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚类。

[0258] 作为上述式[A1]中的具有取代基 $R^1$ 至 $R^4$ 的环戊二烯基,能够举出 $R^1$ 至 $R^4$ 为氢原子的未取代环戊二烯基;3-叔丁基环戊二烯基、3-甲基环戊二烯基、3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基、3-苯基环戊二烯基、3-金刚烷基环戊二烯基、3-戊基环戊二烯基、3-环己基环戊二烯基等3位单取代环戊二烯基;3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基、3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基、3-苯基-5-甲基环戊二烯基、3,5-二-叔丁基环戊二烯基、3,5-二甲基环戊二烯基、3-苯基-5-甲基环戊二烯基、3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基等3,5位二取代环戊二烯基等,但不限于此。从金属茂化合物的合成容易性、制造成本和非共轭多烯的共聚能力的观点出发,优选为未取代( $R^1$ ~ $R^4$ 为氢原子)的环戊二烯基。

[0259] 作为式[A1]中的具有取代基 $R^5$ 至 $R^{12}$ 的苧基,可举出:

[0260]  $R^5$ 至 $R^{12}$ 为氢原子的未取代苧基;

[0261] 2-甲基苧基、2-叔丁基苧基、2-苯基苧基等2位单取代苧基;

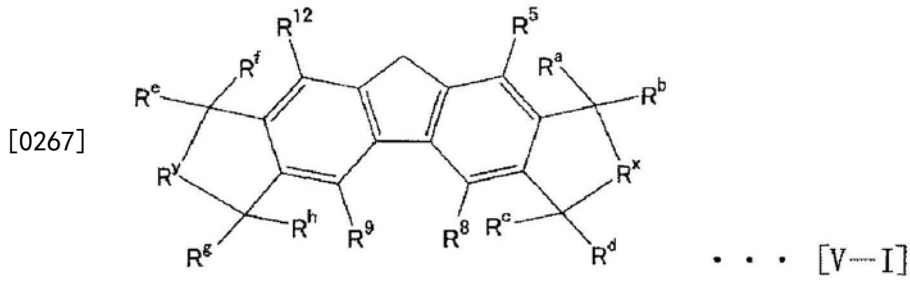
[0262] 4-甲基苧基、4-叔丁基苧基、4-苯基苧基等4位单取代苧基;

[0263] 或2,7-二-叔丁基苧基、3,6-二-叔丁基苧基等2,7位或3,6位二取代苧基;

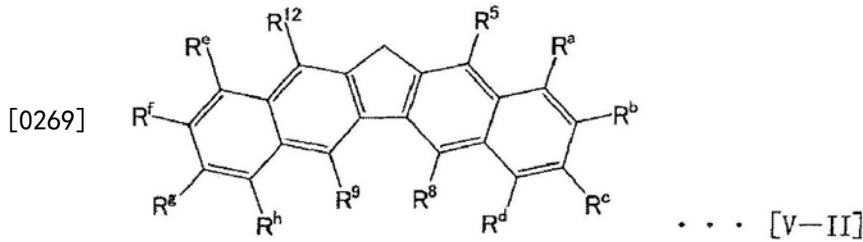
[0264] 2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基苧基、2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基苧基等2,3,6,7位四取代苧基;

[0265] 或下述通式[V-I]、[V-II]所表示的那样的 $R^6$ 和 $R^7$ 相互结合而形成环、 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 相互结合而形成环的2,3,6,7位四取代苧基等,但不限于此。

[0266] [化7]



[0268] [化8]

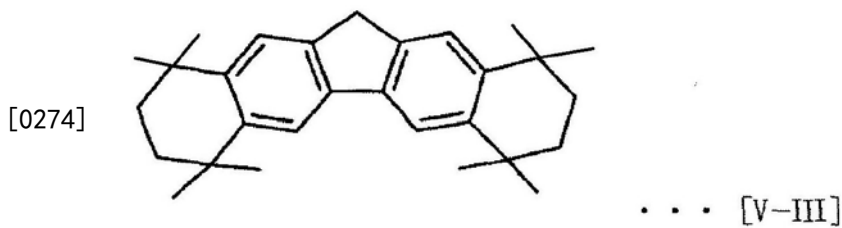


[0270] 式[V-I]、[V-II]中, R<sup>5</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>12</sup>与上述通式[A1]中的定义相同,

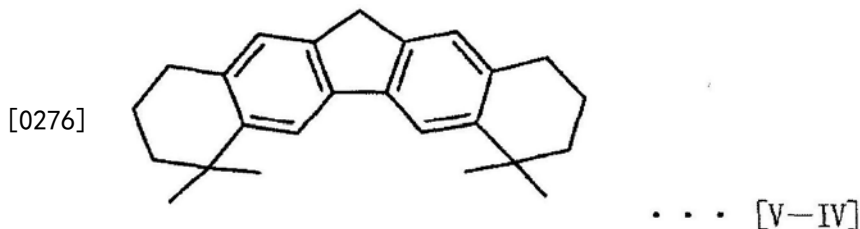
[0271] R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>、R<sup>g</sup>和R<sup>h</sup>各自独立地为氢原子或碳原子数1~5的烷基,可以与相邻的取代基相互结合而形成环。作为上述烷基,具体能够例示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、正戊基。此外,式[V-I]中,R<sup>x</sup>和R<sup>y</sup>各自独立地为碳原子数1~3的可以具有不饱和键的烃基,R<sup>x</sup>可以与R<sup>e</sup>或R<sup>c</sup>所结合的碳一同形成双键,R<sup>y</sup>可以与R<sup>e</sup>或R<sup>g</sup>所结合的碳一同形成双键,R<sup>x</sup>和R<sup>y</sup>优选均为碳原子数1或2的饱和或不饱和烃基。

[0272] 作为上述通式[V-I]或[V-II]所表示的化合物,具体可举出式[V-III]所表示的八甲基八氢二苯并芴基、式[V-IV]所表示的四甲基十二氢二苯并芴基、式[V-V]所表示的八甲基四氢二环五芴基、式[V-VI]所表示的六甲基二氢二环戊二烯并芴基、式[V-VII]所表示的b,h-二苯并芴基。

[0273] [化9]

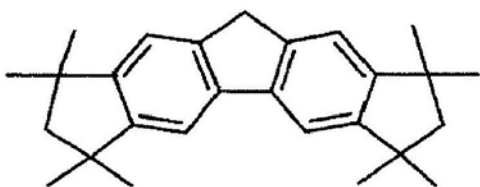


[0275] [化10]



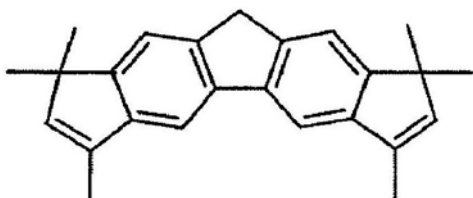
[0277] [化11]

[0278]



... [V-V]

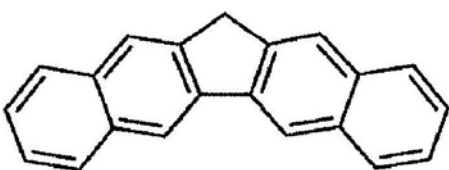
[0279] [化12]



... [V-VI]

[0281] [化13]

[0282]



... [V-VII]

[0283] 包含这些苈基的上述通式[A1]所表示的金属茂化合物的非共轭多烯的共聚能力均优异,在Y<sup>1</sup>为硅原子的情况下,具有2,7位二取代苈基、3,6位二取代苈基、2,3,6,7位四取代苈基、上述通式[V-I]所表示的2,3,6,7位四取代苈基的过渡金属化合物特别优异。在Y<sup>1</sup>为碳原子的情况下,具有R<sup>5</sup>至R<sup>12</sup>为氢原子的未取代苈基、3,6位二取代苈基、2,3,6,7位四取代苈基、上述通式[V-I]所表示的2,3,6,7位四取代苈基的金属茂化合物特别优异。

[0284] 另外,本发明中,关于上述通式[A1]所表示的金属茂化合物,在Y<sup>1</sup>为硅原子,R<sup>5</sup>至R<sup>12</sup>全为氢原子的情况下,R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>优选选自甲基、丁基、苯基、硅取代苯基、环己基、苄基以外的基团;

[0285] 在Y<sup>1</sup>为硅原子,R<sup>6</sup>和R<sup>11</sup>同为叔丁基,R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>12</sup>不为叔丁基的情况下,R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>优选选自苄基、硅取代苯基以外的基团;

[0286] 在Y<sup>1</sup>为碳原子,R<sup>5</sup>至R<sup>12</sup>全为氢原子的情况下,R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>优选选自甲基、异丙基、叔丁基、异丁基、苯基、对叔丁基苯基、对正丁基苯基、硅取代苯基、4-联苯基、对甲苯基、萘基、苄基、环戊基、环己基、二甲苯基以外的基团;

[0287] 在Y<sup>1</sup>为碳原子,R<sup>6</sup>和R<sup>11</sup>为选自叔丁基、甲基或苯基的相同基团,R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>和R<sup>12</sup>为不同基团或原子的情况下,R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>优选选自甲基、苯基、对叔丁基苯基、对正丁基苯基、硅取代苯基、苄基以外的基团;

[0288] 在Y<sup>1</sup>为碳原子,R<sup>6</sup>为二甲基氨基、甲氧基或甲基,R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>为与R<sup>6</sup>不同的基团或原子的情况下,R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>优选选自甲基、苯基以外的基团;

[0289] 在Y<sup>1</sup>为碳原子,苈基和R<sup>5</sup>~R<sup>12</sup>所构成的部位为b,h-二苯并苈基或a,i-二苯并苈基的情况下,R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>优选选自甲基、苯基以外的基团。

[0290] 以下,示出本发明中的上述通式[A1]所表示的金属茂化合物的具体例,但本发明的范围不特别受此限制。

[0291] 作为本发明中的上述通式[A1]所表示的金属茂化合物的具体例,在Y<sup>1</sup>为硅原子的

情况下,可举出:

- [0292] 二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0293] 二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0294] 二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0295] 二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0296] 二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0297] 二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0298] 二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0299] 二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0300] 二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆、
- [0301] 二(对甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(芴基)二氯化锆、
- [0302] 二(对甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0303] 二(对甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0304] 二(对甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0305] 二(对甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0306] 二(对甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0307] 二(对甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0308] 二(对甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0309] 二(对甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0310] 二(对甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆、
- [0311] 二(间甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(芴基)二氯化锆、
- [0312] 二(间甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0313] 二(间甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0314] 二(间甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0315] 二(间甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0316] 二(间甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0317] 二(间甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0318] 二(间甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0319] 二(间甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0320] 二(间甲苯基)亚甲硅基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆等。
- [0321] 在Y<sup>1</sup>为碳原子的情况下,可举出:
- [0322] 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0323] 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0324] 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0325] 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、

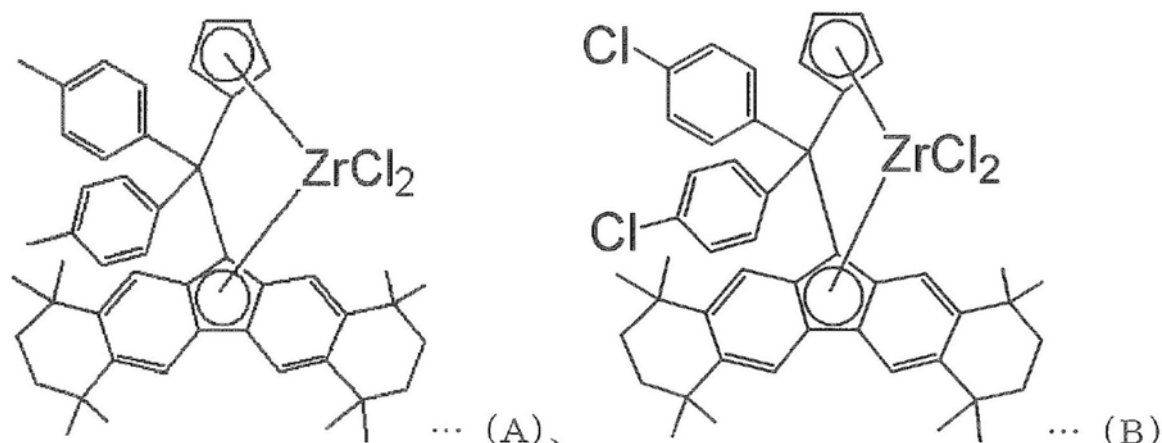
- [0326] 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0327] 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0328] 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0329] 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆、
- [0330] 二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0331] 二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0332] 二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0333] 二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0334] 二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0335] 二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0336] 二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0337] 二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0338] 二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆、
- [0339] 二(间甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(芴基)二氯化锆、
- [0340] 二(间甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0341] 二(间甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0342] 二(间甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0343] 二(间甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0344] 二(间甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0345] 二(间甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0346] 二(间甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0347] 二(间甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0348] 二(间甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆、
- [0349] 二(对叔丁基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0350] 二(对叔丁基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0351] 二(对叔丁基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0352] 二(对叔丁基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0353] 二(对叔丁基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0354] 二(对叔丁基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0355] 二(对叔丁基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0356] 二(对叔丁基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆、
- [0357] 二(4-联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0358] 二(4-联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0359] 二(4-联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0360] 二(4-联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0361] 二(4-联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0362] 二(4-联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、

- [0363] 二(4-联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0364] 二(4-联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0365] 二(4-联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆、
- [0366] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(芴基)二氯化锆、
- [0367] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0368] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0369] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0370] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0371] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0372] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0373] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0374] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0375] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆、
- [0376] 二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(芴基)二氯化锆、
- [0377] 二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0378] 二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0379] 二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0380] 二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0381] 二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0382] 二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0383] 二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0384] 二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0385] 二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆、
- [0386] 二(间三氟甲基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(芴基)二氯化锆、
- [0387] 二(间三氟甲基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0388] 二(间三氟甲基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0389] 二(间三氟甲基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0390] 二(间三氟甲基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0391] 二(间三氟甲基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0392] 二(间三氟甲基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、
- [0393] 二(间三氟甲基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0394] 二(间三氟甲基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、
- [0395] 二(间三氟甲基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆、
- [0396] 二(2-萘基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0397] 二(2-萘基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0398] 二(2-萘基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、
- [0399] 二(2-萘基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆、

- [0400] 二(2-萘基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、  
 [0401] 二(2-萘基)亚甲基(环戊二烯基)(四甲基十二氢二苯并芴基)二氯化锆、  
 [0402] 二(2-萘基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环五芴基)二氯化锆、  
 [0403] 二(2-萘基)亚甲基(环戊二烯基)(六甲基二氢二环五芴基)二氯化锆、  
 [0404] 二(2-萘基)亚甲基(环戊二烯基)(b,h-二苯并芴基)二氯化锆等。  
 [0405] 作为这些金属茂化合物的结构式的一例,以下示出二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆(下述(A))和二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆(下述(B))的结构式。

[0406] [化14]

[0407]



- [0408] 上述化合物可以单独使用,也可以组合2种以上。  
 [0409] 能够适合用于调制本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的、上述式[A1]所表示的金属茂化合物没有特别限制,能够通过任意的方法制造。具体而言,能够根据例如 J. Organomet. Chem., 63, 509 (1996); 本申请人申请的公报即W02005/100410公报、W02006123759号公报、W001/27124号公报、日本特开2004-168744号公报、日本特开2004-175759号公报、日本特开2000-212194号公报等记载的方法等来制造。

#### [0410] 包含金属茂化合物的催化剂

- [0411] 作为能够适合用于制造本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的聚合催化剂,可举出包含上述[A1]金属茂化合物且能够将单体共聚的物质。  
 [0412] 优选可举出由(a)、(b)以及进一步根据需要的(c)构成的催化剂,  
 [0413] (a)上述通式[A1]所表示的金属茂化合物、  
 [0414] (b)选自(b-1)有机金属化合物、(b-2)有机铝氧基化合物和(b-3)与上述金属茂化合物(a)反应而形成离子对的化合物中的至少1种化合物、  
 [0415] (c)粒子状载体。  
 [0416] 以下,对各成分进行具体说明。  
 [0417] (b-1)有机金属化合物  
 [0418] 作为本发明中使用的(b-1)有机金属化合物,具体而言,可使用下述通式[VII]~[IX]那样的周期表第1、2族和第12、13族的有机金属化合物。  
 [0419] (b-1a)通式[VII]所表示的有机铝化合物

[0420]  $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q \cdot \cdot [VII]$

[0421] (式[VII]中, $R^a$ 和 $R^b$ 彼此可以相同也可以不同,表示碳原子数为1~15、优选为1~4的烷基, $X$ 表示卤原子, $m$ 为 $0 < m \leq 3$ 的数, $n$ 为 $0 \leq n < 3$ 的数, $p$ 为 $0 \leq p < 3$ 的数, $q$ 为 $0 \leq q < 3$ 的数,并且 $m+n+p+q=3$ 。)

[0422] 作为这样的化合物,能够例示三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝等三烷基铝、三环烷基铝、异丁基二氯化铝、二乙基氯化铝、乙基二氯化铝、倍半乙基氯化铝、甲基二氯化铝、二甲基氯化铝、二异丁基氯化铝。

[0423] (b-1b) 通式[VIII]所表示的周期表第1族金属与铝的络合烷基化物

[0424]  $M^2AlR^a_4 \cdot \cdot [VIII]$

[0425] (式[VIII]中, $M^2$ 表示Li、Na或K, $R^a$ 为碳原子数1~15、优选为1~4的烷基。)

[0426] 作为这样的化合物,能够例示 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 等。

[0427] (b-1c) 通式[IX]所表示的具有周期表第2族或第12族金属的二烷基化合物

[0428]  $R^aR^bM^3 \cdot \cdot [IX]$

[0429] (式[IX]中, $R^a$ 和 $R^b$ 彼此可以相同也可以不同,表示碳原子数为1~15、优选为1~4的烷基, $M^3$ 为Mg、Zn或Cd。)

[0430] 在上述有机金属化合物(b-1)中,优选为三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝等有机铝化合物。此外,这样的有机金属化合物(b-1)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0431] (b-2) 有机铝氧基化合物

[0432] 本发明中使用的(b-2)有机铝氧基化合物可以是以往公知的铝氧烷,此外也可以是日本特开平2-78687号公报中例示的那样的苯不溶性的有机铝氧基化合物。

[0433] 以往公知的铝氧烷能够通过例如下述那样的方法制造,通常作为烃溶剂的溶液而得到。

[0434] (1) 向含有吸附水的化合物或含有结晶水的盐类、例如氯化镁水合物、硫酸铜水合物、硫酸铝水合物、硫酸镍水合物、氯化铈水合物等的烃介质悬浮液中添加三烷基铝等有机铝化合物,使吸附水或结晶水与有机铝化合物反应的方法。

[0435] (2) 在苯、甲苯、乙醚、四氢呋喃等介质中,使水、冰或水蒸汽直接与三烷基铝等有机铝化合物作用的方法。

[0436] (3) 在癸烷、苯、甲苯等介质中,使二甲基氧化锡、二丁基氧化锡等有机锡氧化物与三烷基铝等有机铝化合物反应的方法。

[0437] 另外,该铝氧烷可以含有少量的有机金属成分。此外可以从回收的上述铝氧烷的溶液中将溶剂或未反应有机铝化合物蒸馏而去除后,使其再溶解于溶剂或悬浮于铝氧烷的不良溶剂。

[0438] 作为调制铝氧烷时使用的有机铝化合物,具体而言,能够举出与作为属于上述(b-1a)的有机铝化合物而例示的有机铝化合物同样的有机铝化合物。

[0439] 其中,优选为三烷基铝、三环烷基铝,其中,特别优选为三甲基铝、三异丁基铝。

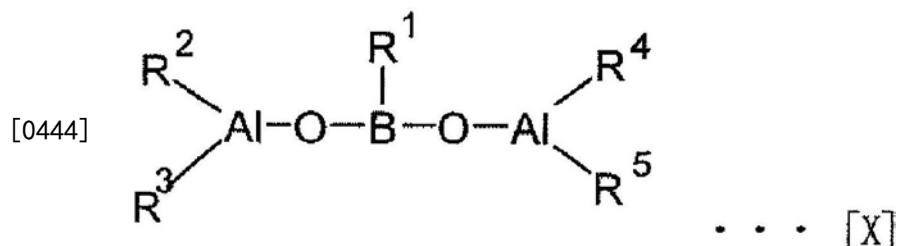
[0440] 上述那样的有机铝化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0441] 此外,关于作为本发明中使用的(b-2)有机铝氧基化合物的一个形态的苯不溶性有机铝氧基化合物,优选溶解于60℃的苯的Al成分以Al原子换算计,相对于苯100重量%通

常为10重量%以下,优选为5重量%以下,特别优选为2重量%以下,即优选相对于苯为不溶性或难溶性的有机铝氧基化合物。

[0442] 作为本发明中使用的 (b-2) 有机铝氧基化合物,还能够举出下述通式[X]所表示的包含硼的有机铝氧基化合物。

[0443] [化15]



[0445] (式[X]中, $\text{R}^1$ 表示碳原子数为1~10的烷基, $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ 彼此可以相同也可以不同,表示氢原子、卤原子、碳原子数为1~10的烷基。)

[0446] 上述通式[X]所表示的包含硼的有机铝氧基化合物能够通过使下述通式[XI]所表示的烷基硼酸与有机铝化合物在非活性气体气氛下,在非活性溶剂中以 $-80^\circ\text{C} \sim$ 室温的温度进行1分钟~24小时反应而制造。

[0447]  $\text{R}^1 - \text{B}(\text{OH})_2 \dots [XI]$

[0448] (式[XI]中, $\text{R}^1$ 表示与上述通式[X]中的 $\text{R}^1$ 相同的基团。)

[0449] 作为上述通式[XI]所表示的烷基硼酸的具体物质,可举出甲基硼酸、乙基硼酸、异丙基硼酸、正丙基硼酸、正丁基硼酸、异丁基硼酸、正己基硼酸、环己基硼酸、苯基硼酸、3,5-二氟苯基硼酸、五氟苯基硼酸、3,5-双(三氟甲基)苯基硼酸等。

[0450] 其中,优选为甲基硼酸、正丁基硼酸、异丁基硼酸、3,5-二氟苯基硼酸、五氟苯基硼酸。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0451] 作为与这样的烷基硼酸反应的有机铝化合物,具体而言,能够举出与作为属于上述(b-1a)的有机铝化合物而例示的物质同样的有机铝化合物。

[0452] 其中,优选为三烷基铝、三环烷基铝,特别优选为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。上述那样的(b-2)有机铝氧基化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。

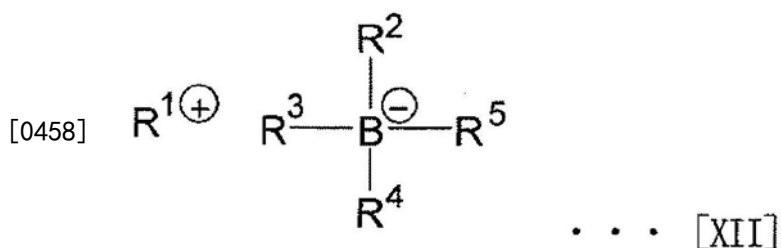
[0453] (b-3) 与过渡金属化合物(A)反应而形成离子对的化合物

[0454] 作为本发明中使用的与交联金属茂化合物(A)反应而形成离子对的化合物(b-3)(以下,称为“离子化离子性化合物”),能够举出日本特开平1-501950号公报、日本特开平1-502036号公报、日本特开平3-179005号公报、日本特开平3-179006号公报、日本特开平3-207703号公报、日本特开平3-207704号公报、USP-5321106号等中记载的路易斯酸、离子性化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物等。进一步,还能够举出杂多化合物和同多化合物。这样的离子化离子性化合物(b-3)可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0455] 具体而言,作为路易斯酸,可举出 $\text{BR}_3$ (R是可以具有氟、甲基、三氟甲基等取代基的苯基或氟)所示的化合物,可举出例如三氟硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(4-氟甲基苯基)硼、三(五氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼、三(邻甲苯基)硼、三(3,5-二甲基苯基)硼等。

[0456] 作为离子性化合物,例如,可举出下述通式[XII]所表示的化合物。

[0457] [化16]



[0459] (式[XII]中,作为 $\text{R}^{1+}$ ,可举出 $\text{H}^+$ 、碳 $\text{硼}$ 阳离子、氧 $\text{硼}$ 阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯基阳离子、具有过渡金属的二茂铁 $\text{硼}$ 阳离子等。 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ 彼此可以相同也可以不同,是有机基团,优选为芳基或取代芳基。)

[0460] 作为上述碳 $\text{硼}$ 阳离子,具体可举出三苯基碳 $\text{硼}$ 阳离子、三(甲基苯基)碳 $\text{硼}$ 阳离子、三(二甲基苯基)碳 $\text{硼}$ 阳离子等三取代碳 $\text{硼}$ 阳离子等。

[0461] 作为上述铵阳离子,具体而言,可举出三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三丙基铵阳离子、三丁基铵阳离子、三(正丁基)铵阳离子等三烷基铵阳离子;

[0462] N,N-二甲基苯胺阳离子、N,N-二乙基苯胺阳离子、N,N,2,4,6-五甲基苯胺阳离子等N,N-二烷基苯胺阳离子;

[0463] 二(异丙基)铵阳离子、二环己基铵阳离子等二烷基铵阳离子等。

[0464] 作为上述磷阳离子,具体而言,可举出三苯基磷阳离子、三(甲基苯基)磷阳离子、三(二甲基苯基)磷阳离子等三芳基磷阳离子等。

[0465] 作为 $\text{R}^{1+}$ ,优选为碳 $\text{硼}$ 阳离子、铵阳离子等,特别优选为三苯基碳 $\text{硼}$ 阳离子、N,N-二甲基苯胺阳离子、N,N-二乙基苯胺阳离子。

[0466] 此外,作为离子性化合物,也能够举出三烷基取代铵盐、N,N-二烷基苯胺盐、二烷基铵盐、三芳基磷盐等。

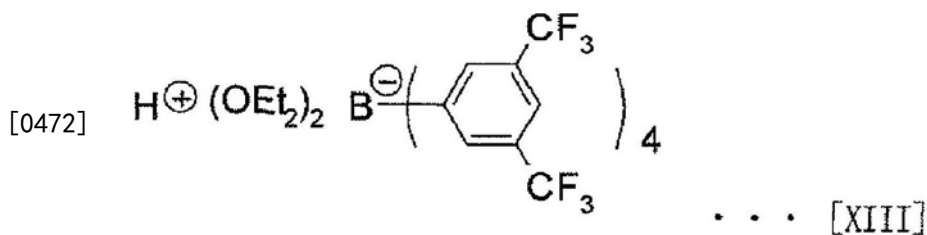
[0467] 作为三烷基取代铵盐,具体而言,可举出例如三乙基铵四(苯基)硼、三丙基铵四(苯基)硼、三(正丁基)铵四(苯基)硼、三甲基铵四(对甲苯基)硼、三甲基铵四(邻甲苯基)硼、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼、三丙基铵四(邻,对二甲基苯基)硼、三(正丁基)铵四(N,N-二甲基苯基)硼、三(正丁基)铵四(对三氟甲基苯基)硼、三(正丁基)铵四(3,5-二氟甲基苯基)硼、三(正丁基)铵四(邻甲苯基)硼等。

[0468] 作为N,N-二烷基苯胺盐,具体而言,可举出例如N,N-二甲基苯胺四(苯基)硼、N,N-二乙基苯胺四(苯基)硼、N,N,2,4,6-五甲基苯胺四(苯基)硼等。

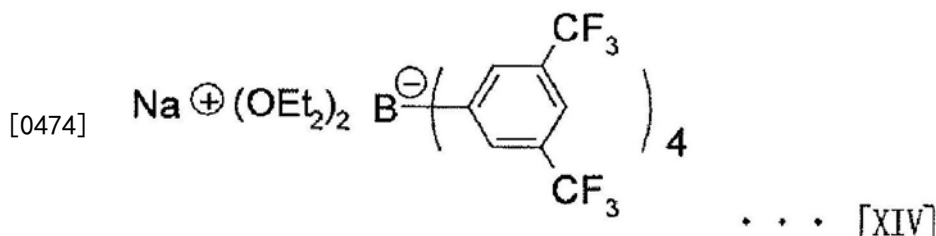
[0469] 作为二烷基铵盐,具体而言,可举出例如二(1-丙基)铵四(五氟苯基)硼、二环己基铵四(苯基)硼等。

[0470] 进一步,作为离子性化合物,还能够举出三苯基碳 $\text{硼}$ 四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、二茂铁 $\text{硼}$ 四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳 $\text{硼}$ 五苯基环戊二烯基配位化合物、N,N-二乙基苯胺五苯基环戊二烯基配位化合物、下述式[XIII]或[XIV]所表示的硼化合物等。在此,式中,Et表示乙基。

[0471] [化17]



[0473] [化18]



[0475] 作为硼烷化合物,具体而言,可举出例如:

[0476] 癸硼烷;

[0477] 双(三(正丁基)铵)壬硼酸盐、双(三(正丁基)铵)癸硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十一硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十二硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十氯癸硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十二氯十二硼酸盐等阴离子盐;

[0478] 三(正丁基)铵双(十二氢化十二硼酸盐)钴酸盐(III)、双(三(正丁基)铵)双(十二氢化十二硼酸盐)镍酸盐(III)等金属硼烷阴离子盐等。

[0479] 作为碳硼烷化合物,具体可举出例如,4-碳壬硼烷、1,3-二碳壬硼烷、6,9-二碳癸硼烷、十二氢化-1-苯基-1,3-二碳壬硼烷、十二氢化-1-甲基-1,3-二碳壬硼烷、十一氢化-1,3-二甲基-1,3-二碳壬硼烷、7,8-二碳十一硼烷、2,7-二碳十一硼烷、十一氢化-7,8-二甲基-7,8-二碳十一硼烷、十二氢化-11-甲基-2,7-二碳十一硼烷、三(正丁基)铵1-碳癸硼酸盐、三(正丁基)铵-1-碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵-1-碳十二硼酸盐、三(正丁基)铵-1-三甲基甲硅烷基-1-碳癸硼酸盐、三(正丁基)铵溴-1-碳十二硼酸盐、三(正丁基)铵-6-碳癸硼酸盐、三(正丁基)铵-7-碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵-7,8-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵-2,9-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十二氢化-8-甲基-7,9-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十一氢化-8-乙基-7,9-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十一氢化-8-丁基-7,9-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十一氢化-8-烯丙基-7,9-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十一氢化-9-三甲基甲硅烷基-7,8-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十一氢化-4,6-二溴-7-碳十一硼酸盐等阴离子盐;

[0480] 三(正丁基)铵双(九氢化-1,3-二碳壬硼酸盐)钴酸盐(III)、三(正丁基)铵双(十一氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)铁酸盐(III)、三(正丁基)铵双(十一氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)钴酸盐(III)、三(正丁基)铵双(十一氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)镍酸盐(III)、三(正丁基)铵双(十一氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)铜酸盐(III)、三(正丁基)铵双(十一氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)金酸盐(III)、三(正丁基)铵双(九氢化-7,8-二甲基-7,8-二碳十一硼酸盐)铁酸盐(III)、三(正丁基)铵双(九氢化-7,8-二甲基-7,8-二碳十一硼酸盐)铬酸盐(III)、三(正丁基)铵双(三溴八氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)钴酸盐(III)、三(三(正丁基)铵)双(十一氢化-7-碳十一硼酸盐)铬酸盐(III)、双(三(正丁基)铵)双(十一氢化-7-碳十一硼酸盐)锰酸盐(IV)、双(三(正丁基)铵)双(十一氢化-7-碳十一硼酸盐)钴酸盐(III)、双

(三(正丁基)铵)双(十一氢化-7-碳十一硼酸盐)镍酸盐(IV)等金属碳硼烷阴离子盐等。

[0481] 杂多化合物由选自硅、磷、钛、锆、砷和锡中的原子与选自钒、铌、钼和钨中的1种或2种以上原子形成。具体而言,能够使用磷钒酸、锆钒酸、砷钒酸、磷铌酸、锆铌酸、硅钼酸、磷钼酸、钛钼酸、锆钼酸、砷钼酸、锡钼酸、磷钨酸、锆钨酸、锡钨酸、磷钼钒酸、磷钨钒酸、锆钨钒酸、磷钼钨钒酸、磷钼钨钒酸、磷钼钨钒酸和这些酸的盐;与例如周期表第1族或2族金属,具体而言,锂、钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡等的盐;三苯基乙基盐等有机盐,但不限于此。

[0482] 在(b-3)离子化离子性化合物中,优选为上述离子性化合物,其中,更优选为三苯基碳硼烷四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐。

[0483] (b-3)离子化离子性化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0484] 在本发明中,作为催化剂,如果使用包含上述通式[A1]所表示的金属茂化合物(a)、三异丁基铝等有机金属化合物(b-1)、甲基铝氧烷等有机铝氧基化合物(b-2)、和三苯基碳硼烷四(五氟苯基)硼酸盐等离子化离子性化合物(b-3)的金属茂催化剂,则能够在制造乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物时表现出非常高的聚合活性。

[0485] 此外,本发明中使用的金属茂催化剂也能够在使用上述金属茂化合物(a)、和选自(b-1)有机金属化合物、(b-2)有机铝氧基化合物和(b-3)离子化离子性化合物中的至少1种化合物(b)的同时,根据需要使用载体(c)。

[0486] (c)载体

[0487] 在本发明中,根据需要使用的(c)载体(微粒状载体)是无机化合物或有机化合物,并且是颗粒状或微粒状的固体。

[0488] 其中,作为无机化合物,优选为多孔质氧化物、无机卤化物、粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物。

[0489] 作为多孔质氧化物,具体而言,能够使用SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>等或者包含它们的复合物或混合物,例如能够使用天然或合成沸石、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO等。其中,优选以SiO<sub>2</sub>和/或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为主成分的物质。这样的多孔质氧化物根据种类和制法其性状不同,本发明中优选使用的载体的粒径为10~300 $\mu$ m,优选为20~200 $\mu$ m,比表面积为50~1000m<sup>2</sup>/g,优选为100~700m<sup>2</sup>/g的范围,细孔容积优选为0.3~3.0cm<sup>3</sup>/g的范围。这样的载体根据需要可以以100~1000 $^{\circ}$ C、优选以150~700 $^{\circ}$ C烧成后使用。

[0490] 作为无机卤化物,可以使用MgCl<sub>2</sub>、MgBr<sub>2</sub>、MnCl<sub>2</sub>、MnBr<sub>2</sub>等。无机卤化物可以直接使用,也可以通过球磨机、振动磨机粉碎后使用。此外,也可以使用使无机卤化物溶解于醇等溶剂后,利用析出剂以微粒状析出的无机卤化物。

[0491] 本发明中使用的粘土通常以粘土矿物为主成分而构成。此外,本发明中使用的离子交换性层状化合物为具有由离子键等构成的面彼此以弱结合力平行堆积而成的晶体结构的化合物,所含有的离子能够交换。大部分的粘土矿物是离子交换性层状化合物。此外,作为这些粘土、粘土矿物、离子交换性层状化合物,不限于天然物质,也能够使用人工合成物。

[0492] 此外,作为粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物,能够例示粘土、粘土矿物、以及六方密堆型、铋型、CdCl<sub>2</sub>型、CdI<sub>2</sub>型等具有层状晶体结构的离子结晶性化合物等。作为这

样的粘土、粘土矿物,可举出高岭土、膨润土、木节粘土、蛙目粘土、水铝英石、硅铁石、叶蜡石、云母类、蒙脱石类、蛭石、绿泥石类、坡缕石、高岭石、珍珠石、地开石、埃洛石等,作为离子交换性层状化合物,可举出 $\alpha$ -Zr (HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O、 $\alpha$ -Zr (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\alpha$ -Zr (KPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O、 $\alpha$ -Ti (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\alpha$ -Ti (HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O、 $\alpha$ -Sn (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O、 $\gamma$ -Zr (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Ti (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Ti (NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O等多价金属的结晶性酸性盐等。

[0493] 这样的粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物优选通过压汞法测定的半径20Å以上的细孔容积为0.1cc/g以上,特别优选为0.3~5cc/g。在此,关于细孔容积,通过使用水银孔隙率计的压汞法,对细孔半径20~30000Å的范围进行测定。

[0494] 在将半径20Å以上的细孔容积小于0.1cc/g的物质用作载体的情况下,有不易得到高聚合活性的倾向。

[0495] 对于本发明中使用的粘土、粘土矿物,还优选实施化学处理。作为化学处理,去除附着在表面的杂质的表面处理、影响粘土的晶体结构的处理等均可使用。作为化学处理,具体而言,可举出酸处理、碱处理、盐类处理、有机物处理等。酸处理去掉表面的杂质,此外还通过使晶体结构中的Al、Fe、Mg等的阳离子溶出而使表面积增大。碱处理中,粘土的晶体结构被破坏,带来粘土的结构变化。此外,盐类处理、有机物处理中,形成离子复合体、分子复合体、有机衍生物等,能够改变表面积、层间距离。

[0496] 本发明中使用的离子交换性层状化合物可以是利用离子交换性,通过将层间的交换性离子交换成其他大的大体积离子,从而层间扩大了的状态的层状化合物。这样的大体积离子担负支撑层状结构的支柱的作用,通常被称为支柱(pillar)。此外,这样将其他物质导入层状化合物的层间的情况被称为插层。作为插层的客体化合物,可举出TiCl<sub>4</sub>、ZrCl<sub>4</sub>等阳离子性无机化合物;Ti (OR)<sub>4</sub>、Zr (OR)<sub>4</sub>、PO (OR)<sub>3</sub>、B (OR)<sub>3</sub>等金属醇盐(R为烃基等);[Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>]<sup>7+</sup>、[Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>14</sub>]<sup>2+</sup>、[Fe<sub>3</sub>O(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>等金属氢氧化物离子等。这些化合物可以单独或组合使用2种以上。此外,在将这些化合物插层时,也可以使将Si (OR)<sub>4</sub>、Al (OR)<sub>3</sub>、Ge (OR)<sub>4</sub>等金属醇盐(R为烃基等)等水解而得的聚合物、SiO<sub>2</sub>等胶体状无机化合物等共存。此外,作为支柱,可举出在将上述金属水氧化物离子插层在层间后通过加热脱水而生成的氧化物等。

[0497] 本发明中使用的粘土、粘土矿物、离子交换性层状化合物可以直接使用,此外也可以在球磨、筛分等处理后使用。此外,还可以在重新添加水而使其吸附或加热脱水处理后使用。进一步,可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0498] 其中,优选为粘土或粘土矿物,特别优选为蒙脱石、蛭石、锂蒙脱石、带云母和合成云母。

[0499] 作为有机化合物,能够举出粒径为10~300μm的范围的颗粒状或微粒状固体。具体而言,能够例示以乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等碳原子数为2~14的 $\alpha$ -烯烃为主成分而生成的(共)聚合物或以乙烯基环己烷、苯乙烯为主成分而生成的(共)聚合物、以及它们的改性体。

[0500] 本发明中使用的金属茂催化剂也能够在包含金属茂化合物(a),选自(b-1)有机金属化合物、(b-2)有机铝氧基化合物和(b-3)离子化离子性化合物中的至少1种化合物(b),和根据需要使用载体(c)的同时,根据需要包含后述那样的特定的有机化合物成分(d)。

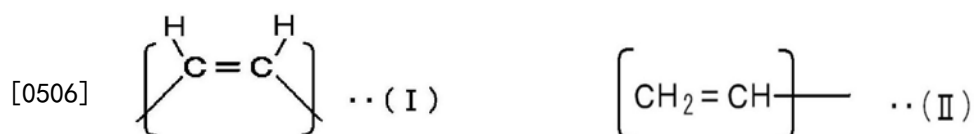
[0501] (d)有机化合物成分

[0502] 在本发明中, (d) 有机化合物成分根据需要可以为了提高聚合性能和生成聚合物的物性而使用。作为这样的有机化合物, 可举出醇类、酚性化合物、羧酸、磷化合物和磺酸盐等, 但不限于此。

[0503] 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的制造方法

[0504] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S))能够通过将包含乙烯(A)、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃(B)、分子中合计包含2个以上选自由下述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(C)、和根据需要的分子中仅包含1个选自由下述通式(I)和通式(II)所组成的组中的部分结构的非共轭多烯(D)的单体共聚而制造。

[0505] [化19]



[0507] 在使这样的单体共聚时, 构成上述聚合催化剂的各成分的使用法、添加顺序可以任意选择, 可例示如下方法。

[0508] (1) 将金属茂化合物(a)单独添加于聚合器的方法。

[0509] (2) 将金属茂化合物(a)和化合物(b)以任意顺序添加于聚合器的方法。

[0510] (3) 将载体(c)上担载有金属茂化合物(a)的催化剂成分、化合物(b)以任意的顺序添加于聚合器的方法。

[0511] (4) 将载体(c)上担载有化合物(b)的催化剂成分、金属茂化合物(a)以任意顺序添加于聚合器的方法。

[0512] (5) 将载体(c)上担载有金属茂化合物(a)和化合物(b)的催化剂成分添加于聚合器的方法。

[0513] 在上述(2)~(5)的各方法中, 化合物(A)、化合物(B)、载体(C)中的至少2个可以预先接触。

[0514] 在担载有化合物(b)的上述(4)、(5)的各方法中, 可以根据需要以任意顺序添加未担载的化合物(b)。该情况下的化合物(b)与载体(c)所担载的化合物(b)可以相同也可以不同。

[0515] 此外, 上述载体(c)上担载有金属茂化合物(a)的固体催化剂成分、载体(c)上担载有金属茂化合物(a)和化合物(b)的固体催化剂成分可以被烯烃预先聚合, 在预先聚合后的固体催化剂成分上可以进一步担载催化剂成分。

[0516] 在本发明中, 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物能够在上述那样的金属茂催化剂的存在下, 通过将单体共聚而适当地得到。

[0517] 在使用上述那样的金属茂催化剂进行烯烃的聚合时, 金属茂化合物(a)以反应容积每1升通常为 $10^{-12}$ ~ $10^{-2}$ 摩尔、优选为 $10^{-10}$ ~ $10^{-8}$ 摩尔的量使用。

[0518] 化合物(b-1)以化合物(b-1)与金属茂化合物(a)中的全部过渡金属原子(M)的摩尔比((b-1)/M)通常为0.01~50000、优选为0.05~10000的量使用。化合物(b-2)以化合物(b-2)中的铝原子与金属茂化合物(a)中的全部过渡金属(M)的摩尔比((b-2)/M)通常为10

~50000、优选为20~10000那样的量使用。化合物(b-3)以化合物(b-3)与金属茂化合物(a)中的过渡金属原子(M)的摩尔比((b-3)/M)通常为1~20、优选为1~15那样的量使用。

[0519] 在本发明中,关于制造乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的方法,溶液(溶解)聚合、悬浮聚合等液相聚合法或气相聚合法都能够实施,没有特别限制,但优选具有下述得到聚合反应液的工序。

[0520] 所谓得到聚合反应液的工序,是指将脂肪族烃用作聚合溶剂,在本发明的金属茂催化剂存在下,将包含乙烯(A)、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃(B)、非共轭多烯(C)和根据需要的非共轭多烯(D)的单体共聚,得到乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的聚合反应液的工序,所述金属茂催化剂优选为与上述通式[A1]中的Y<sup>1</sup>结合的R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>为苯基或者被烷基或卤素基团取代的苯基,R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>具有烷基取代基的包含过渡金属化合物的金属茂催化剂。

[0521] 另外,在乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物相对于聚合溶剂的浓度超过上述范围的情况下,由于聚合溶液的粘度过高,因此存在溶液未均匀地搅拌,聚合反应困难的情况。

[0522] 作为聚合溶剂,可举出例如脂肪族烃、芳香族烃等。具体而言,可举出丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、煤油等脂肪族烃,环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环族烃,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃,氯乙烯、氯苯、二氯甲烷等卤化烃,可以单独使用1种或组合使用2种以上。此外,也可以将烯烃直接用作溶剂。另外,其中,从与得到的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的分离、精制的观点考虑,优选为己烷。

[0523] 此外,根据所使用的金属茂催化剂体系的最终分子量、聚合活性,聚合温度通常为-50~+200℃,优选为0~+200℃的范围,更优选为+80~+200℃的范围,从催化剂活性、共聚性和生产性的观点考虑,优选为较高温(+80℃以上)。

[0524] 聚合压力通常为常压~10MPa表压、优选为常压~5MPa表压的条件下,聚合反应能够根据分批式、半连续式、连续式中任意方法来进行。进一步,还能够将聚合分为反应条件不同的2阶段以上来进行。在本发明中,其中优选采用将单体连续供给于反应器而进行共聚的方法。

[0525] 反应时间(通过连续法实施共聚时为平均滞留时间)根据催化剂浓度、聚合温度等条件的不同而不同,通常为0.5分钟~5小时,优选为5分钟~3小时。

[0526] 所得的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的分子量能够通过使聚合体系内存在氢或使聚合温度发生变化来进行调节。进一步,也能够根据所使用的化合物(b)的量来调节。具体而言,可举出三异丁基铝、甲基铝氧烷、二乙基锌等。在添加氢的情况下,关于氢的量,烯烃每1kg为0.001~100NL程度是适当的。

[0527] 此外,乙烯(A)与上述 $\alpha$ -烯烃(B)的添加摩尔比(乙烯(A)/ $\alpha$ -烯烃(B))优选为40/60~99.9/0.1,更优选为50/50~90/10,进一步优选为55/45~85/15,最优选为55/45~78/22。

[0528] 非共轭多烯(C)的添加量相对于乙烯(A)、 $\alpha$ -烯烃(B)和非共轭多烯(C)的合计(全部单体添加量)100重量%,通常为0.07~10重量%,优选为0.1重量%~8.0重量%,更优选为0.5重量%~5.0重量%。

[0529] <热塑性树脂组合物>

[0530] 本发明的热塑性树脂组合物是包含上述本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的树脂组合物。

[0531] 本发明的热塑性树脂组合物可以适当含有能够与树脂组合物配合的各种添加剂、填充剂和本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物。

[0532] 本发明的热塑性树脂组合物进行交联后能够适当地用于各种用途,热塑性树脂组合物中优选含有交联剂。作为交联剂,能够没有特别限制地使用公知的交联剂,其中优选为有机过氧化物。

[0533] 本发明的热塑性树脂组合物在含有有机过氧化物的情况下,有机过氧化物的含量(摩尔)优选满足下述式(7)。

[0534] 有机过氧化物的含量(摩尔)  $\times$  有机过氧化物1分子中的氧-氧键数

[0535]  $\leq$  (C) 的重量分率 / (C) 的分子量  $\times 100$ ...式(7)

[0536] (式(7)中,(C)的重量分率表示乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物中来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率(重量%), (C)的分子量表示非共轭多烯(C)的分子量。)

[0537] 本发明的热塑性树脂组合物优选为后述的橡胶组合物。

[0538] <橡胶组合物>

[0539] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物表现出良好的橡胶性状,适合用作橡胶组合物的原料。

[0540] 本发明的橡胶组合物除了含有本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物以外,可以适当含有软化剂、填充剂、其他树脂成分、交联剂等。

[0541] 软化剂

[0542] 作为软化剂,没有特别限制,通常可以使用矿物油、合成油。

[0543] 作为矿物油,可举出石蜡系油、萘系油、芳香系油等。此外,作为合成油,可举出丁烯系低聚物、乙烯- $\alpha$ -烯烃共低聚物等。

[0544] 予以说明的是,乙烯- $\alpha$ -烯烃共低聚物是指通过将乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚而得的、由GPC测定的标准聚苯乙烯换算的数均分子量小于10,000的聚合物。作为乙烯- $\alpha$ -烯烃共低聚物,优选为乙烯-碳原子数3~8的 $\alpha$ -烯烃共低聚物,更优选为液状乙烯-丙烯橡胶(EPR),特别优选为用GPC测定的标准聚苯乙烯换算的数均分子量为2,500~5,000的液状乙烯-丙烯橡胶(EPR)。

[0545] 另外,软化剂可以单独使用一种,也可以使用二种以上。

[0546] 本发明的橡胶组合物中的软化剂的含量相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,软化剂为0.1~300重量份,优选为1~250重量份,更优选为5~200重量份。在上述范围内时,橡胶组合物的挤出成型性、加压成型性、注射成型性等、辊加工性等成型加工性优异,因此优选。

[0547] 填充剂

[0548] 本发明的橡胶组合物中优选包含填充剂。

[0549] 作为填充剂,没有特别限制,但由于无机填充剂使橡胶组合物的抗拉强度、撕裂强度、耐磨耗性等机械强度提高,因此优选。

[0550] 作为无机填充剂,通常可使用例如炭黑、粘土、重质碳酸钙、轻质碳酸钙、滑石等。作为无机填充剂,优选为炭黑、重质碳酸钙。

[0551] 予以说明的是,填充剂可以单独使用一种,也可以使用二种以上。

[0552] 本发明的橡胶组合物中的填充剂的含量相对于本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多

烯共聚物100重量份,填充剂为1~300重量份,优选为5~250重量份,更优选为10~200重量份。在上述范围内时,橡胶组合物的混炼性、加工性优异,橡胶成型体的机械性质、压缩永久应变优异,因此优选。

#### [0553] 其他树脂成分

[0554] 本发明的橡胶组合物根据需要可以含有上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物以外的树脂成分。作为这样的其他树脂成分,没有特别限制,但优选为聚烯烃树脂。

[0555] 如果本发明的橡胶组合物含有聚烯烃树脂,则能够调整制品硬度,并且能够降低加工温度下的复合物粘度,因此能够使加工性进一步提高。此外,由于能够作为热塑性弹性体操作,操作性、混炼方法的范围广,因此优选。

[0556] 作为聚烯烃树脂,通常适合使用由GPC测定的标准聚苯乙烯换算的数均分子量为10,000以上的聚烯烃树脂。

[0557] 作为聚烯烃树脂,可举出 $\alpha$ -烯烃均聚物、 $\alpha$ -烯烃共聚物。作为 $\alpha$ -烯烃均聚物,可举出聚乙烯、聚丙烯等,作为 $\alpha$ -烯烃共聚物,可举出乙烯-碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃共聚物、乙烯-碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(但与本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物不同)。作为乙烯-碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃共聚物,可举出乙烯-丙烯橡胶(EPR)、丙烯-乙烯橡胶(PER)、乙烯-丁烯橡胶(EBR)、乙烯-辛烯橡胶(EOR)等。

[0558] 此外,作为乙烯-碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(但与本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物不同),可举出乙烯-丙烯三元共聚物(EPT)、乙烯-丁烯三元共聚物(EBT)等。

[0559] 作为聚烯烃树脂,其中,优选为聚乙烯、乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物、聚丙烯。

[0560] 予以说明的是,聚烯烃树脂可以单独使用一种,也可以使用二种以上。

[0561] 关于在本发明的橡胶组合物含有聚烯烃树脂的情况下的聚烯烃树脂的含量,相对于上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,聚烯烃树脂为1~100重量份,优选为5~80重量份,更优选为10~50重量份。在上述范围内时,能够调整由橡胶组合物形成的成型体的硬度,并且能够降低加工温度下的复合物粘度,因此能够使加工性进一步提高。此外,由于能够作为热塑性弹性体操作,操作性、混炼方法的范围广,因此优选。

#### [0562] 交联剂

[0563] 本发明的橡胶组合物可以含有交联剂。通过使用含有交联剂的橡胶组合物,则能够将橡胶组合物进行交联,得到交联体。

[0564] 作为交联剂,可举出硫系化合物、有机过氧化物、酚醛树脂、硅氢系化合物、氨基树脂、醌或其衍生物、胺系化合物、偶氮系化合物、环氧系化合物、异氰酸酯等在将橡胶进行交联时一般所使用的交联剂。这些交联剂中,优选为硫系化合物、有机过氧化物、酚醛树脂。本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物在使用有机过氧化物的交联时可以实现特别优异的交联特性,因此本发明的橡胶组合物特别优选含有有机过氧化物作为交联剂。

[0565] 在交联剂为有机过氧化物的情况下,作为其具体例,可举出二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、2,5-二-(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己炔-3,1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧)戊酸酯、过氧化苯甲酰、对氯过氧化苯甲酰、2,4-二氯过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯甲酸酯、叔丁基过氧化

异丙基碳酸酯、二乙酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物等。

[0566] 其中,在反应性、气味性、焦烧稳定性方面考虑,优选为2,5-二-(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧化)己炔-3、1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸酯等1分子内具有2个过氧键(-O-O-)的2官能性有机过氧化物,其中,最优选为2,5-二-(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧化)己烷。

[0567] 在交联剂为有机过氧化物的情况下,该有机过氧化物的配合量相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份为0.1~20重量份,优选为0.2~15重量份,进一步优选为0.5~10重量份。如果有有机过氧化物的配合量为上述范围内,则得到的橡胶成型体在表面没有起霜,橡胶成型体表现出优异的交联特性,因此是合适的。

[0568] 在使用有机过氧化物作为交联剂的情况下,本发明的橡胶组合物优选含有下述交联助剂。

[0569] 在使用有机过氧化物作为交联剂的情况下,作为橡胶组合物优选含有的交联助剂,例如,可举出硫、对醌二肟等醌二肟系交联助剂;乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等丙烯酸系交联助剂;二烯丙基邻苯二甲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯等烯丙基系交联助剂;其他马来酰亚胺系交联助剂;二乙烯基苯等。交联助剂的配合量相对于有机过氧化物1摩尔,通常为0.5~10摩尔,优选为0.5~7摩尔,更优选为1~5摩尔。此外,还期望交联助剂的配合量相对于有机过氧化物1摩尔为0.5~2摩尔,优选为0.5~1.5摩尔,进一步优选为大体等摩尔的量。

[0570] 在本发明的橡胶组合物中,关于有机过氧化物的配合量,上述本发明的热塑性树脂组合物所含的量,即有机过氧化物的含量(摩尔)优选为满足下述式(7)的量。

[0571] 有机过氧化物的含量(摩尔)  $\times$  有机过氧化物1分子中的氧-氧键数

[0572]  $\leq$  (C) 的重量分率 / (C) 的分子量  $\times 100 \cdots$  式(7)

[0573] (式(7)中,(C)的重量分率表示乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物中的来源于非共轭多烯(C)的结构单元的重量分率(重量%), (C)的分子量表示非共轭多烯(C)的分子量。)

[0574] 予以说明的是,交联剂可以单独使用一种,也可以使用二种以上。

[0575] 在交联剂为硫系化合物的情况下,作为其具体例,可举出硫、一氯化硫、二氯化硫、二硫代吗啉、烷基苯酚二硫化物、二硫化四甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸硒等。

[0576] 在交联剂为硫系化合物的情况下,该硫系化合物的配合量相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份通常为0.3~10重量份,优选为0.5~7.0重量份,进一步优选为0.7~5.0重量份。如果硫系化合物的配合量为上述范围内,则得到的橡胶成型体在表面没有起霜,橡胶组合物表现出优异的交联特性,因此是合适的。

[0577] 在使用硫系化合物作为交联剂的情况下,本发明的橡胶组合物优选含有下述交联助剂。

[0578] 在使用硫系化合物作为交联剂的情况下,作为橡胶组合物优选含有的交联助剂,例如,可举出氧化锌、水锌矿等。交联助剂的配合量相对于乙烯-烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,通常为1~20重量份。

[0579] 在使用硫系化合物作为交联剂的情况下,期望并用硫和硫化促进剂。

[0580] 作为硫化促进剂的具体例,可举出N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)(例如,“NOCCELER NS”(商品名;大内新兴(株)公司制)等)、N-氧基二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N'-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、2-巯基苯并噻唑(例如,“SANCELER M”(商品名;三新化学工业株式会社制)等)、2-(4-吗啉基二硫代)苯并噻唑(例如,“NOCCELER MDB-P”(商品名;三新化学工业株式会社制)等)、2-(2,4-二硝基苯基)巯基苯并噻唑、2-(2,6-二乙基-4-吗啉基硫代)苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑等噻唑系;二苯基胍、三苯基胍、二邻甲苯基胍等胍系;乙醛-苯胺缩合物、丁醛-苯胺缩合物、醛胺系;2-巯基咪唑啉等咪唑啉系;二乙基硫脲、二丁基硫脲等硫脲系;一硫化四甲基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)(例如,“NOCCELER TT”(商品名;大内新兴(株)公司制)等)等秋兰姆系;二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌(ZnBDC)(例如,“SANCELER Bz”(商品名;三新化学工业公司制)等)、二乙基二硫代氨基甲酸铈等二硫代酸盐系;亚乙基硫脲、N,N'-二乙基硫脲、N,N'-二丁基硫脲等硫脲系;二丁基黄原酸锌等黄原酸盐系;其它水锌矿(例如,“META-Z102”(商品名;井上石灰工业株式会社制)等氧化锌)等。

[0581] 这些硫化促进剂的配合量相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,通常为0.1~20重量份,优选为0.2~15重量份,进一步优选为0.5~10重量份。如果硫化促进剂的配合量为上述范围内,则得到的橡胶成型体在表面没有起霜,表现出优异的交联特性,因此是合适的。

[0582] 硫化助剂可以根据其用途适当选择,可以单独使用,也可以混合使用2种以上。作为硫化助剂的具体例,可举出氧化镁、水锌矿(例如,“META-Z102”(商品名;井上石灰工业株式会社制)等氧化锌)等。

[0583] 其配合量通常相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份通常为1~20重量份。

#### [0584] 发泡剂

[0585] 本发明的橡胶组合物可以含有发泡剂。另外,在本发明的橡胶组合物含有发泡剂的情况下,通常也含有上述交联剂。通过使用含有交联剂和发泡剂的橡胶组合物,从而能够通过将橡胶组合物交联和发泡,得到发泡体。

[0586] 作为发泡剂,可举出碳酸氢钠、碳酸钠等无机系发泡剂;N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺、N,N'-二亚硝基邻苯二甲酰胺等亚硝基化合物;偶氮二甲酰胺(ADCA)、偶氮二异丁腈等偶氮化合物;苯磺酰肼、p,p'-氧基双(苯磺酰肼)(OBSH)等酰肼化合物;叠氮化钙、4,4'-二苯基二磺酰叠氮化物等叠氮基化合物等有机发泡剂。作为发泡剂,优选为ADCA、OBSH。发泡剂可以单独使用一种,也可以使用二种以上。

[0587] 在本发明的橡胶组合物含有发泡剂的情况下,发泡剂的配合量相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,通常为0.2~30重量份,优选为0.5~25重量份,更优选为0.5~20重量份。

#### [0588] 发泡助剂

[0589] 在本发明的橡胶组合物含有发泡剂的情况下,根据需要可以进一步含有发泡助剂。发泡助剂起到降低发泡剂的分解温度、促进分解、气泡均匀化等作用。

[0590] 作为这样的发泡助剂,例如,可举出水杨酸、邻苯二甲酸、硬脂酸、草酸、柠檬酸等有机酸、其盐,尿素或其衍生物等。

[0591] 在本发明的橡胶组合物含有发泡助剂的情况下,发泡助剂的配合量相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,通常为0.2~30重量份,优选为0.5~25重量份,更优选为0.5~20重量份。

[0592] 加工助剂

[0593] 本发明的橡胶组合物可以含有加工助剂。作为加工助剂,能够广泛使用一般作为加工助剂与橡胶配合的物质。具体而言,可举出蓖麻油酸、硬脂酸、棕榈酸、月桂酸、硬脂酸钡、硬脂酸锌、硬脂酸钙或酯类等。其中,优选为硬脂酸。

[0594] 在本发明的橡胶组合物含有加工助剂的情况下,加工助剂的配合量相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,通常为0.1~10重量份,优选为0.5~8重量份,更优选为1~6重量份。如果为上述范围内,则得到的橡胶组合物的表面不起霜,进一步在将橡胶组合物交联时,不阻碍交联,因此优选。此外,含有加工助剂的橡胶组合物的挤出成型性、加压成型性、注射成型性等成型性和辊加工性优异,因此优选。

[0595] 表面活性剂

[0596] 本发明的橡胶组合物可以含有表面活性剂。作为表面活性剂,可举出二正丁基胺、二环己基胺、单乙醇胺、三乙醇胺、“ACTING B”(吉富制药株式会社制)、“ACTING SL”(吉富制药株式会社制)等胺类;聚乙二醇、二乙二醇、卵磷脂、偏苯三酸三烯丙酯、脂肪族和芳香族羧酸的锌化合物(例如“Struktol activator 73”、“Struktol IB 531”、“Struktol FA541”,Schill&Seilacher公司制)、“ZEONET ZP”(日本ZEON株式会社制)、十八烷基三甲基溴化铵、合成水滑石、特殊季铵化合物(例如“ARQUAD 2HF”(LION AKZO株式会社制)等。

[0597] 在本发明的橡胶组合物含有表面活性剂的情况下,表面活性剂的配合量相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,通常为0.2~10重量份,优选为0.3~5重量份,进一步优选为0.5~4重量份。表面活性剂可以根据其用途适当选择,可以单独使用,也可以混合使用2种以上。

[0598] 防老化剂

[0599] 本发明的橡胶组合物可以含有防老化剂。如果本发明的橡胶组合物含有防老化剂,则能够使由该组合物得到的制品寿命变长。作为防老化剂,可以使用以往公知的防老化剂,例如胺系防老化剂、酚系防老化剂、硫系防老化剂等。

[0600] 作为防老化剂,具体而言,可举出苯基丁基胺、N,N-二-2-萘基-对亚苯基二胺等芳香族仲胺系防老化剂、二丁基羟基甲苯、四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯]甲烷等酚系防老化剂;双[2-甲基-4-(3-正烷基硫代丙酰氧基)-5-叔丁基苯基]硫醚等硫醚系防老化剂;二丁基二硫代氨基甲酸镍等二硫代氨基甲酸盐系防老化剂;2-巯基苯甲酰咪唑、2-巯基苯并咪唑的锌盐、二月桂醇硫代二丙酸酯、二硬脂醇硫代二丙酸酯等硫系防老化剂等。

[0601] 在本发明的橡胶组合物含有防老化剂的情况下,防老化剂的配合量相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,通常为0.01~10重量份,优选为0.02~7重量份,进一步优选为0.03~5重量份。如果为上述范围内,则由本发明的橡胶组合物得到的成型体的耐热老化性优异,因此优选。

[0602] 类凝胶防止剂(Pseud anti-gelation agent)

[0603] 本发明的橡胶组合物可以含有类凝胶防止剂。作为类凝胶防止剂,例如,可举出

“NHM-007”（三井化学公司制）。

[0604] 在本发明的橡胶组合物含有类凝胶防止剂的情况下，类凝胶防止剂的配合量相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份，通常为0.1~15重量份，优选为0.5~12重量份，进一步优选为1.0~10重量份。

[0605] 其他添加剂

[0606] 本发明的橡胶组合物中进一步可以包含其他添加剂。作为其他添加剂，可举出耐热稳定剂、耐候稳定剂、防静电剂、着色剂、润滑剂和增稠剂等。

[0607] <橡胶组合物的调制方法>

[0608] 本发明的橡胶组合物是含有上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物的橡胶组合物，优选含有软化剂、填充剂、交联剂等成分。例如，可举出相对于上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份，含有软化剂0.1~300重量份、填充剂1~300重量份的橡胶组合物，但其调制方法没有特别限制。

[0609] 作为橡胶组合物的调制方法，例如，可举出将橡胶组合物所含的各成分使用例如混合机、捏和机、辊等以往公知的混炼机、以及双螺杆挤出机那样的连续混炼机等进行混合的方法；调制溶解或分散有橡胶组合物所含的各成分的溶液，并将溶剂去除的方法等。

[0610] 成型、硫化时，可以使用金属模具，此外也可以不使用金属模具。在不使用金属模具的情况下，橡胶组合物通常被连续成型、硫化。

[0611] <交联橡胶成型体>

[0612] 本发明的交联橡胶成型体可通过将含有上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物和交联剂、并且根据需要含有软化剂、填充剂等添加剂的橡胶组合物交联而得到。予以说明的是，交联时，可以使用金属模具，也可以不使用。在不使用金属模具的情况下，橡胶组合物通常被连续成型、交联。

[0613] 作为使橡胶组合物交联的方法，可以例示下述方法：(a) 通过通常的挤出成型、加压成型、注射成型等成型法、辊加工，将含有交联剂的橡胶组合物预成型为所期望的形状，在成型的同时进行加热或将成型物导入交联槽内进行加热的方法；(b) 通过与(a)方法同样的方法将含有交联剂的橡胶组合物进行预成型，然后照射电子射线的方法。

[0614] 予以说明的是，对于(a)方法，通过加热来引起橡胶组合物中的交联剂所导致的交联反应，从而得到交联体。此外，对于(b)方法，通过电子射线来引起交联反应，从而得到交联体。在(b)方法中，通常对实施了预成型的橡胶组合物以橡胶组合物的吸收射线量通常为0.5~36Mrad、优选为0.5~20Mrad、进一步优选为1~10Mrad的方式照射具有0.1~10MeV能量的电子射线。

[0615] <发泡体>

[0616] 本发明的发泡体可以通过将含有上述乙烯-碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物、根据需要的软化剂、填充剂、交联剂等添加剂、和发泡剂的橡胶组合物交联和发泡来得到。

[0617] 上述橡胶组合物包含发泡剂，因此通过将橡胶组合物进行加热，在进行由交联剂引起的交联反应的同时，发泡剂分解而产生二氧化碳、氮气。因此，能够得到具有气泡结构的发泡体。

[0618] <用途>

[0619] 本发明的橡胶组合物的低温特性、机械特性、挤出成型性、加压成型性、注射成型性等成型性和辊加工性非常优异,从而由本发明的橡胶组合物能够适当地得到低温特性(低温下的柔软性、橡胶弹性等)、机械特性等优异的成型体。

[0620] 此外,本发明的橡胶组合物通过使用上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,从而能够制造成型性和交联特性优异、耐热稳定性优异的交联体,因此由本发明的橡胶组合物得到的交联体还能够适当地用于设想在高温下长期使用的用途。

[0621] 本发明的橡胶组合物、由该组合物得到的成型体,例如交联体、发泡体等能够用于各种用途。具体而言,可以适当地用于轮胎用橡胶、O型圈、工业用辊、包装(packaging)(例如,冷凝器包装)、垫圈、传送带(例如,绝热传送带、复印机传送带、输送带)、汽车用软管等软管类(例如,涡轮增压器软管、输水软管、制动液储罐软管、散热器软管、空气软管)、防振橡胶、防振材或减振材(例如,发动机架、电动机架)、消声器吊胶、海绵(例如,密封条海绵、绝热海绵、防护海绵、微发泡海绵)、电缆(点火电缆、包胶电缆、高压电缆)、电线被覆材(高压电线被覆材、低压电线被覆材、船舶用电缆被覆材)、窗导槽密封条(glass run channel)、彩色表皮材、送纸辊、屋顶板等。其中,可以适当地用于汽车用内外装部件、要求耐热性的用途,适合于用作汽车内装部件的制动液储罐软管、散热器软管等软管用途。

[0622] 在本发明中,在满足上述条件的范围内,可以根据其用途来选择使用具有合适特性的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物。例如,在消声器吊胶用途中,可以适当地使用较高分子量的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,具体而言,可以优选使用重均分子量(Mw)为200,000~600,000的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物。

#### [0623] 交联成型体

[0624] 本发明的交联成型体可以通过将以(S)/(T)=5/95~50/50的质量比包含上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)的橡胶组合物(X)交联而得到。此外,本发明的交联成型体的制造方法具有将该橡胶组合物(X)交联的工序。

#### [0625] 橡胶组合物(X)

[0626] 本发明的橡胶组合物(X)可以仅由乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)构成,此外,除了乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)以外,也可以根据用途在不损害本发明的目的的范围内包含其他任意成分。

[0627] <乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)>

[0628] 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)的特性、优选的制造方法如上所述。

[0629] <橡胶成分(T)>

[0630] 作为本发明的橡胶成分(T),可以没有限制地使用主链具有双键的公知的二烯系橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶,它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为二烯系橡胶,优选使用以共轭二烯化合物为主单体的聚合物或共聚物橡胶。在本发明中,二烯系橡胶也包含天然橡胶(NR)、氢化橡胶。作为橡胶成分(T),通常可以采用未交联的物质,期望碘值为100以上,优选为200以上,进一步优选为250以上。

[0631] 作为这样的橡胶成分(T),可举出天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、氯丁二烯橡胶(CR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶等二烯系橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶。

[0632] 丁基橡胶和卤化丁基橡胶一般分类在非二烯系橡胶中,但与二烯系橡胶同样地,

主链具有不饱和碳键,因此如果与乙烯-丙烯橡胶等其他非二烯系橡胶比较,则存在耐候性差这样的与二烯系橡胶同样的问题。在本发明中,即使在使用丁基橡胶、卤化丁基橡胶作为橡胶成分(T)的情况下,也与二烯系橡胶的情况同样地能够改良耐候性。

[0633] 在本发明中,作为橡胶成分(T),优选为二烯系橡胶,其中,更优选为天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR),特别优选为苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。这些橡胶成分(T)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0634] 作为天然橡胶(NR),可以使用由绿皮书(天然橡胶各种等级品的国际品质包装基准)标准化的天然橡胶。作为异戊二烯橡胶(IR),优选使用比重为0.91~0.94、门尼粘度( $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ , JIS K6300)为30~120的物质。

[0635] 作为苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR),优选使用比重为0.91~0.98、门尼粘度( $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ , JIS K6300)为20~120的物质。作为丁二烯橡胶(BR),优选使用比重为0.90~0.95、门尼粘度( $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ , JIS K6300)为20~120的物质。

[0636] 本发明的橡胶组合物(X)是含有上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)作为必须成分的物质,以乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)与橡胶成分(T)的质量比[(S)/(T)]满足5/95~50/50、优选满足15/85~45/55、更优选满足20/80~40/60的量含有这些物质。

[0637] <任意成分>

[0638] 橡胶组合物(X)可以仅由乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)构成,此外,除了乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)以外,也可以根据用途在不损害本发明的目的的范围内包含作为任意成分的其他成分。

[0639] 作为任意成分,可举出乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)以外的树脂成分、软化剂、填充剂、交联剂、发泡剂、抗氧化剂(稳定剂)、耐候剂、增塑剂、着色剂、与以往公知的橡胶组合物配合的各种添加剂等。关于这些成分,可以根据本发明的交联成型体的用途和要求性状等,适当选择其种类和含量,从而作为橡胶组合物(X)中的成分而配合。

[0640] • 软化剂

[0641] 作为软化剂,可以广泛使用以往与橡胶配合的软化剂。

[0642] 具体而言,可举出:

[0643] 石蜡系加工油、萘系加工油、芳香系加工油等石油系软化剂;

[0644] 合成油系软化材;

[0645] 乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共低聚物;

[0646] 石蜡;

[0647] 液体石蜡;

[0648] 白油(White oil);

[0649] 矿脂;

[0650] 煤焦油、煤焦油沥青等煤焦油系软化剂;

[0651] 蓖麻油、棉籽油、亚麻籽油、菜籽油、椰油、棕榈油、大豆油、花生油、木蜡、松香、松树油、松油精、松焦油、妥尔油等植物油系软化剂;

[0652] 黑油胶、白油胶、糖代用品等替代品(油胶);

[0653] 蜂蜡、巴西棕榈蜡、羊毛脂等蜡类；

[0654] 蓖麻油酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、硬脂酸钡、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌、月桂酸锌等脂肪酸和脂肪酸盐；

[0655] 邻苯二甲酸二辛酯、己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯等酯系增塑剂；

[0656] 香豆酮-茛树脂；

[0657] 苯酚-甲醛树脂；

[0658] 萘烯-酚醛树脂；

[0659] 多萘烯树脂；

[0660] 合成多萘烯树脂、芳香族系烃树脂、脂肪族系烃树脂、脂肪族系环状烃树脂、脂肪族-脂环族系石油树脂、脂肪族-芳香族系石油树脂、氢化改性脂环族系烃树脂、氢化烃树脂、液体聚丁烯、液体聚丁二烯、无规立构聚丙烯等石油系烃树脂等。

[0661] 其中,优选为石油系软化剂、苯酚-甲醛树脂、石油系烃树脂,进一步优选为石油系软化剂、石油系烃树脂,特别优选为石油系软化剂。

[0662] 石油系软化剂中,优选为石油系加工油,其中,进一步优选为石蜡系加工油、萘系加工油、芳香系加工油等,特别优选为石蜡系加工油。此外,石油系烃树脂中,优选为脂肪族系环状烃树脂。

[0663] 这些软化剂中,特别优选为石蜡系加工油。

[0664] 这些软化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0665] • 交联剂

[0666] 本发明的橡胶组合物(X)是能够交联的组合物,通过将其交联,则能够制造本发明的交联成型体。关于交联,可以使用交联剂通过加热等来进行,此外,也可以通过照射电子射线、X射线、 $\gamma$ 射线、 $\alpha$ 射线和 $\beta$ 射线等放射线而进行交联的放射线交联来进行。放射线交联中,优选为电子射线交联。

[0667] 本发明的交联成型体优选通过放射线交联、特别是电子射线交联来进行交联从而制造,在该情况下,橡胶组合物(X)也可以不含有交联剂。

[0668] 此外,在将橡胶组合物(X)通过加热来进行交联的情况下,橡胶组合物(X)优选含有交联剂。

[0669] 作为交联剂,可以使用硫、硫系化合物和有机过氧化物等。

[0670] 硫的形态没有特别限制,例如,可以是粉末硫、沉淀硫、胶体硫、表面处理硫、不溶性硫等。作为上述硫系化合物,可举出一氯化硫(sulfur chloride)、二氯化硫、高分子多硫化物、二硫代吗啉、烷基苯酚二硫化物、二硫化四甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸硒等。

[0671] 作为有机过氧化物,可举出:

[0672] 二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、二叔丁基过氧化-3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基枯基过氧化物、二叔戊基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷-3,2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)-己烷、 $\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过氧化间异丙基)苯、叔丁基过氧化氢等烷基过氧化物类;

[0673] 过氧化乙酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化邻苯二甲酸二叔丁酯等过氧化酯类;

[0674] 过氧化二环己酮等过氧化酮类等。它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0675] 其中,优选1分钟半衰期温度为130~200℃的有机过氧化物,优选例如二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、二叔丁基过氧化-3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基枯基过氧化物、二叔戊基过氧化物和叔丁基过氧化氢等。

[0676] 上述那样的各种交联剂中,从能够得到优异特性的橡胶组合物的方面考虑,优选为硫或硫系化合物,特别优选为硫。

[0677] 在交联剂为硫或硫系化合物的情况下,交联剂相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)的合计100质量份,可以以0.1~10质量份的量、优选以0.5~5质量份的量使用。此外,在交联剂为有机过氧化物的情况下,交联剂相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)的合计100质量份,可以以0.05~15质量份的量、优选以0.15~5质量份的量使用。

[0678] 在使用硫或硫化合物作为交联剂的情况下,优选并用交联(硫化)促进剂。作为交联促进剂,可举出:

[0679] N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)、N-氧基二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺等次磺酰胺系化合物;

[0680] 2-巯基苯并噻唑(MBT)、2-(2,4-二硝基苯基)巯基苯并噻唑、2-(2,6-二乙基-4-吗啉基硫代)苯并噻唑、2-(4'-吗啉基二硫代)苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑等噻唑系化合物;

[0681] 二苯基胍、三苯基胍、二邻腈胍(diorthonitrylguanidine)、邻腈双胍(orthonitrile biguanide)、邻苯二甲酸二苯基胍等胍化合物;

[0682] 乙醛-苯胺反应物、丁醛-苯胺缩合物、六亚甲基四胺、乙醛合氨等醛胺或醛-氨基化合物;

[0683] 2-巯基咪唑啉等咪唑啉系化合物;

[0684] 均二苯硫脲、二乙基硫脲、二丁基硫脲、三甲基硫脲、二邻甲苯基硫脲等硫脲系化合物;

[0685] 一硫化四甲基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、四硫化五亚甲基秋兰姆、四硫化二五亚甲基秋兰姆(DPTT)等秋兰姆系化合物;

[0686] 二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二正丁基二硫代氨基甲酸锌、乙基苯基二硫代氨基甲酸锌、丁基苯基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸硒、二甲基二硫代氨基甲酸碲等二硫代氨基甲酸盐系化合物;

[0687] 二丁基黄原酸锌等黄原酸盐系化合物;

[0688] 水锌矿等。

[0689] 交联促进剂相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)的合计100质量份,可以以0.1~20质量份的量、优选以0.2~10质量份的量使用。

[0690] 在使用有机过氧化物作为交联剂的情况下,优选以相对于有机过氧化物1摩尔为0.5~2摩尔的量、优选以大体等摩尔的量并用交联助剂。作为交联助剂,除了硫;对醌二脞等醌二脞系化合物以外,还可举出:多官能性单体,例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯系化合物;二烯丙基邻苯二甲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯等烯丙基系化合物;间亚苯基双马来酰亚胺等马来酰亚胺系化合物;二乙烯基苯等。

[0691] • 填充剂

[0692] 本发明的橡胶组合物(X)根据用途和要求性状可以含有填充剂(增强剂)。

[0693] 作为填充剂,可举出SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等炭黑;将这些炭黑用硅烷偶联剂等进行了表面处理的表面处理炭黑;二氧化硅、活化碳酸钙、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、微粉滑石、滑石、微粉硅酸、粘土等无机填充剂等。

[0694] 填充剂的配合量相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)的合计100质量份,可以设为300质量份以下,优选设为10~300质量份,进一步优选设为10~200质量份程度。

[0695] 此外,如果橡胶组合物(X)含有这样的量的填充剂,则能够得到抗拉强度、撕裂强度和耐磨耗性等机械性质提高了的交联成型体,能够不损害交联成型体的其他物性而将其硬度提高,进一步能够将交联成型体的制造成本降低。

[0696] • 发泡剂

[0697] 本发明的橡胶组合物(X)在目标交联成型体为发泡成型体的情况下,可以含有发泡剂、发泡助剂等。作为发泡剂,可以广泛使用一般将橡胶进行发泡成型时所使用的发泡剂。

[0698] 作为这样的发泡剂,可举出:

[0699] 碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢铵、碳酸铵、亚硝酸铵等无机发泡剂;

[0700] N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二甲酰胺、N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺等亚硝基化合物;

[0701] 偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈、偶氮环己基腈、偶氮二氨基苯、偶氮二甲酸钡等偶氮化合物;

[0702] 苯磺酰肼、甲苯磺酰肼、p,p'-氧基双(苯磺酰肼)、二苯基砷-3,3'-二磺酰肼等磺酰肼化合物;

[0703] 叠氮化钙、4,4'-二苯基二磺酰叠氮化物、对甲苯磺酰叠氮化物等叠氮化合物等。其中,优选为亚硝基化合物、偶氮化合物、叠氮化合物。

[0704] 发泡剂相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)的合计100质量份,可以以0.5~30质量份、优选以1~20质量份程度的量使用。由以这样的量含有发泡剂的橡胶组合物(X)能够制造作为表观比重为0.03~0.8g/cm<sup>3</sup>的发泡体的交联成型体。

[0705] 此外,还可以与发泡剂一同使用发泡助剂,如果并用发泡助剂,则具有降低发泡剂的分解温度、促进分解、气泡均匀化等效果。作为这样的发泡助剂,可举出水杨酸、邻苯二甲酸、硬脂酸、草酸等有机酸、尿素或其衍生物等。

[0706] 发泡助剂相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)的合计100质量份,可以以0.01~10质量份的量、优选以0.1~5质量份的量使用。

[0707] • 抗氧化剂

[0708] 本发明的橡胶组合物(X)从能够延长材料寿命的方面考虑,还优选含有抗氧化剂。作为这样的抗氧化剂,可举出:

[0709] 苯基萘胺、4,4'-( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)二苯胺、N,N'-二-2-萘基-对亚苯基二胺等芳香族仲胺系稳定剂;

[0710] 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸

酯]甲烷等酚系稳定剂;

[0711] 双[2-甲基-4-(3-正烷基硫代丙酰氧基)-5-叔丁基苯基]硫醚等硫醚系稳定剂;2-巯基苯并咪唑等苯并咪唑系稳定剂;

[0712] 二丁基二硫代氨基甲酸镍等二硫代氨基甲酸盐系稳定剂;

[0713] 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉的聚合物等喹啉系稳定剂等。它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0714] 抗氧化剂相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)的合计100质量份,可以以5质量份以下的量、优选以3质量份以下的量使用。

[0715] • 加工助剂

[0716] 作为加工助剂,可以广泛使用一般作为加工助剂与橡胶配合的物质。作为这样的加工助剂,可举出亚油酸、硬脂酸、棕榈酸、月桂酸等酸,这些高级脂肪酸的盐,例如硬脂酸钡、硬脂酸锌、硬脂酸钙或酯类等。

[0717] 加工助剂相对于乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)的合计100质量份,可以以10质量份以下的量、优选以5质量份以下的量使用。

[0718] 此外,如上所述,本发明的橡胶组合物(X)中,可以适当含有能够与公知的橡胶组合物配合的各种添加剂。

[0719] 本发明的橡胶组合物(X)可以没有特别限制地含有如上所述各种任意成分,构成橡胶组合物(X)的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)具有良好的相溶性,如果使用包含它们的橡胶组合物(X),则能够不易发生相分离地制造交联成型体,并且,乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)能够给予得到的交联成型体优异的耐候性,因此即使是在抑制了橡胶组合物(X)中的耐候剂、抗氧化剂等含量的情况下,也能够容易地得到耐候性优异的交联成型体。因此,能够适当地抑制耐候剂、抗氧化剂等添加剂含量,经济上划算,而且能够防止由渗出引起的交联成型体的品质劣化。

[0720] <橡胶组合物(X)>

[0721] 本发明的橡胶组合物(X)中,以(S)/(T)=5/95~50/50、优选以15/85~45/55、更优选以20/80~40/60的质量比包含乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)。此外,本发明的橡胶组合物(X)中,除了乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)以外,根据需要可以包含上述任意成分。

[0722] 本发明的橡胶组合物(X)中的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)的合计含量为3质量%以上,优选为5质量%以上,没有特别上限,但期望为90质量%以下。本发明的橡胶组合物的橡胶弹性、耐候性、耐臭氧性也优异,尤其机械特性、耐候性、耐疲劳性优异。此外,该橡胶组合物的耐磨耗性也优异。因此,如果应用本发明的橡胶组合物,则能够兼顾优异的制动性能和优异的油耗性能,并且得到橡胶弹性、耐候性、耐臭氧性也优异,尤其机械特性、耐疲劳性优异的轮胎。此外,能够得到耐磨耗性也优异的轮胎。

[0723] 本发明的橡胶组合物(X)可以通过将乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)、橡胶成分(T)和根据需要的任意成分同时或依次配合来进行调制。

[0724] 橡胶组合物(X)的调制方法没有特别限制,可以没有限制地采用一般的橡胶配合物的调制方法。例如,在本发明的橡胶组合物(X)含有任意成分的情况下,可以将任意成分的至少一部分与乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)或橡胶成分(T)预先混合后进行配合,

此外,也可以将乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)配合后添加任意成分进行配合。

[0725] 例如,可以通过如下操作来进行调制:使用班伯里密炼机、捏和机、密炼机(intermix)等密闭式混合机类,将乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)、橡胶成分(T)和根据需要配合的其他成分在80~170℃的温度进行3~10分钟混炼后,根据需要加入交联剂和进一步根据需要加入交联促进剂、交联助剂、发泡剂等,使用开放辊等辊类或捏和机,在辊温度40~80℃进行5~30分钟混炼后,进行压出。这样,通常能够得到带状或片状的橡胶组合物(X)。在上述密闭式混合机类中的混炼温度低的情况下,也可以将交联剂、交联促进剂、发泡剂等同时混炼。

[0726] <交联工序、交联成型体>

[0727] 本发明的交联成型体是通过将上述橡胶组合物(X)交联而得的成型体。此外,本发明的交联成型体的制造方法中具备将上述橡胶组合物(X)进行交联的工序。

[0728] 关于橡胶组合物(X)的交联(交联橡胶组合物(X)的工序),可以将上述那样的未交联的橡胶组合物(X)通过通常使用挤出成型机、压延辊、加压机、注射成型机或传递模成型机等成型机的各种成型法来预成型为期望形状,并通过在成型的同时或在将成型物导入交联槽内进行加热或者通过照射电子射线、X射线、 $\gamma$ 射线、 $\alpha$ 射线和 $\beta$ 射线等放射线而进行交联的放射线交联来进行。作为成型或预成型的方法,可以适当采用通过挤出成型、注射成型、吹胀成型、吹塑成型、挤出吹塑成型、加压成型、真空成型、压延成型以及发泡成型等成型为期望形状的公知的成型方法。此外,在交联成型体为发泡体的情况下,可以将配合有发泡剂的未交联的橡胶组合物进行发泡成型后通过电子射线照射或加热来进行交联,或者通过在发泡成型的同时进行交联来进行制造。进一步,将橡胶组合物(X)进行交联的工序中,可以将利用加热的交联和电子射线交联组合来进行。

[0729] 在本发明中,优选通过放射线交联、尤其电子射线交联来进行橡胶组合物(X)的交联。

[0730] 在通过加热来将上述橡胶组合物(X)进行交联的情况下,通常优选使用包含硫、硫化物、过氧化物等交联剂的橡胶组合物(X),使用热空气、玻璃珠流化床、UHF(超短波电磁波)、水蒸气或LCM(热熔融盐槽)等加热形态的交联槽,在150~270℃的温度进行1~30分钟加热。硫交联或过氧化物交联具有交联工序中无需特殊装置的优点,因此一直以来就广泛用于橡胶组合物的交联工序。

[0731] 此外,在通过利用电子射线照射进行交联的电子射线交联来进行交联的情况下,通常优选使用不含有交联剂的橡胶组合物(X),并对预成型后的橡胶组合物(X)照射电子射线来制造交联成型体。利用电子射线照射的交联即使不使用交联剂也能够进行,具有交联工序中挥发物的产生少这样的优点。

[0732] 关于伴有利用电子射线照射的交联工序的交联成型体的制造,具体而言,例如,可以如下进行。首先,使用班伯里密炼机等混合机,将乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)、橡胶成分(T)和根据需要的各种添加剂以及交联助剂等在80~170℃的温度进行3~10分钟混炼后,使用开放辊等辊类,在辊温度40~80℃进行5~30分钟混炼后,压出,调制带状或片状橡胶组合物(X),或者通过在容器内等将各成分共混来调制橡胶组合物(X)。如此调制的橡胶组合物(X)以片状等直接照射电子射线,或者通过挤出成型机、压延辊、注射成型机或加

压机成型为期望的形状后照射电子射线,或者利用挤出机以条状挤出并利用切割机等粉碎后制成颗粒,照射电子射线。或者,可以对含浸有交联助剂等化合物的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)和橡胶成分(T)等的粉体直接照射电子射线,调制橡胶组合物(X)的交联物。关于电子射线的照射,通常以吸收射线量通常为0.5~100kGy(千戈瑞)、优选为0.5~70kGy的方式照射具有0.1~10MeV(兆电子伏)、优选具有0.3~5MeV的能量的电子射线。

[0733] 与电子射线照射相比, $\gamma$ 射线照射对于橡胶组合物(X)的透射度高,尤其在将橡胶组合物(X)制成了颗粒形状的物体进行照射时,仅进行少量直接照射就能够充分交联直至颗粒内部。 $\gamma$ 射线的照射可以以 $\gamma$ 射线照射量通常为0.1~50kGy、优选为0.3~50kGy的方式对橡胶组合物(X)进行。

[0734] 成型、交联时,可以使用金属模具,此外也可以不使用金属模具。在不使用金属模具的情况下,橡胶组合物(X)通常被连续成型、交联。

[0735] 在本发明中,优选通过包括电子射线交联的工序进行将橡胶组合物(X)交联的工序,更优选通过电子射线交联来进行。一直以来,利用电子射线照射的电子射线交联用于将未交联成型体的表面交联的情况等,但在本发明中,因构成橡胶组合物(X)的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)具有高度的交联特性而使橡胶组合物(X)的交联特性优异,因此即使对于通过电子射线交联将橡胶组合物(X)的交联进行直至内部的情况,也能够不发生相分离等而均匀地进行交联,能够适当地制造交联成型体。

[0736] 交联成型体的交联度可以以凝胶分率来表示。通常,交联体的凝胶分率为1~80%。然而,对于本发明的交联成型体,交联程度不限于该范围,即使是凝胶分率小于10%、尤其表现出小于0.5%的凝胶分率的交联度低的交联体,也与交联度高的本发明的交联成型体同样,能够得到外观表面优异那样的效果。

[0737] 本发明的交联成型体可以没有限制地用于具有橡胶特性的各种制品的用途。本发明的交联成型体只要构成制品的至少一部分即可,也优选整体由本发明的交联成型体构成,此外,也优选为本发明的交联成型体构成制品的至少一部分的层叠体或复合体。作为层叠体,可举出具有2层以上的层的多层层叠体中,至少其1层为本发明的交联成型体的层叠体,例如,可举出多层膜和片、多层容器、多层管、作为水系涂料的一种构成成分而包含的多层涂膜层叠体等形态。

[0738] 本发明的交联成型体的耐候性特别优异,因此还能够适当地用于轮胎、电线被覆材等在室外长期使用的用途,尤其能够适当地用于构成各种轮胎的至少一部分的轮胎构件用途。

[0739] 作为轮胎构件,例如,可举出轮胎内衬层、轮胎内胎、轮胎垫带、轮胎胎肩、轮胎胎圈、轮胎胎面和轮胎胎侧等。其中,尤其能够适当地用于轮胎胎面、轮胎胎侧的用途。

[0740] 本发明的交联成型体保持了二烯系橡胶原本所具有的优异的机械强度,并且利用橡胶组合物(X)表现优异的共交联性而为均质的,从而耐候性优异,表现出优异的动态机械强度。使用了本发明的交联成型体的轮胎胎面、轮胎胎侧等轮胎构件的耐候性优异,并且耐动态疲劳特性优异。

#### [0741] 树脂组合物

[0742] • 构成树脂组合物的成分

[0743] 本发明的树脂组合物含有上述(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物、(E)微粉硅酸

和/或微粉硅酸盐以及交联剂作为必须成分,根据需要含有(F) $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐。

[0744] (S) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物

[0745] 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(S)的特性、优选的制造方法如上所述。

[0746] (E) 微粉硅酸/微粉硅酸盐

[0747] 本发明的(E)微粉硅酸和/或微粉硅酸盐的比表面积为 $5\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ (BET吸附量:ISO 5794/1,Annex D)、优选为 $10\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。作为上述微粉硅酸和微粉硅酸盐,可举出例如干式二氧化硅、湿式二氧化硅、合成硅酸盐系二氧化硅等。作为硅酸盐,可举出例如硅酸镁。在本发明中,可以各自单独使用微粉硅酸和/或微粉硅酸盐,此外也可以组合使用它们。在本发明中,微粉虽然没有特别限制特,但是指平均粒子径为 $10\sim 50\mu\text{m}$ 程度的微粉。

[0748] 这样的(E)微粉硅酸和/或微粉硅酸盐在本发明的树脂组合物中相对于上述(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,以微粉硅酸和微粉硅酸盐的合计量计,通常以 $5\sim 90$ 重量份、优选以 $20\sim 80$ 重量份的比例使用。此外,在将本发明的树脂组合物用于防振橡胶制品的情况下,由于要求发挥与防振橡胶制品的用途相应的振动的衰减效果的动态特性,因此可以根据其用途目的来调节微粉硅酸和/或硅酸盐的配合比而进行使用。

[0749] (F) $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐

[0750] 作为本发明的(F) $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐,优选可举出选自丙烯酸金属盐、甲基丙烯酸金属盐和马来酸金属盐中的至少1种化合物。

[0751] 作为上述丙烯酸金属盐、甲基丙烯酸金属盐和马来酸金属盐,例如,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸的碱金属盐(例如,锂盐、钠盐、钾盐)、碱土金属盐(例如,镁盐、钙盐)、重金属盐(例如,锌盐)、铝盐,具体而言,可举出丙烯酸锂、丙烯酸钠、丙烯酸钾、二丙烯酸镁、二丙烯酸钙、二丙烯酸锌、三丙烯酸铝、甲基丙烯酸锂、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸钾、甲基丙烯酸锌、二甲基丙烯酸镁、二甲基丙烯酸钙、二甲基丙烯酸锌、三甲基丙烯酸铝、马来酸锂、马来酸钠、马来酸钾、马来酸镁、马来酸锌、马来酸铝。作为 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐,特别优选为甲基丙烯酸锌、二甲基丙烯酸锌,最优选为甲基丙烯酸锌。 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐可以单独使用也可以并用2种以上。

[0752] 这样的(F) $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐是本发明的树脂组合物中根据需要所含的物质,相对于上述(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,以全部 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐的合计量计,通常以20重量份以下、优选以 $0.1\sim 20$ 重量份、更优选以 $0.2\sim 10$ 重量份的比例使用。通过使用 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐,作为聚合物的(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物与(E)微粉硅酸和/或微粉硅酸盐的相互作用提高,能够得到动态特性和机械物性优异 的交联橡胶制品。尤其在本发明的树脂组合物包含后述的(G)有机过氧化物作为交联剂的情况下,如果含有(F) $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐,则(E)微粉硅酸和/或微粉硅酸盐与(F) $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸金属盐的相互作用会变得特别优异,因此优选。

[0753] 交联剂

[0754] 本发明的树脂组合物含有(G)有机过氧化物和/或(H)1分子中具有至少2个SiH基的含SiH基化合物作为交联剂。

[0755] (G) 有机过氧化物

[0756] 在本发明的树脂组合物含有(G)有机过氧化物作为交联剂的情况下,作为(G)有机过氧化物,可以使用橡胶交联时通常所使用的以往公知的有机过氧化物。

[0757] 具体而言,可举出二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧化)己炔-3,1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸酯、过氧化苯甲酰、对氯过氧化苯甲酰、2,4-二氯过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、二乙酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物等。这些有机过氧化物可以单独使用也可以并用2种以上。

[0758] 关于有机过氧化物,从通过充分的交联来得到目标的物性,并且防止由过剩的分解产物带来的不良影响,成本的方面考虑,在本发明的树脂组合物中,相对于上述(S)乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物100重量份,以全部有机过氧化物的合计量计,以0.1~15重量份、优选以0.5~12重量份的比例使用。

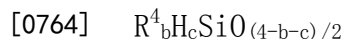
#### [0759] 交联助剂

[0760] 在本发明的树脂组合物含有(G)有机过氧化物作为交联剂的情况下,在树脂组合物中,作为任意成分,可以含有交联助剂。作为交联助剂,具体而言,可举出硫;对醌二脲等醌二脲系化合物;聚乙二醇二甲基丙烯酸酯等甲基丙烯酸酯系化合物;二烯丙基邻苯二甲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯等烯丙基系化合物;马来酰亚胺系化合物;二乙烯基苯等。这样的交联助剂相对于所使用的有机过氧化物1摩尔可以以0.5~2摩尔、优选以约等摩尔的量使用。

#### [0761] (H) 1分子中具有至少2个SiH基的含SiH基化合物

[0762] 在本发明的树脂组合物含有(H)1分子中具有至少2个SiH基的含SiH基化合物(以下,也简称为(H)含SiH基化合物)作为交联剂的情况下,(H)含SiH基化合物通过与(S)乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物进行反应来作为交联剂起作用。该(H)含SiH基化合物的分子结构没有特别限制,即使是以往制造的例如线状、环状、支链状结构或三维网状结构的树脂状物等也能够使用,必须在1分子中包含至少2个、优选为3个以上与硅原子直接连接的氢原子、即SiH基。

[0763] 作为这样的(H)含SiH基化合物,通常,可以使用由通式



[0765] 所表示的化合物。

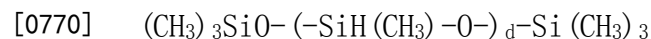
[0766] 在上述通式中, $R^4$ 是除了脂肪族不饱和键以外的、碳原子数1~10、尤其是碳原子数1~8的取代或未取代的1价烃基,作为这样的1价烃基,除了上述 $R^1$ 中例示的烷基以外,可以例示苯基、卤取代的烷基例如三氟丙基。其中,优选为甲基、乙基、丙基、苯基、三氟丙基,特别优选为甲基、苯基。

[0767] 此外,b为 $0 \leq b < 3$ 、优选为 $0.6 < b < 2.2$ 、特别优选为 $1.5 \leq b \leq 2$ ,c为 $0 < c \leq 3$ 、优选为 $0.002 \leq c < 2$ 、特别优选为 $0.01 \leq c \leq 1$ ,并且 $b+c$ 为 $0 < b+c \leq 3$ 、优选为 $1.5 < b+c \leq 2.7$ 。

[0768] 该(H)含SiH基化合物是1分子中的硅原子数优选为2~1000个、特别优选为2~300个、最优选为4~200个的有机氢聚硅氧烷,具体而言,可以举出1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基四环硅氧烷、1,3,5,7,8-五甲基五环硅氧烷等硅氧烷低聚物;分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端硅烷醇基封端甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端硅烷醇基封端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端

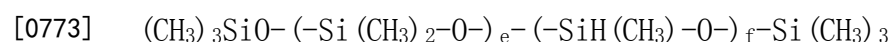
二甲基聚硅氧烷、分子链两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、包含 $R^4_2(H)SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元并且可以任意地包含 $R^4_3SiO_{1/2}$ 单元、 $R^4_2SiO_{2/2}$ 单元、 $R^4(H)SiO_{2/2}$ 单元、 $(H)SiO_{3/2}$ 或 $R^4SiO_{3/2}$ 单元的有机硅树脂等。

[0769] 作为分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢聚硅氧烷,例如可举出下式所示的化合物,进一步可举出下式中甲基的一部分或全部被乙基、丙基、苯基、三氟丙基等置换的化合物等。



[0771] [式中的d为2以上的整数。]

[0772] 作为分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物,可举出下式所示的化合物,进一步可举出下式中甲基的一部分或全部被乙基、丙基、苯基、三氟丙基等置换的化合物等。

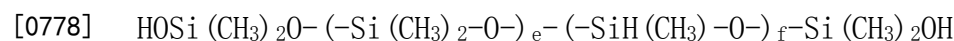


[0774] [式中的e为1以上的整数,f为2以上的整数。]

[0775] 作为分子链两末端硅烷醇基封端甲基氢聚硅氧烷,例如可举出下式所示的化合物,进一步可举出下式中甲基的一部分或全部被乙基、丙基、苯基、三氟丙基等置换的化合物等。

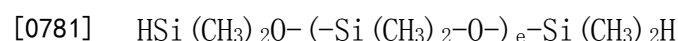


[0777] 作为分子链两末端硅烷醇基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物,例如可举出下式所示的化合物,进一步可举出下式中甲基的一部分或全部被乙基、丙基、苯基、三氟丙基等置换的化合物等。



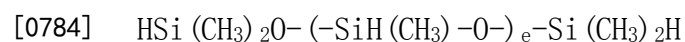
[0779] [式中的e为1以上的整数,f为2以上的整数。]

[0780] 作为分子链两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端二甲基聚硅氧烷,例如可举出下式所示的化合物,进一步可举出下式中甲基的一部分或全部被乙基、丙基、苯基、三氟丙基等置换的化合物等。



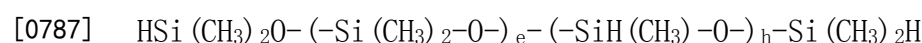
[0782] [式中的e为1以上的整数。]

[0783] 作为分子链两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端甲基氢聚硅氧烷,例如可举出下式所示的化合物,进一步可举出下式中甲基的一部分或全部被乙基、丙基、苯基、三氟丙基等置换的化合物等。



[0785] [式中的e为1以上的整数。]

[0786] 作为分子链两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物,例如可举出下式所示的化合物,进一步可举出下式中甲基的一部分或全部被乙基、丙基、苯基、三氟丙基等置换的化合物等。



[0788] [式中的e和h各自为1以上的整数。]

[0789] 这样的化合物可以通过公知的方法来制造,例如可以通过使八甲基环四硅氧烷

和/或四甲基环四硅氧烷与可成为末端基团的六甲基二硅氧烷或1,3-二氢-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷等包含三有机甲硅烷基或二有机氢甲硅烷氧基的化合物在硫酸、三氟甲磺酸、甲磺酸等催化剂的存在下,以-10℃~+40℃程度的温度平衡化而容易地得到。

[0790] (H) 含SiH基化合物可以单独使用1种,此外,也可以组合使用2种以上。

[0791] 这样的(H) 含SiH基化合物在本发明的树脂组合物中,相对于上述(S) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,以(H) 含SiH基化合物的合计量计,通常以0.1~15重量份、优选以0.5~10重量份的比例使用。如果以上述范围内的比例使用(H) 含SiH基化合物,则能够得到可形成耐压缩永久应变性优异、并且交联密度适度且强度特性和伸长率特性优异的交联橡胶成型体的树脂组合物。如果以超过15重量份的比例使用(H) 含SiH基化合物,则有时成本上不利。

#### [0792] 加成反应催化剂

[0793] 在本发明的树脂组合物含有(H) 含SiH基化合物的情况下,在树脂组合物中,作为任意成分,可以含有具有促进上述(S) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物成分的烯基与(H) 含SiH基化合物的SiH基的加成反应(烯烃的氢甲硅烷基化反应)的作用的加成反应催化剂。

[0794] 作为加成反应催化剂,只要是促进这样的加成反应的物质就没有特别限制,可举出例如包含铂系催化剂、钨系催化剂、铼系催化剂等铂族元素的加成反应催化剂(周期表第8族金属、第8族金属配位化合物、第8族金属化合物等第8族金属系催化剂),其中,优选为铂系催化剂。

[0795] 关于铂系催化剂,可以是通常用于加成固化型的固化的公知物质,可举出例如美国专利第2,970,150号说明书中记载的微粉金属铂催化剂、美国专利第2,823,218号说明书中记载的氯铂酸催化剂、美国专利第3,159,601号公报说明书和美国专利第159,662号说明书中记载的铂与烃的配位化合物、美国专利第3,516,946号说明书中记载的氯铂酸与烯烃的配位化合物、美国专利第3,775,452号说明书和美国专利第3,814,780号说明书中记载的铂与乙烯基硅氧烷的配位化合物等。更具体而言,可举出铂的单质(铂黑)、氯铂酸、铂-烯烃配位化合物、铂-醇配位化合物、或使铂担载于氧化铝、二氧化硅等载体上而得到的物质等。

[0796] 上述钨系催化剂包含钨、钨化合物、氯钨酸等,此外,上述铼系催化剂包含铼、铼化合物、氯铼酸等。

[0797] 作为上述以外的加成反应催化剂,可举出路易斯酸、羰基钴等。加成反应催化剂相对于(S) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物,通常以0.1~100,000重量ppm、优选以0.1~10,000重量ppm、进一步优选以1~5,000重量ppm、特别优选以5~1,000重量ppm的比例使用。

[0798] 如果以上述范围内的比例使用加成反应催化剂,则能够得到可形成交联密度适度且强度特性和伸长率特性优异的交联橡胶成型体的橡胶组合物。如果以超过100,000重量ppm的比例使用加成反应催化剂,则有时成本上不利,因此不优选。

[0799] 予以说明的是,在本发明中,也可以对不包含上述加成反应催化剂的橡胶组合物的未交联橡胶成型体照射光、 $\gamma$ 射线、电子射线等而得到交联橡胶成型体。

#### [0800] 反应抑制剂

[0801] 本发明的树脂组合物可以在包含上述加成反应催化剂的同时包含反应抑制剂作为任意成分。作为反应抑制剂,可举出苯并三唑、含有乙炔基的醇(例如乙炔环己醇等)、丙烯腈、酰胺化合物(例如N,N-二烯丙基乙酰胺、N,N-二烯丙基苯甲酰胺、N,N,N',N'-四烯丙

基-邻苯二甲酸二酰胺、N,N,N',N'-四烯丙基-间苯二甲酸二酰胺、N,N,N',N'-四烯丙基-对苯二甲酸二酰胺等)、硫、磷、氮、胺化合物、硫化物、磷化合物、锡、锡化合物、四甲基四乙炔基环四硅氧烷、过氧化氢等有机过氧化物等。

[0802] 反应抑制剂相对于(S) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,可以以0~50重量份、通常以0.0001~50重量份、优选以0.0001~30重量份、更优选以0.0001~20重量份、进一步优选以0.0001~10重量份、特别优选以0.0001~5重量份的比例使用。如果以50重量份以下的比例使用反应抑制剂,则能够得到交联速度快、交联橡胶成型体的生产性优异的橡胶组合物。如果以超过50重量份的比例使用反应抑制剂,则成本上不利,因此不优选。

[0803] 本发明的树脂组合物中,作为交联剂,只要含有上述(G) 有机过氧化物或(H) 含SiH基化合物中的任一者即可,也可以含有两者。

[0804] (J) 含有至少1个不饱和烃基和至少1个水解性甲硅烷基的化合物

[0805] 本发明的树脂组合物中,作为任意成分,可以含有(J) 含有至少1个不饱和烃基和至少1个水解性甲硅烷基的化合物。作为这样的化合物(J),可举出具有不饱和烃基的硅烷偶联剂,具体而言,可举出例如 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基-三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等。

[0806] 由于这样的(J) 含有至少1个不饱和烃基和至少1个水解性甲硅烷基的化合物也作为交联剂起作用,因此从取得适度的交联密度、确保充分的伸长率等方面考虑,树脂组合物中的含量以上述(E) 微粉硅酸和/或硅酸盐的合计表面积每 $1\text{m}^2$ 计优选小于 $8 \times 10^{-6}\text{mol}$ ,更优选小于 $8 \times 10^{-7}\text{mol}$ 。

[0807] 其他硅烷偶联剂

[0808] 本发明的树脂组合物中,作为任意成分,可以含有上述(J) 成分以外的硅烷偶联剂,即双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫醚等不具有不饱和烃基的硅烷偶联剂。由于这样的硅烷偶联剂不作为交联剂起作用,因此以上述(E) 微粉硅酸和/或硅酸盐的表面积每 $1\text{m}^2$ 计,通常可以以小于 $1 \times 10^{-3}\text{mol}$ 的比例进行配合。

[0809] 防老化剂

[0810] 本发明的树脂组合物还可以含有防老化剂。

[0811] 在本发明中,在使用防老化剂的情况下,可以使用选自硫系防老化剂、酚系防老化剂和胺系防老化剂中的至少1种。作为硫系防老化剂,可以使用通常橡胶中使用的硫系防老化剂。

[0812] 作为硫系防老化剂,具体可举出2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑的锌盐、2-巯基甲基苯并咪唑、2-巯基甲基苯并咪唑的锌盐、2-巯基甲基咪唑的锌盐等咪唑系防老化剂;二肉豆蔻基硫代二丙酸酯、二月桂基硫代二丙酸酯、二硬脂基硫代二丙酸酯、二-十三烷基硫代二丙酸酯、季戊四醇-四( $\beta$ -月桂基-硫代丙酸酯)等脂肪族硫醚系防老化剂等。其中,尤其优选为2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑的锌盐、2-巯基甲基苯并咪唑、2-巯基甲基苯并咪唑的锌盐、季戊四醇-四( $\beta$ -月桂基-硫代丙酸酯)。

[0813] 作为酚系防老化剂,可以使用通常橡胶中使用的酚系防老化剂。作为酚系防老化剂,具体可举出苯乙烯化苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁

基-4-乙基苯酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、丁基羟基苯甲醚、1-羟基-3-甲基-4-异丙基苯、单叔丁基对甲酚、单叔丁基间甲酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、丁基化双酚A、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔壬基苯酚)、2,2'-亚异丁基-双(4,6-二甲基苯酚)、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基-双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-硫代-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代-双(2-甲基-6-丁基苯酚)、4,4'-硫代-双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、双(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)硫醚、2,2'-硫代[二乙基-双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)]、双[3,3-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸]乙二醇酯、双[2-(2-羟基-5-甲基-3-叔丁基苯基)-4-甲基-6-叔丁基苯基]对苯二甲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯、N,N'-六亚甲基-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、正十八烷基-3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸酯、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,1'-双(4-羟基苯基)环己烷、单( $\alpha$ -甲基苄基)苯酚、二( $\alpha$ -甲基苄基)苯酚、三( $\alpha$ -甲基苄基)苯酚、2,6-双(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酚、3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、2,5-二叔戊基氢醌、2,6-二叔丁基- $\alpha$ -二甲基氨基对甲酚、2,5-二叔丁基氢醌、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸的二乙基酯、邻苯二酚、氢醌等。作为特别优选的酚系防老化剂的例子,可举出4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基-双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-硫代-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代-双(2-甲基-6-丁基苯酚)、4,4'-硫代-双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷等。

[0814] 作为胺系防老化剂,可以使用通常橡胶中使用的胺系防老化剂。作为胺系防老化剂,具体可举出苄基- $\alpha$ -萘胺、苄基- $\beta$ -萘胺等萘胺系防老化剂;对(对甲苯磺酰胺)二苯胺、4,4'-双( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)二苯胺、烷基化二苯胺、辛基化二苯胺、二辛基化二苯胺(例如,4,4'-二辛基二苯胺)、二苯胺和丙酮的高温反应产物、二苯胺和丙酮的低温反应产物、二苯胺和苯胺和丙酮的低温反应产物、二苯胺和二异丁烯的反应产物等二苯胺系防老化剂;N,N'-二苄基对亚苯基二胺、N-异丙基-N'-苄基对亚苯基二胺、N,N'-二-2-萘基对亚苯基二胺、N-环己基-N'-苄基对亚苯基二胺、N-苄基-N'-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)对亚苯基二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)对亚苯基二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)对亚苯基二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)对亚苯基二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苄基对亚苯基二胺、苄基己基对亚苯基二胺、苄基辛基对亚苯基二胺等对亚苯基二胺系防老化剂等。其中,特别优选为4,4'-双( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)二苯胺、N,N'-二苄基对亚苯基二胺、N,N'-二-2-萘基对亚苯基二胺。

[0815] 在本发明中,硫系防老化剂、酚系防老化剂和胺系防老化剂可以单独使用,但在高温下,从维持长时间的耐热老化性的方面考虑,优选组合使用2种以上。在本发明中,硫系防老化剂相对于(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,通常以0.2~10重量份、优选以0.2~8重量份、进一步优选以0.2~6重量份的比例使用。如果以上述那样的比例使用硫

系防老化剂,则耐热老化性的提高效果大,并且不会阻碍本发明的树脂组合物的交联,因此优选。

[0816] 酚系防老化剂相对于(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,通常以0.2~5重量份、优选以0.5~4重量份、进一步优选以0.5~3重量份的比例使用。如果以上述那样的比例使用酚系防老化剂,则耐热老化性的提高效果大,并且不会阻碍本发明的树脂组合物的交联,因此优选。

[0817] 胺系防老化剂相对于(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,通常以0.05~5重量份、优选以0.1~4重量份、进一步优选以0.2~3重量份的比例使用。如果以上述那样的比例使用胺系防老化剂,则耐热老化性的提高效果大,并且不会阻碍上述共聚物橡胶的交联,因此优选。

[0818] 加工助剂

[0819] 本发明的树脂组合物在不损害本发明的目的的范围内可以含有加工助剂作为任意成分。

[0820] 作为加工助剂,可以使用通常橡胶的加工中使用的化合物。具体而言,可举出蓖麻油酸、硬脂酸、棕榈酸、月桂酸等高级脂肪酸;硬脂酸钡、硬脂酸锌、硬脂酸钙等高级脂肪酸的盐;蓖麻油酸、硬脂酸、棕榈酸、月桂酸等高级脂肪酸的酯类等。

[0821] 这样的加工助剂相对于(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,通常以10重量份以下、优选以5重量份以下的比例使用,但期望根据所要求的物性值来适当确定最佳量。

[0822] 软化剂

[0823] 本发明的树脂组合物在不损害本发明的目的的范围内可以含有软化剂作为任意成分。

[0824] 作为软化剂,可以使用通常橡胶中使用的公知的软化剂。具体而言,可举出加工油、润滑油、液体石蜡、石油沥青、凡士林等石油系软化剂;煤焦油、煤焦油沥青等煤焦油系软化剂;蓖麻油、亚麻籽油、菜籽油、大豆油、椰油等脂肪油系软化剂;妥尔油;替代品(油胶);蜂蜡、巴西棕榈蜡、羊毛脂等蜡类;蓖麻油酸、棕榈酸、硬脂酸、硬脂酸钡、硬脂酸钙、月桂酸锌等脂肪酸和脂肪酸盐;石油树脂、无规立构聚丙烯、香豆酮茛树脂等合成高分子物质等。其中,优选使用石油系软化剂,特别优选使用加工油。

[0825] 软化剂可以单独使用或组合使用2种以上。其量相对于(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,可以以0~100重量份、优选以2~80重量份的比例使用。

[0826] 发泡剂

[0827] 本发明的树脂组合物根据用途在不损害本发明的目的的范围内可以含有发泡剂作为任意成分。

[0828] 作为发泡剂,具体可举出碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢铵、碳酸铵、亚硝酸铵等无机发泡剂; $N,N'$ -二甲基- $N,N'$ -二亚硝基对苯二甲酰胺、 $N,N'$ -二亚硝基五亚甲基四胺等亚硝基化合物;偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈、偶氮环己基腈、偶氮二氨基苯、偶氮二甲酸钡等偶氮化合物;苯磺酰肼、甲苯磺酰肼、 $p,p'$ -氧基双(苯磺酰肼)、二苯基砷-3,3'-二磺酰肼等磺酰肼化合物;叠氮化钙、4,4'-二苯基二磺酰叠氮化物、对甲苯磺酰叠氮化物等叠氮化合物等。

[0829] 这些发泡剂相对于(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,可以以0.5~

30重量份、优选以1~20重量份的比例使用。如果以上述那样的比例使用发泡剂,则能够制造比重为0.03~0.8g/cm<sup>3</sup>程度的发泡体,但期望根据所要求的物性值来适当确定最佳量。

[0830] 此外,根据需要,可以与发泡剂并用来使用发泡助剂。发泡助剂起到降低发泡剂的分解温度、促进分解、气泡均匀化等的作用。作为这样的发泡助剂,可举出水杨酸、邻苯二甲酸、硬脂酸、草酸等有机酸、尿素或其衍生物等。

[0831] 这些发泡助剂相对于(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物100重量份,可以以0.01~10重量份、优选以0.1~5重量份的比例使用,但期望根据所要求的物性值来适当确定最佳量。

[0832] 本发明的树脂组合在不损害本发明的目的的范围,除了上述各成分以外,根据需要可以含有可添加于橡胶组合物的各种添加剂、填充剂、上述以外的树脂成分等各种任意成分。

[0833] <树脂组合物和交联成型体的制造>

[0834] 本发明的树脂组合可以通过将上述各成分利用公知的方法依次或同时配合来进行调制。

[0835] 本发明的树脂组合即使以未交联的状态也可以使用,但作为交联成型体或交联发泡成型体那样的交联物来使用时最能够发挥其特性。

[0836] 在制造本发明的树脂组合和防振橡胶制品等交联成型体中,与将公知的橡胶组合进行交联的情况同样,首先调制未交联的树脂组合,接着,将橡胶组合成型为想要的形状后进行交联即可。树脂组合的调制、成型、交联可以各自分开进行,也可以连续进行。

[0837] 未交联的本发明的树脂组合可如下进行调制:例如,通过班伯里密炼机、捏和机、密炼机那样的密闭式混合机(internal mixer)类将上述(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物、(E)微粉硅酸和/或微粉硅酸盐、进一步其他无机填充剂、软化剂在80~190℃、优选在80~170℃的温度进行2~20分钟、优选进行3~10分钟混炼,接着,使用开放辊等辊类或捏和机,将(F) $\alpha$ , $\beta$ -不饱和羧酸金属盐、进一步作为交联剂的(G)有机过氧化物和/或(H)1分子中具有至少2个SiH基的含SiH基化合物、根据需要的加成反应催化剂、反应抑制剂、交联促进剂、交联助剂、发泡剂、防老化剂、着色剂、分散剂、阻燃剂等各种添加剂等进行追加混合,在辊温度40~60℃进行3~30分钟混炼后,通过将混炼物挤出/压出来调制带状或片状等的树脂组合。

[0838] 此外,在密闭式混合机类中的混炼温度低的情况下,也可以通过将(S)乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物、(E)微粉硅酸和/或微粉硅酸盐、根据需要的无机填充剂、软化剂等以及交联剂和各种添加剂同时混炼来调制树脂组合。

[0839] 如上所述那样调制的本发明的树脂组合可以通过使用挤出成型机、压延辊、加压机、注射成型机、传递模成型机等的各种成型法,成型为想要的形状,在成型的同时或将成型物导入交联槽内进行交联。关于交联,可以在100~270℃的温度进行1~30分钟加热,或者通过照射光、 $\gamma$ 射线、电子射线等放射线来进行。此外,也可以在常温下进行交联。

[0840] 本发明的树脂组合是含有(G)有机过氧化物和/或(H)1分子中具有至少2个SiH基的含SiH基化合物作为交联剂的物质,因此可以通过加热来进行交联,或通过照射光、 $\gamma$ 射线、电子射线等放射线来进行交联,或通过将它们组合的方法来进行交联。

[0841] 这样的交联可以使用金属模具进行,此外也可以不使用金属模具而实施。在不使用金属模具的情况下,成型、交联的工序通常连续实施。作为交联槽中的加热方法,可以使用热空气、玻璃珠流化床、UHF(超短波电磁波)、水蒸气等的加热槽。

[0842] 本发明的树脂组合物的交联速度快且生产性优异,能够进行HAV(热空气硫化槽)、UHF(超短波电磁波)等热空气交联,并且,由本发明的树脂组合物得到的本发明的交联成型体,由于交联剂不会渗出制品表面,因此制品外观优异,并且耐压缩永久应变性和耐热老化性优异,此外,不会释放所谓疑似致癌性物质的亚硝基胺系化合物等,是对于环境友善的。此外,本发明的交联成型体的防振性能优异,可以适当地用作防振橡胶制品,具体而言,可以适当地用于汽车用防振橡胶、汽车用消声器吊胶、铁路用防振橡胶、产业机械用防振橡胶、建筑用免震橡胶、发动机架、包装、套管、护具、垫圈、空气弹簧、环形支座、冲击缓冲用缓冲块、护舷材、可弯曲接头、动力阻尼器等用途。

[0843] 根据本发明,能够以低成本生产这样的树脂组合物、交联成型体和防振橡胶制品。

[0844] 实施例

[0845] 以下,基于实施例进一步具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0846] 在以下的实施例和比较例中,适当使用乙烯(A)、作为 $\alpha$ -烯炔(B)的丙烯、作为非共轭多烯(C)的VNB和作为非共轭多烯(D)的ENB来制造共聚物,表现本发明的效果,但 $\alpha$ -烯炔(B)、非共轭多烯(C)和非共轭多烯(D)不受这些化合物的任何限制。

[0847] 另外,实施例和比较例中的各特性的评价方法如下所述。

[0848] 乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物的组成

[0849] 乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物的、各结构单元的重量分率(重量%)通过由 $^{13}\text{C}$ -NMR得到的测定值求出。测定值是通过使用ECX400P型核磁共振装置(日本电子制),以测定温度:120°C、测定溶剂:邻二氯苯/氘代苯=4/1、累计次数:8000次,测定共聚物的 $^{13}\text{C}$ -NMR光谱而得到的。

[0850] 特性粘度

[0851] 特性粘度 $[\eta]$ 是使用(株)离合公司制的全自动特性粘度计以温度:135°C、测定溶剂:十氢化萘测定的。

[0852] 重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)

[0853] 重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)是由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算的数值。测定装置和条件如下所述。此外,分子量是使用市售的单分散聚苯乙烯来制作校准曲线,基于换算法算出的。

[0854] 装置:凝胶渗透色谱仪Alliance GP2000型(沃特世(Waters)公司制)、

[0855] 分析装置:Empower2(沃特世公司制)、

[0856] 柱:TSKgel GMH6-HT $\times$ 2+TSKgel GMH6-HTL $\times$ 2(7.5mm I.D. $\times$ 30cm,东曹公司制)、

[0857] 柱温度:140°C、

[0858] 流动相:邻二氯苯(含有0.025%BHT)、

[0859] 检测器:差示折光计(RI)、流速:1.0mL/min、

[0860] 进样量:400 $\mu$ L、

[0861] 取样时间间隔:1s、

[0862] 柱校正:单分散聚苯乙烯(东曹公司制)、

[0863] 分子量换算:考虑了旧法EPR换算/粘度的校正法。

[0864] 门尼粘度[ML<sub>1+4</sub>(100℃)]

[0865] 门尼粘度[ML<sub>1+4</sub>(100℃)]是根据JIS K6300,在100℃的条件下使用门尼粘度计((株)岛津制作所制SMV202型)测定的。

[0866] 复数粘度 $\eta^*$

[0867] 作为流变仪,使用粘弹性测定装置Ares (Rheometric Scientific公司制),以190℃、应变1.0%的条件,测定频率 $\omega = 0.01\text{rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=0.01)}$ 、频率 $\omega = 0.1\text{rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=0.1)}$ 、频率 $\omega = 10\text{rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=10)}$ 和频率 $\omega = 100\text{rad/s}$ 时的复数粘度 $\eta^*_{(\omega=100)}$ (单位均为Pa·sec)。

[0868] 此外,从得到的结果算出 $\eta^*_{(\omega=0.1)}$ 与 $\eta^*_{(\omega=100)}$ 的复数粘度之比( $\eta^*$ 比)即P值( $\eta^*_{(\omega=0.1)}/\eta^*_{(\omega=100)}$ )。

[0869] 硬度试验(邵氏-A硬度)

[0870] 按照JIS K 6253,在片的硬度(A型邵氏硬度计、HA)的测定中,使用6片具有平滑表面的2mm的片状橡胶成型品,将平坦的部分重叠,以厚度约12mm进行。其中,未使用试验片中混入异物、具有气泡和存在损伤的试验片。此外,试验片的测定面的尺寸设为压针尖端能够在距离试验片的端部为12mm以上的位置进行测定的大小。

[0871] 拉伸试验

[0872] 按照JIS K 6251,以测定温度23℃、拉伸速度500mm/分钟的条件进行拉伸试验,测定片的断裂强度( $T_B$ )(MPa)和断裂伸长率( $E_B$ )(%)。即,将片状的交联成型体冲切制成JIS K 6251(2001年)中记载的3号哑铃型试验片。使用该试验片根据同JIS K 6251中规定的方法,以测定温度25℃、拉伸速度500mm/分钟的条件进行拉伸试验,测定100%模量( $M_{100}$ )、200%模量( $M_{200}$ )、300%模量( $M_{300}$ )、拉伸断裂点应力( $T_B$ )和拉伸断裂点伸长率( $E_B$ )。

[0873] 将断裂强度( $T_B$ )×断裂伸长率( $E_B$ )设为抗拉积(Tensile product)。

[0874] 交联密度

[0875] 交联密度 $\nu$ 是由下述利用了平衡溶胀的Flory-Rehner式(a)算出的。

[0876] 式(a)中的 $V_R$ 是通过将交联的2mm片在37℃×72h的条件下进行甲苯提取而求出的。

[0877] [数4]

$$[0878] \quad \nu [\uparrow/\text{cc}] = \frac{V_R + \ln(1 - V_R) + \mu V_R^2}{-V_0(V_R^{1/3} - V_R/2)} \times A \quad \dots (a)$$

[0879]  $V_R$ :溶胀的交联橡胶中纯橡胶的体积分率

[0880]  $V_0$ :溶剂(甲苯)的分子体积(108.15cc@37℃)

[0881]  $\mu$ :橡胶-溶剂间的相互作用常数(EPDM-甲苯:0.49)<sup>4)</sup>

[0882]  $A$ :阿伏伽德罗常数

[0883] 压缩永久应变(CS)

[0884] 按照JIS K 6262,将直径29mm、高度(厚度)12.5mm的交联体设为试验片。相对于施加载荷前的试验片高度(12.5mm),压缩25%,连同金属模具一起放置在150℃的吉尔老化恒温箱中进行22小时热处理。接着,取出试验片,放置冷却30分钟后,测定试验片的高度,通过以下计算式算出压缩永久应变(%)。

[0885] 压缩永久应变(%) =  $\{(t_0-t_1)/(t_0-t_2)\} \times 100$

[0886]  $t_0$ : 试验片的试验前的高度。

[0887]  $t_1$ : 将试验片进行热处理且放置冷却30分钟后的高度。

[0888]  $t_2$ : 试验片安装在测定金属模具中的状态下的高度。

[0889] 耐热老化性(实施例1~13、比较例1~7)

[0890] 使交联体2mm片在170℃的吉尔老化恒温箱中进行168h老化。

[0891] 对于老化后的片,使用6片具有平滑表面的2mm的片状橡胶成型品,将平坦的部分重叠而形成约12mm的厚度,按照JIS K 6253,进行硬度测定。其中,未使用试验片中混入异物、具有气泡和存在损伤的试验片。此外,试验片的测定面的尺寸设为压针尖端能够在距离试验片的端部为12mm以上的位置进行测定的大小。

[0892]  $\Delta H = \text{老化后硬度} - \text{老化前硬度}$

[0893] 对于热老化后的试验片,按照JIS K 6251,以测定温度23℃、拉伸速度500mm/分钟的条件进行拉伸试验,测定片的断裂强度(TB)和断裂伸长率(EB)。将断裂强度(TB) × 断裂伸长率(EB)设为抗拉积。

[0894]  $AR(\%) / TB = \text{老化后TB} / \text{老化前TB} \times 100$

[0895]  $AR(\%) / EB = \text{老化后EB} / \text{老化前EB} \times 100$

[0896]  $AR(\%) / \text{抗拉积} = \text{老化后抗拉积} / \text{老化前抗拉积} \times 100$

[0897] 动态拉伸疲劳试验(上岛疲劳试验机)

[0898] 将片状的交联成型体冲切,制成JIS K 6251中记载的1号哑铃型的试验片,在该试验片的纵向的中心施加2mm的划痕。对于如此得到的9片试验片中的3片,将伸长率设为50%,以设定温度23℃、旋转速度300rpm的条件使其伸长疲劳,求出该哑铃切断时的次数平均值和切断时的应力平均值。此外,以伸长率100%、145%的条件同样地进行动态拉伸疲劳试验。

[0899] 耐热老化性试验(实施例18~22、比较例18~22)

[0900] 按照JIS K 6257,进行耐热老化性试验。即,将交联片放入150℃的烘箱中72小时使其老化后,以测定温度23℃、拉伸速度500mm/分钟的条件进行拉伸试验,测定交联片的断裂时的伸长率和强度,算出抗拉强度保持率 $A_R(T_B)$ 和伸长率保持率 $A_R(E_B)$ 。

[0901] 动态特性( $\tan\delta$ )

[0902] 按照JIS K6394,利用Rheometrics公司制的粘弹性试验机(型号RDS-2),在测定温度25℃、变形率1%的条件下,求出预定频率下的 $\tan\delta$ 。关于频率,在实施例1~5、比较例1~5中的动态特性的测定时,设为10Hz和1Hz,在实施例6~9和比较例6~11的动态粘弹性试验(防振特性)的评价时,设为10Htz。

[0903] 耐刮划性试验

[0904] 用硬度HB的铅笔刮划刚刚从HAV(热空气硫化槽)取出的交联片的表面,用肉眼观察其划痕状态,通过以下4个等级的评价基准来评价耐刮划性。

[0905] A: 表面完全没有划痕

[0906] B: 表面稍微产生划痕

[0907] C: 产生划痕

[0908] D: 明显严重的划痕

[0909] 耐久性试验

[0910] 将硫化橡胶片冲切,制成JIS K6301中记载的1号哑铃型试验片,在该试验片的中心施加2mm的划痕。对于如此得到的60片试验片内的20片,将伸长率设为50%,以设定温度40℃、旋转速度300rpm的条件使其伸长疲劳,求出该哑铃切断时的次数平均值并作为耐久性的指标。

[0911] [实施例1]

[0912] (乙烯-丙烯-VNB共聚物(A)的制造)

[0913] 从容积1L的SUS制连续聚合器的供给口,将脱水精制后的己烷以1.5L/h、将三异丁基铝的己烷溶液(5mmol/L)以0.1L/h(0.5mmol/h)、将二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氧化锆(表1中的E1)的己烷溶液(0.01mmol/L)以0.03L/h(0.0003mmol/h)、将三苯基碳铀四(五氟苯基)硼酸盐(表1中的E3)的甲苯溶液(0.025mmol/L)以0.06L/h(0.0015mmol/h)进行连续供给。同时,从连续聚合器的另一供给口,将乙烯以50g/h、将丙烯以40g/h、将5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)以3.2g/h、将氢气以0.25NL/h进行连续供给,以液相填满聚合器内,在聚合温度95℃、总压3.6MPaG、滞留时间30min的条件下进行连续溶液聚合。

[0914] 聚合器中生成的包含乙烯/丙烯/VNB共聚物的聚合溶液经由设于聚合器底部的排出口连续排出,导入为了保持聚合溶液温度而套管部被10kg/cm<sup>2</sup>水蒸气加热的连接管,在即将到达连接管之前附设注入作为催化剂失活剂的甲醇的供给口,以约0.15L/h的速度注入,与该聚合溶液合流。

[0915] 被水蒸气加热的连接管内的聚合溶液通过调节设于连接管终端部的压力控制阀的开度以维持3.6MPaG的方式被连续输送入闪蒸槽。予以说明的是,聚合器内的压力用压力调节阀进行调节以使其总为3.6MPaG。其结果是得到的乙烯-丙烯-VNB共聚物(A)中,由乙烯衍生的结构单元的重量分率为54.3重量%,由VNB衍生的结构单元的重量分率为0.8重量%,特性粘度 $[\eta]$ 为2.2dl/g,P值为45.0。表1中示出了物性。

[0916] (交联成型体的制造)

[0917] 使用BB-2型班伯里密炼机(神户制钢所制)混炼得到的乙烯-丙烯-VNB共聚物(A)100重量份、作为交联助剂的氧化锌(ZnO#1·氧化锌2级、HAKUSUITECH(株)公司制)5重量份、作为加工助剂的硬脂酸(硬脂酸TSUBAKI系列、日油(株)公司制)1重量份、炭黑(旭#60、旭CARBON(株)公司制)80重量份、作为软化剂的石蜡系油(PS-430、出光兴产(株)公司制)50重量份,得到橡胶配合物。在上述混炼中,将共聚物(A)捏和0.5分钟,接着放入氧化锌、硬脂酸、炭黑、石蜡系油,进行2分钟混炼。之后,使压头(ram)上升进行清洁,进一步进行1分钟混炼,得到橡胶配合物(A-1)。

[0918] 向该橡胶配合物(A-1)添加作为有机过氧化物的二枯基过氧化物的40%稀释品(PERCUMYL D-40、日油(株)公司制)6.8重量份,将得到的混合物使用8英寸辊(日本ROLL(株)公司制)以前辊的表面温度50℃、后辊的表面温度50℃、前辊的转速16rpm、后辊的转速18rpm进行卷绕混炼。

[0919] 关于混炼,如下进行:对上述混合物进行3次切割交替(cuts right and left)、6次滚圆,以厚度2.2~2.5mm的片得到橡胶组合物。

[0920] 使用得到的橡胶组合物片和100t加压成型机(KMF100-1E、甲高工业所制),以金属

模具温度170℃、10分钟的条件进行交联,得到厚度2mm、纵15cm、横15cm的交联体(A-2)片。使用交联体(A-2)片,测定断裂点强度(TB)、断裂点伸长率(EB)、硬度(HA)。

[0921] 此外,使用得到的交联体(A-2)片和100t加压成型机(KMF100-1E、甲高工业所制),以金属模具温度170℃、20分钟的条件进行交联,得到厚度12.5mm、直径29mm的交联体(A-3)。使用交联体(A-3),进行压缩永久应变的测定。

[0922] 将橡胶组合物所含的各成分的配合量和橡胶组合物、交联体的评价同时示于表1。

[0923] [实施例2~13]

[0924] (乙烯-丙烯-非共轭多烯共聚物(B)~(M)的制造)

[0925] 将共聚中使用的催化剂的种类、聚合器中导入的单体的种类和量按表1所示进行变更,除此以外,与实施例1同样地分别制造乙烯-丙烯-非共轭多烯共聚物(B)~(M)。将得到的各共聚物的物性示于表1。予以说明的是,表中,ENB的意思是亚乙基降冰片烯。

[0926] 另外,在表1中,催化剂的简称分别是指以下化合物。

[0927] E1:二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆

[0928] E2:二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆

[0929] E3:三苯基碳~~铀~~四(五氟苯基)硼酸盐

[0930] MAO:甲基铝氧烷

[0931] (交联成型体的制造)

[0932] 使用得到的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(B)~(M)来代替共聚物(A),除此以外,与实施例1同样地制造橡胶配合物(B-1)~(M-1)以及交联体(B-2)~(M-2)、(B-3)~(M-3),并且测定物性。将结果一同示在表1中。

[0933] [表1]

[0934]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
共聚物	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
聚合催化剂	E1/E3	E1/E3	E1/E3	E1/E3	E2/MAO	E2/MAO	E2/MAO	E2/MAO	E2/MAO	E2/MAO	E2/MAO	E2/MAO	E2/MAO
<共聚物性>													
乙烯- $\alpha$ -烯烃[摩尔比]	55/45	60/40	66/34	67/33	56/44	48/52	53/47	64/36	60/40	59/41	62/38	60/40	61/39
乙烯含量[wts]	54.3	59.2	64.4	65.4	55.6	47.7	52.9	63.2	59.3	55.8	61.0	59.0	59.7
ENB含量[wts]	0.8	1.4	2.0	2.1	1.5	1.0	0.6	0.6	0.8	4.7	1.7	1.3	1.0
VNB含量[wts]	0.8	1.4	2.0	2.1	1.5	1.0	0.6	0.6	0.8	4.7	1.7	1.3	1.0
总二烯含量[wts]	2.2	2.4	2.9	2.2	2.7	1.8	2.0	2.4	1.0	1.0	3.1	3.9	2.2
$[\eta]$ [dl/g]	45.0	92.7	152.5	94.4	29.1	7.7	7.0	10.5	3.9	4.1	104.1	124.1	31.4
P值( $\eta^*_{(w=3\%)/\eta^*_{(w=39\%)}}$ )	4.4	7.3	7.0	9.6	1.7	1.4	1.0	0.8	4.1	3.7	3.9	2.5	3.3
$P_1/([\eta]^*)^2$	4.8	8.4	11.9	12.6	9.1	6.1	3.5	3.4	4.5	28.4	9.9	7.7	6.0
VNB含量 $\times 6$	0.07	0.10	0.11	0.10	0.07	0.03	0.03	0.03	0.04	0.06	0.02	0.02	0.05
LCB <sub>3000C</sub>	171000	216000	241000	194000	178000	143000	130000	157000	75300	79800	289000	365000	199000
Mw	171000	216000	241000	194000	178000	143000	130000	157000	75300	79800	289000	365000	199000
$I=0.07 \times Lr(Mw)$	0.16	0.14	0.13	0.15	0.15	0.17	0.16	0.16	0.21	0.21	0.12	0.10	0.15
Mw $\times$ VNB含量/100/120.2	11.4	25.2	39.9	33.9	22.5	12.0	6.4	7.4	4.7	31.4	39.9	39.1	16.5
Mw $\times$ 二烯含量/100/120.2	11.4	25.2	39.9	33.9	22.5	12.0	6.4	7.4	4.7	31.4	39.9	39.1	16.5
$\text{Log}[\eta^*_{(w=3\%)/\eta^*_{(w=39\%)}}/\text{Log}[\eta^*_{(w=3\%)}]$	1.40	1.49	1.53	1.50	1.31	1.17	1.14	1.19	1.10	1.11	1.51	1.52	1.32
0.0753 $\times$ VNB-IV+1.42	1.55	1.64	1.74	1.75	1.66	1.56	1.52	1.52	1.54	2.17	1.68	1.62	1.58
<拉伸试验>													
硬度(Duro-A)	58	59	65	65	60	58	56	62	56	63	56	56	60
M100(MPa)	1.51	1.58	2.28	2.34	1.75	1.39	1.23	2.08	1.32	2.09	1.65	1.58	1.78
TB(MPa)	11.8	11.5	17.5	17.8	13.8	10.8	10.0	15.7	10.7	15.8	13.0	12.4	12.1
EB[%]	486	398	345	299	415	518	565	598	584	231	387	385	332
抗拉积	5735	4577	6038	5322	5727	5594	5650	9389	6249	3650	5031	4774	4017
<交联密度>													
$\times 10^{10}$ [个/∞]	2.0	2.5	3.2	3.5	2.6	2.0	1.5	1.8	1.8	4.1	2.9	2.8	3.2
<Os>													
150°C $\times$ 22h[%]	15	12	11	10	11	14	20	16	15	8	10	11	9
<耐热老化性>													
170°C $\times$ 168h													
硬度(Duro-A)	55	58	60	66	61	52	52	58	52	66	60	59	66
TB(MPa)	4.0	5.8	9.8	9.1	5.4	1.2	1.3	2.7	0.8	7.5	8.8	8.4	8.0
EB[%]	315	265	245	200	305	363	251	485	287	182	251	248	137
抗拉积	1260	1537	2401	1820	1647	436	328	1310	230	1215	2209	2083	1096
$\Delta H$	-3	-1	1	1	1	-6	-4	-4	-4	5	1	1	6
AR(%)/TB	34	50	56	51	39	11	13	17	7	47	68	68	68
AR(%)/EB	65	67	71	67	73	70	43	81	49	70	65	64	41
AR(%)/抗拉积	22	34	40	34	29	8	6	14	4	33	44	44	27

[0935] [比较例1~7]

[0936] 使用作为乙烯-丙烯-VNB共聚物或乙烯-丙烯-VNB-ENB共聚物的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(N)~(T)来代替共聚物(A),除此以外,与实施例1同样地制造橡胶配合物(N-1)~(T-1)以及交联体(N-2)~(T-2)、(N-3)~(T-3),测定物性。表2中示出了乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物(N)~(T)的物性和使用橡胶配合物(N-1)~(T-1)以及交联体(N-2)~(T-2)、(N-3)~(T-3)测定的物性。

[0937] 对于共聚物(N)~(S),共聚时使用的催化剂种类也一同示在表2中。予以说明的是,在表2中,催化剂种类的简称分别是指以下化合物。

[0938] E4: 钛, [N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-[1,2,3,3a,8a-.eta)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-s-引达省-1-基]硅烷氨合(2)-.kappa.N] [(1,2,3,4-,eta)-1,3-戊二烯]-, 立体异构体 (Titanium, [N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[1,2,3,3a,8a-.eta)-1,5,6,7-tetrahydro-2-methyl-s-indacen-1-yl] silanaminato (2)-.kappa.N] [(1,2,3,4-,eta)-1,3-pentadiene]-, stereoisomer)

[0939] E5: 二氯化乙氧基氧化钒  $\text{VOCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$

[0940] E6: 三氯化钒  $\text{VOCl}_3$

[0941] E7: 二乙基氯化铝  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

[0942] E8: 倍半乙基氯化铝  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$

[0943] E3: 三苯基碳铀四(五氟苯基)硼酸盐

[0944] [表2]

[0945]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
共聚物	N	O	P	Q	R	S	T
聚合催化剂	E5/E8	E6/E7/E8	E4/E3	E4/E3	E4/E3	E4/E3	
<共聚物物性>							
乙烯/ $\alpha$ -烯烃[摩尔比]	71/29	59/41	56/44	48/52	68/32	52/48	49/51
乙烯含量[wt%]	67.2	58.6	55.0	44.5	64.0	47.0	44.5
ENB含量[wt%]	4.7		2.3	7.6	5.4	9.5	8.9
VNB含量[wt%]		1.5				0.4	0.3
总二烯含量[wt%]	4.7	1.5	2.3	7.6	5.4	9.9	9.2
$[\eta]$ [dl/g]	3.3	1.9	2.2	1.9	3.4	1.6	2.4
P值( $\eta^*_{(c_0=0.1)} / \eta^*_{(c_0=100)}$ )	63.2	33.6	17.2	17.6	57.7	43.3	51.5
$P/([\eta]^{2.5})$	1.9	5.1	1.8	2.8	1.7	10.9	4.1
VNB含量 $\times 6$	0.0	9.1	0.0	0.0	0.0	2.3	1.8
$\text{LCB}_{1000c}$	0.04	0.15	0.08	0.09	0.03	0.30	0.04
Mw	320000	208000	153000	152000	310000	423000	243000
$1-0.07 \times \text{Ln}(\text{Mw})$	0.11	0.14	0.16	0.16	0.11	0.09	0.13
$\text{Mw} \times \text{VNB含量}/100/120.2$	0.0	26.3	0.0	0.0	0.0	13.4	6.1
$\text{Mw} \times \text{二烯含量}/100/120.2$	125.1	26.3	29.3	96.1	139.3	347.7	186.0
$\text{Log}\{\eta^*_{(c_0=0.01)}\} / \text{Log}\{\eta^*_{(c_0=10)}\}$	1.38	1.35	1.24	1.27	1.37	1.41	1.41
$0.0753 \times \text{VNB-IV}+1.42$	1.42	1.66	1.42	1.42	1.42	1.48	1.47
<拉伸试验>							
硬度(Duro-A)	64	55	58	58	65	58	58
M100[MPa]	2.15	1.39	1.04	1.15	2.20	1.48	1.09
TB[MPa]	16.1	9.0	6.9	8.5	16.4	10.3	8.5
EB[%]	487	452	690	552	441	364	445
抗拉积	7841	4068	4761	4692	7232	3749	3783
<交联密度> $\times 10^{19}$ [个/cc]	1.8	2.1	0.9	1.7	1.9	2.1	2.0
<Cs> 150°C $\times$ 22h[%]	21	14	37	20	18	15	17
<耐热老化性> 170°C $\times$ 168h							
硬度(Duro-A)	70	62	60	68	71	75	72
TB[MPa]	8	2.0	2.7	3.5	7.1	4.3	3.4
EB[%]	132	143	168	98	114	61	68
抗拉积	1056	286	454	343	809	262	231
$\Delta H$	6	7	2	10	6	17	14
AR(%)/TB	50	22	39	41	43	42	40
AR(%)/EB	27	32	24	18	26	17	15
AR(%)/抗拉积	13	7	10	7	11	7	6

[0946] [调制例1]

[0947] 乙烯-丙烯-VNB共聚物(S-1)的制造

[0948] 从容积1L的SUS制连续聚合器的供给口,将脱水精制后的己烷以1.5L/h、将三异丁基铝的己烷溶液(5mmol/L)以0.1L/h(0.5mmol/h)、将二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆的己烷溶液(0.01mmol/L)以0.03L/h(0.0003mmol/h)、将三苯基碳铀四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液(0.025mmol/L)以0.06L/h(0.0015mmol/h)进行连续供给。同时从连续聚合器的另一供给口,将乙烯以50g/h、将丙烯以38g/h、将5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)以6.1g/h、将氢气以0.3NL/h进行连续供给,以液相填满聚合器内,在聚合温度95℃、总压3.6MPaG、滞留时间30min的条件下进行连续溶液聚合。

[0949] 聚合器中生成的包含乙烯/丙烯/VNB共聚物的聚合溶液经由设于聚合器底部的排出口连续排出,导入为了保持聚合溶液温度而套管部被10kg/cm<sup>2</sup>水蒸气加热的连接管,在即将到达连接管之前附设注入作为催化剂失活剂的甲醇的供给口,以约0.15L/h的速度注入,与该聚合溶液合流。

[0950] 被水蒸气加热的连接管内的聚合溶液通过调节设于连接管终端部的压力控制阀的开度以维持3.6MPaG的方式被连续输送入闪蒸槽。予以说明的是,聚合器内的压力用压力调节阀进行调节以使其总为3.6MPaG。其结果是得到的乙烯-丙烯-VNB共聚物(S-1)中,由乙烯衍生的结构单元的重量分率为55.6重量%,由VNB衍生的结构单元的重量分率为1.5重量%,特性粘度 $[\eta]$ 为2.0dl/g。将物性示于表3。

[0951] [参考例1~4]

[0952] 乙烯-丙烯-VNB共聚物(S-1)的交联成型体特性

[0953] 将调制例1中得到的乙烯-丙烯-VNB共聚物(S-1)使用50t加压成型机(KMF50-1E、Kohtaki公司制),以温度100℃、4分钟的条件进行加压来成型为厚度2mm的片状,将其裁切,调制成100mm×100mm×2mm形状样品。对于得到的未交联的样品,将测定物性得到的结果示于表4(参考例1)。

[0954] 此外,对于得到的未交联的各样品,使用电子射线交联装置((株)NHV Corporation制、EPS800-35),以加速电压800kV的条件,并且以照射剂量分别为20kGy(参考例2)、60kGy(参考例3)、100kGy(参考例4)的条件(电流分别为2.2mA、5.8mA、9.4mA)照射电子射线,进行各样品的交联工序。将交联后的物性也一同示于表4。

[0955] [参考例5~12]

[0956] 使用具有表1所示的性状的乙烯-丙烯-ENB共聚物(S'-1)或乙烯-丙烯-VNB共聚物(S'-2)来代替乙烯-丙烯-VNB共聚物(S-1),除此以外,各自与参考例1~4同样地调制成片状的样品,测定未交联和电子射线照射交联所得的物性。表2中示出了结果。另外,对于共聚物(S'-1)和(S'-2),对于共聚时所使用的催化剂种类也一同示于表3。

[0957] [表3]

共聚物	调制例1		
	S-1	S'-1	S'-2
聚合催化剂	E1/E3	E4/E3	E6/E7/E8
<共聚物物性>			
乙烯/丙烯[摩尔比]	66/34	66/34	67/33
乙烯含量[质量%]	55.6	55.0	58.6
ENB含量[质量%]		2.3	
VNB含量[质量%]	1.5		1.5
Mw	130000	153000	208000
Mw × VNB含量/100/120.2	16.2	0.0	26.0
[η][dl/g]	2.0	2.2	1.9
P值( $\eta^*_{(\omega=0.1)} / \eta^*_{(\omega=100)}$ )	7.0	17.2	33.6
P值/([η] <sup>2.9</sup> )	1.0	1.8	5.1
VNB含量 × 6	9.0	0	9.0
LCB <sub>1000C</sub>	0.03	0.08	0.15
1-0.07 × Ln(Mw)	0.18	0.16	0.14

[0958] 予以说明的是,在表3中,催化剂种类的简称分别是指以下化合物。

[0960] E1:二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆

[0961] E3:三苯基碳硼四(五氟苯基)硼酸盐

[0962] E4:钛,[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-[1,2,3,3a,8a-.eta)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-s-引达省-1-基]硅烷氨合(2)-.kappa.N] [(1,2,3,4-,eta)-1,3-戊二烯]-,立体异构体

[0963] E6:三氯氧化钒 VOCl<sub>3</sub>

[0964] E7:二乙基氯化铝 Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl

[0965] E8:倍半乙基氯化铝 Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>

[0966] [表4]

[0967]

共聚物	S-1				S'-1				S'-2			
<聚合物性状> 乙烯[质量%] ENB[质量%] VNB[质量%] [η][dl/g]	55.6 1.5 1.97				55 2.3 2.16				58.6 1.5 1.92			
<照射条件> 表面预定线量(kGy)	0	20	60	100	0	20	60	100	0	20	60	100
<硫化橡胶物性> 硬度(Duro-A)	40	48	49	50	42	44	45	45	40	45	46	48
M100[MPa]		0.76	0.82	1.34		0.64	0.74	0.8		0.71	0.81	0.97
M200[MPa]	不能测定 (夹断)	0.87	1.12	2.89	不能测定 (夹断)	-	0.81	0.93	不能测定 (夹断)	-	1.00	1.15
M300[MPa]		0.94	2.01	4.12		-	0.83	1		-	1.15	2.10
TB[MPa]		1.8	2.3	4.3		0.65	2.4	1.3		1.4	1.8	2.3
EI[%]		1240	540	320		2030	950	490		1500	640	340
<压缩永久应变> Cs(70°C×22h)[%]		51	21	14		66	37	28		61	30	21
<交联密度> ×10 <sup>19</sup> [个/CC]	不能测定 (溶解)	0.6	5.2	13.6	不能测定 (溶解)	不能测定 (溶解)	0.7	2.3	不能测定 (溶解)	0.4	3.5	9.1

[0968] [实施例14]

[0969] 橡胶组合物(X-1)的交联成型体(电子射线交联)

[0970] 使用调制例1中得到的乙烯-丙烯-VNB共聚物(S-1) 30质量份、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR 1502) 70质量份、作为交联助剂的氧化锌(ZnO#1·氧化锌2级、HAKUSUI TECH(株)公司制) 5质量份、作为加工助剂的硬脂酸(硬脂酸TSUBAKI系列、日油(株)公司制) 1质量份、炭黑

(旭#60、旭CARBON(株)公司制)40质量份,使用BB-2型班伯里密炼机(神户制钢所制)进行混炼。在上述混炼中,将共聚物(S-1)和苯乙烯-丁二烯橡胶捏和0.5分钟,接着放入氧化锌、硬脂酸、炭黑,进行2分钟混炼。之后,使压头上升进行清洁,进一步进行1分钟混炼。接着,使用8英寸辊(日本ROLL(株)公司制),以前辊的表面温度50℃、后辊的表面温度50℃、前辊的转速16rpm、后辊的转速18rpm进行卷绕混炼。

[0971] 混炼中,对于上述混合物,进行3次切割交替,6次滚圆,得到成型为厚度2mm的片状的橡胶组合物(X-1)。将其剪切,制成橡胶组合物(X-1)的200mm×200mm×2mm形状样品。

[0972] 对于得到的橡胶组合物(X-1)的样品,以照射线量为60kGy的条件照射电子射线,进行交联工序。将交联后的物性示于表5。

[0973] [实施例15]

[0974] 橡胶组合物(X-2)的交联成型体(电子射线交联)

[0975] 在实施例14中,将调制例1中得到的乙烯-丙烯-VNB共聚物(S-1)的配合量变更为50质量份、将苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR 1502)的配合量变更为50质量份,除此以外,与实施例14同样地调制橡胶组合物(X-2)和其样品。

[0976] 对于得到的橡胶组合物(X-2)的样品,以照射线量为60kGy的条件照射电子射线,进行交联工序。将交联后的物性示于表5。

[0977] [比较例8~12]

[0978] 橡胶组合物的交联成型体(电子射线交联)

[0979] 在实施例1中,按表3所示采用树脂成分的配合量,除此以外,与实施例14同样地制造各橡胶组合物的样品,进行交联工序。将交联后的物性示于表5。

[0980] [表5]

[0981] 表5(电子射线交联)

[0982]

	实施例 14	实施例 15	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12
<b>&lt;树脂成分配合配方&gt;</b>							
S-1	30	50					
S'-1			0	30	50		
S'-2						30	50
SBR 1502	70	50	100	70	50	70	50
<b>&lt;照射条件&gt;</b>							
表面预定线量(kGy)	60	60	60	60	60	60	60
<b>&lt;硫化橡胶物性&gt;</b>							
硬度(Duro-A)	67	68	64	66	68	66	67
M100[MPa]	2.56	3.01	2.22	2.54	3.13	2.67	3.45
M200[MPa]	7.12	7.67	6.07	7.03	7.78	8.12	8.23
M300[MPa]	12.76	13.21	12.52	12.88	13.48	14.02	14.98
TB[MPa]	21.5	20.4	22.6	18.3	15.8	19.4	17.0
EB[%]	420	400	440	400	330	370	310
<b>&lt;动态疲劳试验&gt;</b>							
冲程 50%							
断裂时载荷[N]	17.4	18.1	16.7	18.6	19.8	19.1	21.3
断裂次数	8760	6321	10460	1680	1060	1250	980
冲程 100%							
断裂时载荷[N]	32.8	33.8	31.4	37.3	39.7	38.7	41.3
断裂次数	430	340	530	110	65	75	50
冲程 145%							
断裂时载荷[N]	47.6	49.3	45.1	60.8	67.1	62.1	69.8
断裂次数	68	48	90	6	3	3	2

[0983] 从上述结果可知,在包含本发明中特定的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯(S)和二烯系橡胶(苯乙烯-丁二烯橡胶)(T)的实施例14和15中,与包含其他的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯的比较例8~12相比,橡胶组合物通过电子射线被适当地交联,维持了二烯系橡胶所具有的优异的交联特性,并且交联成型体具有优异的机械特性。进一步,由于本申请实施例14和15的交联成型体包含乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯,因此显示出比苯乙烯-丁二烯橡胶更优异的耐候性。

[0984] [实施例16]

[0985] 橡胶组合物(X-3)的交联成型体(过氧化物交联)

[0986] 使用调制例1中得到的乙烯-丙烯-VNB共聚物(S-1)30质量份、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR 1502)70质量份、作为交联助剂的氧化锌(ZnO#1·氧化锌2级、HAKUSUI TECH(株)公司制)5质量份、作为加工助剂的硬脂酸(硬脂酸TSUBAKI系列、日油(株)公司制)1质量份、炭黑(旭#60、旭CARBON(株)公司制)40质量份,使用BB-2型班伯里密炼机(神户制钢所制)进行混炼,得到橡胶配合物。在上述混炼中,将共聚物(S-1)和苯乙烯-丁二烯橡胶捏和0.5分钟,接着放入氧化锌、硬脂酸、炭黑,进行2分钟混炼。之后,使压头上升进行清洁,进一步进行1分

钟混炼得到橡胶配合物。

[0987] 向得到的橡胶配合物中添加作为有机过氧化物的二枯基过氧化物的40%稀释品(PERCUMYL D-40、日油(株)公司制)3.4质量份,将得到的混合物使用8英寸辊(日本ROLL(株)公司制)以前辊的表面温度50℃、后辊的表面温度50℃、前辊的转速16rpm、后辊的转速18rpm进行卷绕混炼。

[0988] 混炼中,对上述混合物进行3次切割交替,6次滚圆,得到成型为厚度2mm的片状的橡胶组合物(X-3)。将其剪切,制成橡胶组合物(X-3)的200mm×200mm×2mm形状样品。

[0989] 对于得到的橡胶组合物(X-3)的片状样品,使用100t加压成型机(KMF100-1E、甲高工业所制),以金属模具温度170℃、10分钟的条件进行交联工序。表6中示出了交联后的物性。

[0990] [实施例17]

[0991] 橡胶组合物(X-4)的交联成型体(过氧化物交联)

[0992] 在实施例16中,将调制例1中得到的乙烯-丙烯-VNB共聚物(S-1)的配合量变更为50质量份、将苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR 1502)的配合量变更为50质量份,除此以外,与实施例16同样地制造橡胶组合物(X-4)的片状样品,进行交联工序。将交联后的物性示于表6。

[0993] [比较例13~17]

[0994] 橡胶组合物的交联成型体(过氧化物交联)

[0995] 在实施例16中,按表6所示采用树脂成分的配合量,除此以外,与实施例16同样地制造各橡胶组合物的样品,进行交联工序。将交联后的物性示于表6。

[0996] [表6]

[0997] 表6(过氧化物交联)

[0998]

	实施例 16	实施例 17	比较例 13	比较例 14	比较例 15	比较例 16	比较例 17
<树脂成分配合配方>							
S-1	30	50					
S'-1			0	30	50		
S'-2						30	50
SBR 1502	70	50	100	70	50	70	50
<过氧化物配合>							
二枯基过氧化物	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
<硫化橡胶物性>							
硬度(Duro-A)	69	71	65	67	69	68	70
M100[MPa]	5.04	6.43	4.12	4.98	6.78	5.12	7.98
M200[MPa]	13.45	14.67	11.87	13.23	14.11	15.21	-
M300[MPa]	-	-	20.12	-	-	-	-
TB[MPa]	18.8	16.7	25.8	17.7	14.3	18.4	15.2
EB[%]	290	230	320	280	210	250	180
<动态疲劳试验>							
冲程 50%							
断裂时载荷[N]	27.1	29.1	26.2	27.4	30.1	29.4	32.1
断裂次数	520	460	810	390	150	320	120
冲程 100%							
断裂时载荷[N]	41.8	46.1	41.2	43.2	51.2	45.1	54.1
断裂次数	40	28	45	25	10	17	7
冲程 145%							
断裂时载荷[N]	70.8	73.1	70.4	72.1	80.1	75.1	83.1
断裂次数	1	1	1	1	1	1	1

[0999] 从上述结果可知,在包含本发明中特定的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯(S)和二烯系橡胶(苯乙烯-丁二烯橡胶)(T)的实施例16和17中,橡胶组合物表现出良好的交联特性,与包含其他的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯的比较例14~17相比,交联成型体的耐动态疲劳特性优异。进一步,由于实施例16和17的交联成型体包含乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯,因此表现出比苯乙烯-丁二烯橡胶更优异的耐候性。

[1000] [调制例2] (乙烯-丙烯-VNB共聚物(A-1)的制造

[1001] 从容积1L的SUS制连续聚合器的供给口,将脱水精制后的己烷以1.5L/h、将三异丁基铝的己烷溶液(5mmol/L)以0.1L/h(0.5mmol/h)、将二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氧化锆(表7中的E1)的己烷溶液(0.01mmol/L)以0.03L/h(0.0003mmol/h)、将三苯基碳铀四(五氟苯基)硼酸盐(表7中的E3)的甲苯溶液(0.025mmol/L)以0.06L/h(0.0015mmol/h)进行连续供给。同时,从连续聚合器的另一供给口,将乙烯以50g/h、将丙烯以38g/h、将5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)以6.1g/h、将氢气以0.3NL/h进行连续供给,以液相填满聚合器内,在聚合温度95℃、总压3.6MPaG、滞留时间30min的条件下进

行连续溶液聚合。

[1002] 聚合器中生成的包含乙烯/丙烯/VNB共聚物的聚合溶液经由设于聚合器底部的排出口连续排出,导入为了保持聚合溶液温度而套管部被10kg/cm<sup>2</sup>水蒸气加热的连接管,在即将到达连接管之前附设注入作为催化剂失活剂的甲醇的供给口,以约0.15L/h的速度进行注入,与该聚合溶液合流。

[1003] 被水蒸气加热的连接管内的聚合溶液通过调节设于连接管终端部的压力控制阀的开度以维持3.6MPaG的方式连续送入闪蒸槽。予以说明的是,聚合器内的压力用压力调节阀进行调节以使其总为3.6MPaG。其结果是得到的乙烯-丙烯-VNB共聚物(A-1)中,由乙烯衍生的结构单元的重量分率为55.6重量%,由VNB衍生的结构单元的重量分率为1.5重量%,特性粘度 $[\eta]$ 为2.0dl/g。将物性示于表7。

[1004] 乙烯-丙烯-非共轭多烯共聚物(A-2~A-4)

[1005] 在以下实施例和比较例中,作为乙烯-丙烯-非共轭多烯共聚物(A-2)~(A-4),使用下表7所示的性状的物质。

[1006] [表7]

[1007]

共聚物	A-1	A-2	A-3	A-4
聚合催化剂	E1/E3	E6/E7/E8	E5/E8	E4/E3
<共聚物物性>				
$[\eta]$ [dl/g]	2.0	1.9	4.5	3.35
乙烯含量[wt%]	55.6	58.6	57	67.2
ENB含量[wt%]	-	-	7.3	4.7
VNB含量[wt%]	1.5	1.5	-	-
ML (1+4) 100°C	45	38	-	-
ML (1+4) 125°C			74	51
油展量(phr)	-	-	48	40

[1008] 予以说明的是,表7中,催化剂种类的简称分别是指以下化合物。

[1009] E1:二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆

[1010] E3:三苯基碳~~铀~~四(五氟苯基)硼酸盐

[1011] E5:二氯化乙氧基氧化钒 VOCl<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

[1012] E6:三氯氧化钒 VOCl<sub>3</sub>

[1013] E7:二乙基氯化铝 Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl

[1014] E8:倍半乙基氯化铝 Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>

[1015] [实施例18]

[1016] 作为第一阶段,首先,使用BB-2型班伯里密炼机(神户制钢所制)将调制例2中得到的乙烯-丙烯-VNB共聚物(A-1)100重量份捏和30秒,接着向其中加入表2中的第一阶段之余全部配合组成,即炭黑(MAF炭黑:SEAST 116(东海CARBON制))5重量份、微粉硅酸(Ultrasil360、比表面积:50m<sup>2</sup>/g、Degussa-Huls公司制)45重量份、硅烷偶联剂( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷:A174、日本Unicar公司制)1.5重量份、抗氧化剂(4,4-二枯基二亚苯胺:NOCRAC CD(大内新兴公司制))4重量份和石蜡系油(Diana Process PW-380(出

光兴产公司制) 55重量份,进行2分钟混炼。之后,使压头上升进行清洁,进一步,进行1分钟混炼,在约165℃排出,得到第一阶段的配合物。该混炼以填充率75%进行。

[1017] 接着,作为第二阶段,将第一阶段中得到的配合物卷绕在8英寸辊(日本ROLL(株)公司制、前辊的表面温度50℃、后辊的表面温度50℃、前辊的转速16rpm、后辊的转速18rpm)上,向其中加入含有氢化甲硅烷基(SiH基)的化合物((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO-(SiH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>6</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)所示的化合物:信越化学公司制) 2重量份、反应控制剂(3,5-二甲基-1-己基-3-醇、信越化学公司制):0.4重量份进行10分钟混炼后,作为催化剂,加入铂系催化剂(氯铂酸+[CH<sub>2</sub>=CH(Me)SiO]<sub>4</sub>配位化合物、信越化学公司制) 0.2重量份,进行5分钟混炼,得到作为混炼物的未交联的橡胶配合物。

[1018] 将该混炼物制成片状,使用50吨加压成型机在40℃进行6分钟加压,调整为厚度2mm的未交联橡胶片。接着,将上述未交联橡胶片在200℃气氛的HAV(热空气硫化槽)中放置5分钟,无压下制作交联片(热风交联)。使用其进行耐刮划性试验。

[1019] 此外,将上述未交联橡胶片在160℃进行10分钟加压,制作厚度2mm的硫化片。使用该硫化片进行拉伸试验、硬度试验和耐热老化性试验。

[1020] 此外进一步,将作为混炼物的未交联的上述橡胶配合物使用直径29mm、高度12.5mm的金属模具成型为块状,在金属模具内以160℃进行15分钟加热,制作块状的交联体。使用其进行压缩永久应变(CS)的测定。

[1021] 将结果示于表8。

[1022] [实施例19~21、比较例18~20]

[1023] 在实施例18中,按表8所示采用第一阶段和第二阶段中配合的各配合物的种类和量,除此以外,与实施例18同样地制作未交联的橡胶配合物和未交联橡胶片。

[1024] 接着,使用得到的未交联橡胶片与实施例18同样地制作利用热风交联的交联片。使用其进行耐刮划性试验。

[1025] 此外,使用得到的未交联橡胶片,对于实施例19、20和比较例18,与实施例18同样地采用160℃×10分钟的条件,对于实施例21和比较例19、20,采用170℃×15分钟的条件,除此以外,与实施例18同样地制作利用加压交联的交联片。使用其进行拉伸试验、硬度试验和耐热老化性试验。

[1026] 此外,将上述未交联的橡胶配合物使用直径29mm、高度12.5mm的金属模具成型为块状,在金属模具内,对于实施例19和实施例20,以160℃×15分钟的条件进行加热,对于实施例21、比较例19和比较例20,以170℃×20分钟的条件进行加热,分别制作块状的交联体。使用其进行压缩永久应变(CS)的测定。

[1027] 将结果示于表8。

[1028] [表8]

		实施例	实施例	实施例	比较例	实施例	比较例	比较例
		18	19	20	18	21	19	20
配合组成	第一阶段	共聚物 A-1	100	100	100		100	
		共聚物 A-2				100	100	
		共聚物 A-3						150
		氧化锌 1)					5	5
		硬脂酸					1	1
		炭黑 2)	5	5	5	5	5	5
		微粉硅酸 3)	45	45	45	45	45	45
		硅烷偶联剂 4)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		抗氧化剂A 5)					4	4
		抗氧化剂B 6)	4	4	4	4		
		抗氧化剂C 7)	2	2	2	2	2	2
		石蜡系油 8)	55	55	55	55	55	55
	第二阶段	二枯基过氧化物 9)					5.1	5.1
	ZMA 10)					2	2	
	含有氢化甲硅烷基的化合物 11)	2	2.5	3	3			
	铂系催化剂 12)	0.2	0.2	0.2	0.2			
	反应抑制剂 13)	0.4	0.4	0.4	0.4			
<交联橡胶物性>								
	M100 [MPa]	1.54	1.60	1.69	1.51	1.78	1.58	1.61
	M200 [MPa]	3.89	3.95	4.01	3.78	4.15	3.84	4.01
	M300 [MPa]	6.95	7.22	7.69	6.89	8.01	7.64	7.78
	TB [MPa]	14.3	15.2	16.3	12.8	16.4	12.7	15.6
	EB [%]	640	550	490	490	430	430	430
	HA [邵氏A硬度]	53	55	55	54	53	54	53
<耐热老化性>								
	A <sub>R</sub> (T <sub>R</sub> )	100	100	105	115	100	108	132
	A <sub>R</sub> (E <sub>R</sub> )	100	97	95	86	100	90	82
<动态特性>								
	1Hz-tanδ	0.049	0.042	0.031	0.051	0.035	0.047	0.052
	10Hz-tanδ	0.068	0.055	0.049	0.071	0.051	0.060	0.060
<热风交联(HAV)橡胶的特性>								
	耐刮划性	A	A	A	A	D	D	D

- [1029] 配合组成
- [1030] 1) 水锌矿:氧化锌(HAKUSUI TECH公司制)
- [1031] 2) MAF炭黑:SEAST 116(东海CARBON公司制)
- [1032] 3) 微粉硅酸:Ultrasil360、比表面积50m<sup>2</sup>/g(Degussa-Huls公司制)
- [1033] 4) γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(日本Unicar公司制:A174)
- [1034] 5) 2-巯基苯并咪唑(2-mercaptobendaimidazole)(大内新兴公司制:NOCRAC MB)
- [1035] 6) 4,4-二枯基二亚苯胺(大内新兴公司制:NOCRAC CD)
- [1036] 7) 四-[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷(Ciba Specialty Chemicals公司制:Irganox1010)
- [1037] 8) 石蜡系油:Diana Process PW-380(出光兴产公司制)
- [1038] 9) 二枯基过氧化物:KAYACUMYL D-40C(化药AKZO公司制)
- [1039] 10) ZMA:甲基丙烯酸锌(川口化学公司制)
- [1040] 11) 信越化学公司制:
- [1041] X-93-1346((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO-(SiH(CH<sub>3</sub>)-O)-)<sub>6</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)
- [1042] 12) 信越化学公司制:X-93-1410(氯铂酸+[CH<sub>2</sub>=CH(Me)SiO]<sub>4</sub>配位化合物)

[1043] 13) 信越化学公司制:X-93-1036 (3,5二甲基-1-己基-3-醇)

[1044] 从表8的结果可知,在实施例18~21中,可得到机械强度与防振特性的平衡优异的交联成型体。对于将本发明中特定的各条件全都满足的乙烯-丙烯-VNB共聚物(A-1)用作共聚物成分的实施例18~21,认为与以往公知的乙烯 $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物相比,共聚物(A-1)的长链支链少,得到的交联成型体的交联结构均匀,因此能够得到这样的结果。

[1045] [实施例22、比较例21、22]

[1046] 在实施例18中,按表9所示采用第一阶段和第二阶段中配合的各配合物的种类和量,除此以外,与实施例18同样地制作未交联的橡胶配合物和未交联橡胶片。

[1047] 使用得到的未交联橡胶片,采用170℃ $\times$ 10分钟的条件,除此以外,与实施例18同样地制作利用加压交联的交联片。使用其进行拉伸试验、硬度试验和耐热老化性试验。

[1048] 此外,将混炼物使用直径29mm、高度12.5mm的金属模具成型为块状,在金属模具内,以170℃ $\times$ 15分钟的条件进行加热,分别制作块状的交联体。使用其进行压缩永久应变(CS)的测定。

[1049] 将结果示于表9。

[1050] [表9]

[1051]

			实施例	比较例	比较例
			2 2	2 1	2 2
配合组成	第一阶段	共聚物 A-1	100		
		共聚物 A-2		100	
		共聚物 A-4			140
		氧化锌 1)	5	5	5
		硬脂酸	1	1	1
		炭黑 2)	5	5	5
		微粉状湿式二氧化硅 3')	30	30	30
		硅烷偶联剂 4)	1.5	1.5	1.5
		抗氧化剂 A 5)	2	2	2
	石蜡系油 8)	50	50	10	
	第二阶段	二枯基过氧化物 9)	6.8	6.8	6.8
		ZMA 10)	2	2	2
		硫	0.2	0.2	0.2
<交联橡胶物性>					
M100 [MP a]			1.15	1.21	1.19
M200 [MP a]			2.08	2.24	2.11
M300 [MP a]			3.42	3.68	3.57
TB [MP a]			18.4	15.8	21.0
EB [%]			580	450	700
HA [邵氏A硬度 ]			51	51	51
<压缩永久应变>					
150°C×70h[%]			23	22	31
<耐热老化性>					
A <sub>R</sub> (T <sub>B</sub> )			100	110	122
A <sub>R</sub> (E <sub>B</sub> )			100	85	80
<动态特性>					
1Hz-tanδ			0.014	0.018	0.023
10Hz-tanδ			0.021	0.024	0.043

[1052] 1) 水锌矿:氧化锌(HAKUSUI TECH公司制)

[1053] 2) MAF炭黑:SEAST 116(东海CARBON公司制)

[1054] 3')湿式二氧化硅:HISIL 233、比表面积150m<sup>2</sup>/g(PPG INDUSTRIES公司制)

[1055] 4) γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(日本Unicar公司制:A174)

[1056] 5) 2-巯基苯并咪唑(2-mercaptobendaimidazole)(大内新兴公司制:NOCRAC MB)

[1057] 8) 石蜡系油:Diana Process PW-380(出光兴产公司制)

[1058] 9) 二枯基过氧化物:KAYACUMYL D-40C(化药AKZO公司制)

[1059] 10) ZMA:甲基丙烯酸锌(川口化学公司制)

[1060] 从表9的结果可知,在实施例22中,可得到耐热老化性与防振特性的平衡优异的交联成型体。对于将本发明中特定的各条件全都满足的乙烯-丙烯-VNB共聚物(A-1)用作共聚物成分的实施例22,认为与以往公知的乙烯 $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物相比,共聚物(A-1)的长链支链少,得到的交联成型体的交联结构均匀,因此能够得到这样的结果。

[1061] 产业可利用性

[1062] 本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物和使用其的橡胶组合物能够适当地用于各种橡胶用途以及交联橡胶用途,例如,可适当地用于轮胎用橡胶、O型圈、工业用辊、包装(例如,冷凝器包装)、垫圈、传送带(例如,绝热传送带、复印机传送带、输送带)、汽车用软管等软管类(例如,输水软管、制动液储罐软管、散热器软管、空气软管)、防振橡胶、防振材或减振材(例如,发动机架、电动机架)、消声器吊胶、海绵(例如,密封条海绵、绝热海绵、防护海绵、微发泡海绵)、电缆(点火电缆、包胶电缆、高压电缆)、电线被覆材(高压电线被覆材、低压电线被覆材、船舶用电缆被覆材)、窗导槽密封条、彩色表皮材、送纸辊、屋顶板等。

[1063] 本发明的交联成型体能够没有限制地用于具有橡胶特性的各种制品的用途,耐候性特别优异,因此也能够适当地用于轮胎、电线被覆材等在室外长期使用的用途。本发明的交联成型体尤其能够适当地适用于构成各种轮胎的至少一部分的轮胎构件用途。作为轮胎构件,例如,可举出轮胎内衬层、轮胎内胎、轮胎垫带、轮胎胎肩、轮胎胎圈、轮胎胎面和轮胎胎侧等。

[1064] 本发明的树脂组合物能够适当地用于交联成型体和防振橡胶制品的制造。作为交联成型体和防振橡胶制品,例如,可举出汽车用防振橡胶、汽车用消声器吊胶、铁路用防振橡胶、产业机械用防振橡胶、建筑用免震橡胶、发动机架、包装、套管、护具、垫圈、空气弹簧、环形支座、冲击缓冲用缓冲块、护舷材、可弯曲接头、动力阻尼器等。