

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-213822

(P2011-213822A)

(43) 公開日 平成23年10月27日(2011.10.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 210/02 (2006.01)	CO8F 210/02	4F074
CO8F 210/08 (2006.01)	CO8F 210/08	4J002
CO8F 236/20 (2006.01)	CO8F 236/20	4J100
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	4J128
CO8J 9/12 (2006.01)	CO8J 9/12 CES	

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-82136 (P2010-82136)  
 (22) 出願日 平成22年3月31日 (2010.3.31)

(71) 出願人 00005887  
 三井化学株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
 (74) 代理人 110001070  
 特許業務法人SSINPAT  
 (72) 発明者 竹原 明宣  
 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会  
 社内  
 (72) 発明者 石井 雄二  
 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会  
 社内  
 (72) 発明者 山田 仁美  
 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会  
 社内

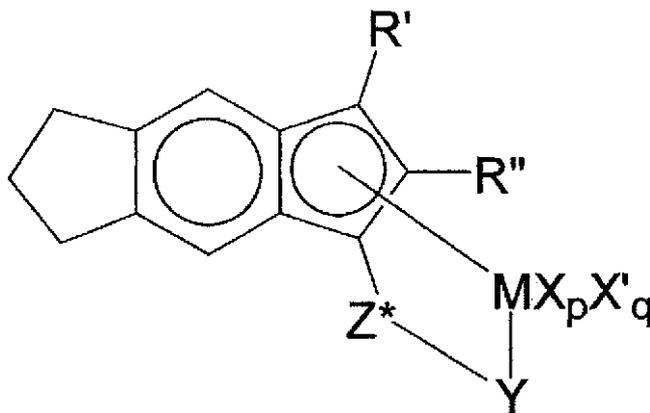
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体、該共重合体を含むゴム組成物および該組成物の用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 様々な用途に用いることが可能なエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を提供する。

【解決手段】 下記式(I)で表わされる触媒を用いて合成されるエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体。式(I)中、MはTi、Yは-NR<sup>\*</sup>-、Z<sup>\*</sup>は-SiR<sup>\*</sup><sub>2</sub>-、X'は1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンまたは、1,3-ペンタジエン、Xは2-(N,N-ジメチルアミノ)ベンジル。

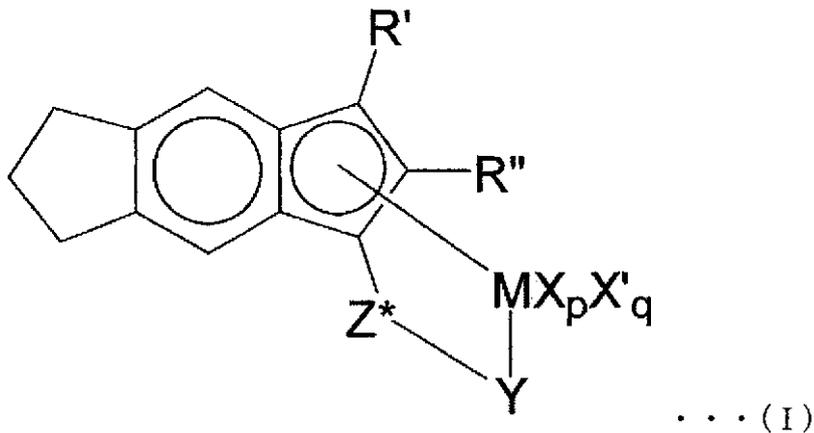


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 (I) で表わされる構造を有する触媒を用いて合成されることを特徴とするエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体。

## 【化 1】



10

(式 (I) 中、 $R'$  および  $R''$  はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり、 $M$  はチタンであり、 $Y$  は  $-NR^*$  - であり、 $Z^*$  は  $-SiR^*_2-$  であり、前記  $R^*$  は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル

20

基であり、 $p$  および  $q$  のうち一方は 0 であり、他方は 1 であり、  
 $p$  が 0 かつ  $q$  が 1 である場合には、 $M$  は + 2 の酸化状態であり、 $X'$  は 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエンまたは、1, 3 - ペンタジエンであり、

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

## 【請求項 2】

エチレンに由来する構造単位を 50 ~ 95 モル%、ブテンに由来する構造単位を 4.9 ~ 49.9 モル%、および非共役ポリエンに由来する構造単位を 0.1 ~ 5 モル% (但し、エチレンに由来する構造単位、ブテンに由来する構造単位、および非共役ポリエンに由来する構造単位の合計を 100 モル%とする) 含有する請求項 1 に記載のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体。

30

## 【請求項 3】

非共役ポリエンが、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン (ENB) および 5 - ビニル - 2 - ノルボルネン (VNB) から選択される少なくとも 1 種の非共役ポリエンである請求項 1 または 2 に記載のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を含むゴム組成物。

## 【請求項 5】

請求項 4 に記載のゴム組成物を架橋することにより得られる架橋ゴム。

40

## 【請求項 6】

請求項 4 に記載のゴム組成物を架橋および発泡することにより得られる架橋発泡体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体、該共重合体を含むゴム組成物および該組成物の用途に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

エチレン・ - オレフィン共重合体ゴムやエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン

50

共重合体ゴムは、主鎖に不飽和結合を持たないため、共役ジエン系のゴムと比較して耐候性、耐熱性および耐オゾン性に優れる。これらの共重合体ゴムを含むゴム組成物、該組成物の架橋体、および該組成物の発泡体は上記性質を利用し、自動車工業部品、工業用ゴム製品、電気絶縁材、土木建材用品およびゴム引布等のゴム製品等に広く用いられている。

【0003】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを得ることが可能な触媒としては様々な触媒が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

【特許文献1】特表2001-522398号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、様々な用途に用いることが可能なゴム組成物、該ゴム組成物に含有されるエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、以下のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を含有するゴム組成物は、様々な用途に用いることが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

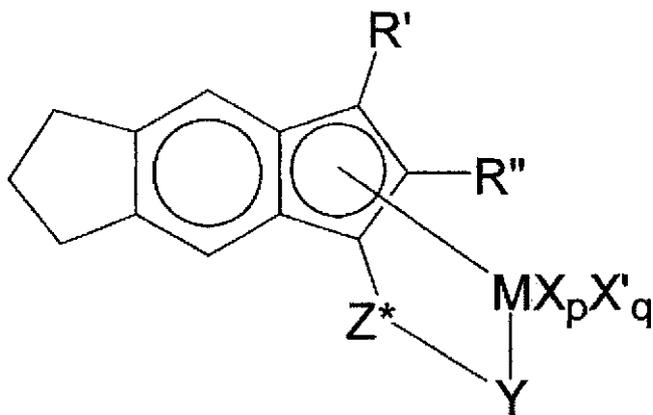
20

【0007】

すなわち、本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体は、下記式(I)で表わされる構造を有する触媒を用いて合成されることを特徴とする。

【0008】

【化1】



30

... (I)

(式(I)中、 $R'$ および $R''$ はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、 $M$ はチタンであり、 $Y$ は $-NR^*$ であり、 $Z^*$ は $-SiR^*_2-$ であり、前記 $R^*$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、 $p$ および $q$ のうち一方は0であり、他方は1であり、

40

$p$ が0かつ $q$ が1である場合には、 $M$ は+2の酸化状態であり、 $X'$ は1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンまたは、1,3-ペンタジエンであり、

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

【0009】

前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体は、エチレンに由来する構造単位を50~95モル%、ブテンに由来する構造単位を4.9~49.9モル%、および非共役ポリエンに由来する構造単位を0.1~5モル%（但し、エチレンに由来する構造単位、ブ

50

テンに由来する構造単位、および非共役ポリエンに由来する構造単位の合計を100モル%とする)含有することが好ましい。

【0010】

非共役ポリエンが、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)および5-ビニル-2-ノルボルネン(VNB)から選択される少なくとも1種の非共役ポリエンであることが好ましい。

【0011】

本発明のゴム組成物は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を含む。

本発明の架橋ゴムは、前記ゴム組成物を架橋することにより得られる。

本発明の架橋発泡体は、前記ゴム組成物を架橋および発泡することにより得られる。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を含むゴム組成物は、様々な用途に、好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

次に本発明について具体的に説明する。

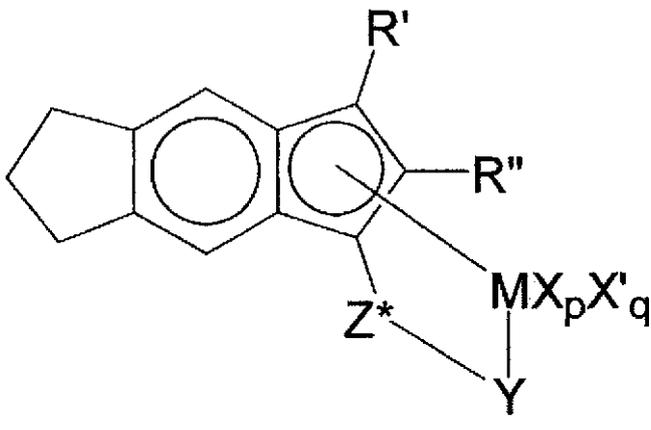
〔エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体〕

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体は、下記式(I)で表わされる構造を有する触媒を用いて合成されることを特徴とする。

20

【0014】

【化2】



30

(式(I)中、R'およびR''はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、Mはチタンであり、Yは-NR\*であり、Z\*は-SiR\*<sub>2</sub>であり、前記R\*は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、pおよびqのうち一方は0であり、他方は1であり、

pが0かつqが1である場合には、Mは+2の酸化状態であり、X'は1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンまたは、1,3-ペンタジエンであり、

40

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

【0015】

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体は、エチレン、ブテン、および非共役ポリエンを単量体とし、該原料に由来する構造単位を有する共重合体である。本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体としては、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよいが、好ましくはランダム共重合体である。

【0016】

非共役ポリエンとしては、環状または鎖状の非共役ポリエンが用いられる。環状の非共役ポリエンとしては、例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、ジシクロペ

50

ンタジエン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン ( VNB )、ノルボルナジエンおよびメチルテトラヒドロインデンなどが挙げられる。鎖状の非共役ポリエンとしては、例えば 1, 4 - ヘキサジエン、7 - メチル - 1, 6 - オクタジエン、4 - エチリデン - 8 - メチル - 1, 7 - ノナジエンおよび 4 - エチリデン - 1, 7 - ウンデカジエンなどが挙げられる。

【 0017】

中でも非共役ポリエンとしては、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン ( ENB )、ジシクロペンタジエン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン ( VNB ) が好ましく用いられ、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン ( ENB )、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン ( VNB ) が特に好ましく用いられる。これらの非共役ポリエンは、入手容易性および架橋ゴムの機械物性が優れるという観点から好ましい。また、非共役ポリエンは、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を用いてもよい。

10

【 0018】

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体は、エチレンに由来する構造単位を 50 ~ 95 モル% およびブテンに由来する構造単位を 4.9 ~ 49.9 モル% 含有することが好ましく、エチレンに由来する構造単位を 70 ~ 95 モル% およびブテンに由来する構造単位を 4.9 ~ 29.9 モル% 含有することがより好ましい。さらに、非共役ポリエンに由来する構造単位は、0.1 ~ 5 モル% 含有することが好ましく、0.1 ~ 3 モル% 含有することがより好ましい。但し、エチレンに由来する構造単位、ブテンに由来する構造単位、および非共役ポリエンに由来する構造単位の合計を 100 モル% とする。

【 0019】

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体が含有する、各構造単位の量は、エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を製造する際の各モノマーの供給量の割合を調整することにより、前記範囲とすることができる。

20

【 0020】

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体は、前述のように前記式 ( I ) で表わされる構造を有する触媒を用いて合成される。

前記炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基としてはメチル基、エチル基、ブチル基などの直鎖状アルキル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基などの分岐状アルキル基が挙げられる。

【 0021】

前記 R' としては、水素原子またはメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。また、前記 R'' としては、水素原子またはメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

30

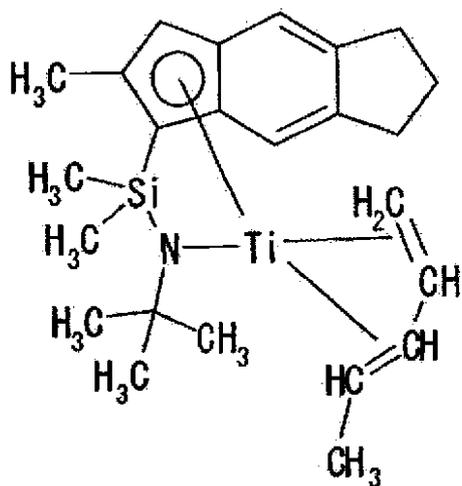
【 0022】

前記式 ( I ) で表わされる構造を有する触媒としては、得られる架橋ゴムの低分子量成分によるフォギングおよびベタが抑制されるといった観点から、( *t*-ブチルアミド)ジメチル( <sup>5</sup>-2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム ( II ) 1, 3-ペンタジエン(別名:( *t*-ブチルアミド)ジメチル( <sup>5</sup>-2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム ( II ) 1, 3-ペンタジエン)(式 ( II ) で表される構造を有する触媒)が特に好ましい。なお、式 ( II ) で表わされる構造を有する触媒は、例えば特表 2001-522398 号公報に記載された方法で得ることができる。

40

【 0023】

【化 3】



... (I I)

10

前記式 ( I ) で表わされる構造を有する触媒は、非共役ポリエンの重合性に優れている。また、前記触媒を用いて合成される本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体は、分子量分布および組成分布が狭く、均一な分子構造を有する共重合体である。このため、本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を含むゴム組成物、該組成物から得られる架橋ゴム、架橋発泡体は、表面外観に優れる傾向がある。

20

【 0 0 2 4 】

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体は前記式 ( I ) で表わされる構造を有する触媒を主触媒とし、ホウ素系化合物および/またはトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を共触媒として用い、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素を溶媒とし、攪拌機付き反応器を用いた連続法またはバッチ法によって合成することができる。

【 0 0 2 5 】

ホウ素系化合物としては、例えば、トリチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジ (水素化タローアルキル) メチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (s - ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジメチルアニリニウム n - ブチルトリス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムベンジルトリス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (4 - (t - ブチルジメチルシリル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (4 - (トリイソプロピルシリル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムペンタフルオロフェノキシトリス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジエチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジメチル - 2, 4, 6 - トリメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジエチルアニリニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレートおよび N, N - ジメチル - 2, 4, 6 - トリメチルアニリニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート; ジ (イソプロピル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n - ブ

30

40

50

チル)アンモニウムテトラキス(2,3,4,6-テトラフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(t-ブチル)アンモニウムテトラキス(2,3,4,6-テトラフルオロフェニル)ボレート、およびジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのジアルキルアンモニウム塩;トリフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(o-トリル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、およびトリ(2,6-ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどの三置換されたホスホニウム塩;ジフェニルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジ(o-トリル)オキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、およびジ(2,6-ジメチルフェニル)オキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどの二置換されたオキシニウム塩;ジフェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジ(o-トリル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、およびビス(2,6-ジメチルフェニル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどの二置換されたスルホニウム塩が挙げられる。

10

#### 【0026】

有機アルミニウム化合物としては、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)が挙げられる。

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を合成する際の反応温度は、通常-20~200であり、好ましくは0~150である。重合圧力は通常0MPaを超えて~8MPa(ゲージ圧)、好ましくは0MPaを超えて~5MPa(ゲージ圧)の範囲である。反応時間(共重合が連続法で実施される場合は平均滞留時間)は、触媒濃度および重合温度などの条件によって異なるが、通常0.5分間~5時間、好ましくは10分間~3時間である。さらに、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

20

#### 【0027】

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を合成する際の、各モノマーの仕込み量(供給量)としては特に限定はないが、重合に用いる原料の量比は、エチレン1モルあたり、通常、ブテンを0.1~1モル、非共役ポリエンを0.01~0.1モル、好ましくはブテンを0.1~0.5モル、非共役ポリエンを0.01~0.06モルである。前記範囲内で、各単量体を供給することにより、好適に本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を得ることができる。

30

#### 【0028】

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体は、ASTM D1238に記載の方法で測定した190、2.16kg加重における、メルトフローレート(MFR)が、通常は0.1~10g/10分であり、好ましくは0.5~5g/10分である。前記範囲内では、エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体および該共重合体を含む組成物の成形性に優れるため好ましい。

#### 【0029】

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体は、100で測定されるムーニー粘度[ML(1+4)100]の上限が200、好ましくは100、より好ましくは90、特に好ましくは80、もっとも好ましくは60であり、下限が5、好ましくは10である。さらに具体的にいえば、100で測定されるムーニー粘度[ML(1+4)100]は5~200、好ましくは5~90、より好ましくは5~80、もっとも好ましくは10~60である。この範囲にあると本発明エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を含む組成物を用いて、高発泡体を得ることが可能であり、また、エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を他の成分と混練する際の混練安定性に優れる。

40

#### 【0030】

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

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体は、JIS K 7112に準拠して測定される密度が、800~1000kg/m<sup>3</sup>であることが好ましく、850~9

50

50 kg/m<sup>3</sup>であることがより好ましい。前記範囲内では得られる架橋ゴムの機械物性が優れるため好ましい。

【0031】

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体の極限粘度[ ]は、通常0.5~5.0 dl/gであり、好ましくは1.0~3.0 dl/g、より好ましくは1.0~2.0 dl/gである。極限粘度が0.5 dl/g未満では、粘度が低すぎて加工性悪化や強度不足となる傾向があり、5.0 dl/gを超えると粘度が高くなりすぎて加工性が悪化する傾向がある。

【0032】

本発明のエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体のガラス転移温度(Tg)は、-30~-60 であることが好ましく、-35~-55 であることがより好ましい。Tgが前記範囲内では、得られる架橋ゴムの機械物性が優れるため好ましい。

10

【0033】

〔ゴム組成物〕

本発明のゴム組成物は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を含むことを特徴とする。

【0034】

本発明のゴム組成物に含まれる、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体以外の成分としては、特に限定されず、例えばエチレン系重合体(但し、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を除く)、プロピレン系重合体等の樹脂類、その他の成分等が挙げられる。

20

【0035】

エチレン系重合体としては、エチレン単独重合体、エチレン・炭素数3~20の -オレフィン共重合体、エチレン・炭素数3~20の -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(但し、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を除く)、エチレン・極性モノマー共重合体等が挙げられる。エチレン・炭素数3~20の -オレフィン・非共役ポリエン共重合体としては、例えばエチレン・プロピレン・ENB共重合体、エチレン・プロピレン・VNB共重合体が挙げられる。エチレン・プロピレン・ENB共重合体としては、例えば三井EPT4045M(商品名;三井化学社製)が挙げられる。

【0036】

プロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体、プロピレン・炭素数4~20の -オレフィン共重合体等が挙げられる。

30

本発明のゴム組成物が、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体以外の樹脂類(他の樹脂類)を含有する場合には、通常前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体を5~95重量部、他の樹脂類を5~95重量部(但し、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体および他の樹脂類の合計を100重量部とする)の範囲で配合される。

【0037】

その他の成分としては、発泡剤、発泡助剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤(安定剤)、加工助剤、活性剤および吸湿剤等が挙げられ、ゴム組成物の用途、目的等に応じてゴム組成物中に配合される。

40

【0038】

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

50

、ネオセルボンN#1000SW（商品名；永和化成工業社製、4,4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド（略号OBSh））、セルラーD（商品名；永和化成工業社製、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン（略号DPT））などが挙げられる。

【0039】

発泡剤の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体100重量部に対して、通常1～70重量部である。

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

【0040】

発泡助剤としては、例えば、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、シュウ酸およびクエン酸などの有機酸またはその塩；尿素またはその誘導体などが挙げられる。市販品としては、例えば、セルペーストK5（商品名；永和化成工業社製、尿素）およびFE-507（商品名；永和化成工業社製、重曹）などが挙げられる。

10

【0041】

発泡助剤の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体100重量部に対して、通常0.1～5重量部である。

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

【0042】

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

20

【0043】

硫黄系化合物の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体100重量部に対して、通常0.1～10重量部である。配合量が上記範囲内であると、得られる架橋ゴムの機械物性が優れるため好適である。

【0044】

有機過酸化物としては、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ジブチルヒドロペルオキシドなどが好ましく、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシドおよびジ-t-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどがより好ましい。

30

【0045】

有機過酸化物の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体100gに対して、通常0.001～0.05モルである。有機過酸化物の配合量が上記範囲内であると、得られる架橋ゴムの機械物性が優れるため好適である。

【0046】

加硫剤として硫黄系化合物を用いる場合、加硫促進剤を併用することが好ましい。

加硫促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール（例えば、サンセラ-M（商品名；三新化学工業社製））、2-(4-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール（例えば、ノクセラ-MDB-P（商品名；三新化学工業社製））、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾールおよびジベンゾチアジルジスルフィド（例えば、サンセラ-DM（商品名；三新化学工業社製））などのチアゾール系；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジンおよびジオルソトリルグアニジンなどのグアニジン系；ア

40

50

セトアルデヒド・アニリン縮合物およびブチルアルデヒド・アニリン縮合物などのアルデヒドアミン系；2-メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン系；ジエチルチオウレアおよびジブチルチオウレアなどのチオウレア系；テトラメチルチウラムモノスルフィド（例えば、サンセラーTS（商品名；三新化学工業社製））、テトラメチルチウラムジスルフィド（例えば、サンセラーTT（商品名；三新化学工業社製））、テトラエチルチウラムジスルフィド（例えば、サンセラーTET（商品名；三新化学工業社製））、テトラブチルチウラムジスルフィド（例えば、サンセラーTBT（商品名；三新化学工業社製））およびジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（例えば、サンセラーTRA（商品名；三新化学工業社製））などのチウラム系；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛（例えば、サンセラーPZ、サンセラーBZおよびサンセラーEZ（商品名；三新化学工業社製））およびジエチルジチオカルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系；エチレンチオ尿素（例えば、サンセラーBUR（商品名；三新化学工業社製）、サンセラー22-C（商品名；三新化学工業社製））およびN,N'-ジエチルチオ尿素などのチオウレア系；ジブチルキサトゲン酸亜鉛などのザンテート系；その他、亜鉛華（例えば、META-Z102（商品名；井上石灰工業社製、酸化亜鉛））などが挙げられる。

10

## 【0047】

加硫促進剤の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体100重量部に対して、通常0.1～20重量部である。

発泡剤、発泡助剤、加硫剤および加硫促進剤の配合量が上記範囲にあると、得られる架橋ゴムの機械物性に優れるため好ましい。

20

## 【0048】

加硫助剤としては、p-キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系；エチレングリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートなどのアクリル系；ジアリルフタレートおよびトリアリルイソシアヌレート（例えば、M-60（商品名；日本化成社製））などのアリル系；その他マレイミド系；ジビニルベンゼン；酸化亜鉛、酸化マグネシウム／亜鉛華（例えば、META-Z102（商品名；井上石灰工業社製）など）が挙げられ、その用途に応じて適宜選択することができる。加硫助剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせ用いてもよい。

30

## 【0049】

加硫助剤の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体100重量部に対して、通常1～50重量部である。

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

## 【0050】

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

40

## 【0051】

無機充填剤としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルクおよびクレーなどが挙げられ、なかでもタルクが好ましい。また、タルクとしては、例えば、市販のMISTRON VAPOR（日本ミストロン社製）などが用いられる。

## 【0052】

補強剤または無機充填剤の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体100重量部に対して、通常30～800重量部である。

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

50

歪みに優れる。

【0053】

軟化剤としては、プロセスオイル（例えば、ダイアナプロセスオイル PW-380、ダイアナプロセスオイル PS-430（商品名；出光興産社製））、潤滑油、パラフィン油、流動パラフィン、石油アスファルトおよびワセリンなどの石油系軟化剤；コールタールおよびコールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；マシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油およびヤシ油などの脂肪油系軟化剤；蜜ロウ、カルナウバロウおよびラノリンなどのロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウムおよびラウリン酸亜鉛などの脂肪酸またはその塩；ナフテン酸、パイン油およびロジンまたはその誘導体；テルペン樹脂、石油樹脂、アタクチックポリプロピレンおよびクマロンインデン樹脂などの合成高分子物質；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジベートおよびジオクチルセバケートなどのエステル系軟化剤；その他、マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油、トール油およびサブ（ファクチス）などが挙げられる。なかでも、石油系軟化剤が好ましく、特にプロセスオイルが好ましい。軟化剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

10

【0054】

軟化剤の配合量は、その用途により適宜選択できる。軟化剤の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体100重量部に対し最大で、通常300重量部である。

20

【0055】

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

老化防止剤としては、アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤および硫黄系老化防止剤などの従来公知の老化防止剤が挙げられる。具体的には、フェニルブチルアミンおよびN,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンなどの芳香族2級アミン系老化防止剤；ジブチルヒドロキシルエンおよびテトラキス[メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメート]メタンなどのフェノール系老化防止剤；ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-t-ブチルフェニル]スルフィドなどのチオエーテル系老化防止剤；ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルなどのジチオカルバミン酸塩系老化防止剤；2-メルカプトベンゾイルイミダゾールおよび2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩；ジラウリルチオジプロピオネートおよびジステアリルチオジプロピオネートなどの硫黄系老化防止剤などが挙げられる。これらの老化防止剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

30

【0056】

老化防止剤の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体100重量部に対して、通常0.3~10重量部である。

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

40

【0057】

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

【0058】

加工助剤の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体100重量部に対して、通常10重量部以下である。

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

50

【0059】

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

10

## 【0060】

活性剤の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体 100 重量部に対して、通常 0.2 ~ 10 重量部である。

吸湿剤としては、酸化カルシウム (例えば、VESTA - 18 (商品名; 井上石灰工業社製)、シリカゲル、硫酸ナトリウム、モレキュラーシーブ、ゼオライトおよびホワイトカーボンなどが挙げられる。このうち、酸化カルシウムが好ましい。上記吸湿剤はその用途により適宜選択でき、1 種単独または 2 種以上混合して用いることができる。

吸湿剤の配合量は、前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体 100 重量部に対して、通常 0.5 ~ 15 重量部である。

20

## 【0061】

## 〔用途〕

本発明のゴム組成物は、様々な用途に用いることが可能である。前記ゴム組成物は、該組成物自体を各種用途に用いてもよいが、通常は、前記ゴム組成物を架橋することにより得られる架橋ゴムまたは前記ゴム組成物を架橋および発泡することにより得られる架橋発泡体として、各種用途に用いられる。

## 【0062】

## 〔架橋ゴム〕

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

30

## 【0063】

1 つ目の方法は、少なくとも前記エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体と加硫剤を含むゴム組成物を、通常、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、トランスファー成形機、熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF (極超短波電磁波)、スチームおよび LCM (熱溶融塩槽) などの加熱形態の加熱槽など種々の成形法によって所望形状に予備成形し、予備成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入して加熱する方法 (i) である。

## 【0064】

方法 (i) の場合、上述した加硫剤を用い、必要に応じて加硫促進剤および/または加硫助剤も併用して行う。また、加熱する際の温度としては、一般に 140 ~ 300、好ましくは 150 ~ 270 で、通常 0.5 ~ 30 分間、好ましくは 0.5 ~ 20 分間加熱する。

40

## 【0065】

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

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

## 【0066】

方法 (ii) の場合、予備成形されたものに 0.1 ~ 10 MeV の電子線を、吸収線量

50

が例えば 0.5 ~ 35 Mrad、好ましくは 0.5 ~ 20 Mrad となるように照射する。

【0067】

〔架橋発泡体〕

本発明の架橋発泡体は、前記ゴム組成物を架橋および発泡して得られる。

前記架橋発泡体を得るためには、少なくともエチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体と、加硫剤と、発泡剤とを含むゴム組成物を架橋および発泡する。架橋および発泡する際には、例えばゴム組成物を、平板状ダイスを装着した押出機を用いて、ゴム組成物をダイスに押し出し、板状に成形すると同時に加硫槽内に導入し、加熱することで架橋および発泡を行い、板状スポンジを得る方法が挙げられる。

10

【0068】

前記ゴム組成物は、発泡倍率を大きくすることが可能であり、発泡倍率が大きい場合には、得られる架橋発泡体は、比重が小さく、さらに形状安定性に優れる。このため、本発明の架橋発泡体を用いれば、軽量かつ柔軟な高発泡スポンジ、断熱スポンジおよびダムラバーなどを生産性良く得ることができる。

【0069】

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

本発明のゴム組成物、架橋ゴム、架橋発泡体は、様々な分野で用いることが可能である。具体的には、自動車用部品、船舶用部品、土木建築用部品、医療用部品、電気・電子機器用部品、輸送機およびレジャー用部品、ホース（ラジエーターホース、ヒーターホース等）、防振ゴム、シート、各種ベルト、各種パッキン、シーリング材、ポッティング材、コーティング材および接着剤等に好適に用いられる。

20

【0070】

自動車用部品としては、例えば、グラスランチャネル、ウェザーストリップスポンジ、ドアオープニングトリム、シール部材、グロメット、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルターのシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドICのポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；オイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤等が挙げられる。ウェザーストリップスポンジとしては、例えば、ドアウェザーストリップ、トランクウェザーストリップ、ラゲージウェザーストリップ、ルーフサイドレールウェザーストリップ、スライドドアウェザーストリップ、ベンチレーターウェザーストリップ、スライディングルーフウェザーストリップ、フロントウィンドウウェザーストリップ、リアウィンドウウェザーストリップ、クォーターウィンドウウェザーストリップ、ロックピラーウェザーストリップ、ドアガラスアウターウェザーストリップ、ドアガラスインナーウェザーストリップ等が挙げられる。

30

【0071】

船舶用部品としては、例えば、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤等が挙げられる。

40

土木建築用部品としては、例えば、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合い目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；粘着シート、防水シートもしくは防振シート等が挙げられる。

【0072】

医療用部品としては、例えば、医薬用ゴム栓、シリンジガスケット、減圧血管用ゴム栓等が挙げられる。

電気・電子機器用部品としては、例えば、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路

50

や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；O A 機器用ロール；振動吸収剤；グロメット；またはゲルもしくはコンデンサの封入材等が挙げられる。

【0073】

輸送機用部品としては、例えば、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛等が挙げられる。

レジャー用部品としては、例えば、スイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材などが挙げられる。

【0074】

防振ゴムとしては、例えば、自動車用防振ゴム（エンジンマウント、液封エンジンマウント、ダンパーブリー、チェーンダンパー、キャブレターマウント、トーションダンパー、ストラットマウント、ラバーブッシュ、バンパーゴム、ヘルパーゴム、スプリングシート、ショックアブソーバー、空気パネ、ボディマウント、バンパーガード、マフラーサポート、ゴムカップリング、センターベアリングサポート、クラッチ用ゴム、デフマウント、サスペンションブッシュ、すべりブッシュ、クッションストラットバー、ストッパ、ハンドルダンパー、ラジエーターサポーターまたはマフラーハンガー）、鉄道用防振ゴム（スラブマット、パラスマットまたは軌道マット）、産業機械用防振ゴム（エキスパンションジョイント、フレキシブルジョイント、ブッシュ、マウント）等が挙げられる。

10

【0075】

シートとしては、例えば、ルーフィングシート、止水シート等が挙げられる。

20

各種ベルトとしては、伝動ベルト（Vベルト、平ベルト、歯付きベルト、タイミングベルト）、搬送用ベルト（軽搬送用ベルト、円筒型ベルト、ラフトップベルト、フランジ付き搬送用ベルト、U型ガイド付き搬送用ベルト、V型ガイド付き搬送用ベルト）等が挙げられる。

【0076】

シーリング材は、例えば、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。なお、シーリング材とは、シール（封印、密封）する材料のことをいう。また、機械、電気、化学等各種工業において、接合部や接触部の水密、気密の目的で使用される材料も広義のシーリング材である。

30

【0077】

ポッティング材は、例えば、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

【0078】

コーティング材としては、例えば、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドI C 等の各種回路素子；H I C、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

40

【0079】

接着剤としては、例えば、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記以外にも本発明のゴム組成物、架橋ゴム、架橋発泡体は、自動車用カップ・シール材（マスターシリンダーピストンカップ、ホイールシリンダーピストンカップ、等速ジョイントブーツ、ピンブーツ、ダストカバー、ピストンシール、パッキン、Oリング、ダイヤフラム、ダムウィンドシールド、ドアミラー用ブラケット、シールヘッドランプ、シールカウルトップ）、産業用シール材（コンデンサパッキン、Oリング、パッキン）、発泡体（ホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジ、インシュレーションパイプ）、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、O A 機器ロー

50

ル（帯電ロール、転写ロール、現像ロール、給紙ロール）、工業用ロール（製鉄用ロール、製紙用ロール、印刷用電線ロール）、アノードキャップ、プラグキャップ、イグニッションケーブル、ランプソケットカバー、端子カバー、ワイパーブレード、各種チューブ（バキュームチューブ、タイヤチューブ）、エアスプリング、シューズソール、シューズヒール、タイヤサイドウォール、ファブリックコーティングなどの用途に好適に用いられる。

【実施例】

【0080】

次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

10

以下の実施例、比較例において測定した物性は、以下の方法によって測定した。

【0081】

〔メルトフローレート（MFR）〕

下記共重合体（A1）、（A2）のMFRは、ASTM D 1238に従って、190の温度下、2.16kg荷重の条件で求めた。

【0082】

〔ムーニー粘度〔ML（1+4）100〕〕

下記共重合体（A1）、（A2）および下記配合物（Y）のムーニー粘度〔ML（1+4）100〕は、ムーニー粘度計（島津製作所社製SMV202型）を用いて、JIS K 6300に準拠して測定した。

20

【0083】

〔密度（kg/m<sup>3</sup>）〕

下記共重合体（A1）、（A2）の密度は、密度勾配管法により、JIS K 7112に準拠して測定した。

【0084】

〔極限粘度〔 〕（dl/g）〕

下記共重合体（A1）、（A2）の極限粘度は、離合社製 全自動極限粘度計を用いて、温度135、測定溶媒デカリンにて測定した。

【0085】

〔ガラス転移温度（Tg）（ ）〕

30

下記共重合体（A1）、（A2）のガラス転移温度は、SII社製 RDC220で測定した。

【0086】

〔<sup>1</sup>H-NMRスペクトル〕

下記共重合体（A1）、（A2）の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを下記条件で求め、各重合体のエチレンに由来する構造単位の量、ブテンに由来する構造単位の量およびENBに由来する構造単位の量を、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの積分強度から求めた。

装置：ECX400P型核磁気共鳴装置（日本電子社製）

測定条件

周波数：400MHz

40

パルス幅：6.00μ秒（45°）

繰り返し時間：7.0秒

積算回数：512回

測定溶媒：ODCB-d<sub>4</sub>

測定温度：120

【0087】

〔最低粘度（Vm）およびスコーチ時間（t<sub>5</sub>，分）〕

下記ゴム組成物（X）、（Z）の最低粘度（Vm）およびスコーチ時間を、JIS K 6300に準拠して測定した。具体的には、具体的には、ムーニー粘度計（島津製作所社製SMV202型）を用いて、125において、ムーニー粘度の変化を測定し、最低粘

50

度 ( V m ) を求め、さらにその最低粘度 V m より 5 ポイント上昇するまでの時間を求め、これをスコーチ時間 ( t 5、min ) とした。

【 0 0 8 8 】

〔 硬度 〕

下記架橋ゴムの硬度は、Type A Durometer にて測定した。

〔 引張破断点応力および引張破断点伸び 〕

下記架橋ゴムの引張破断点応力 ( T B ) および引張破断点伸び ( E B ) は、J I S K 6 2 5 1 に従い、測定温度 2 3 、引張速度 5 0 0 mm / 分の条件で引張試験を行い測定した。

【 0 0 8 9 】

〔 圧縮永久歪 〕

下記架橋ゴムの圧縮永久歪として、J I S K 6 2 5 0 の 6 . 5 の要領で前記ゴム成形体からサンプルを抜き取り、J I S K 6 2 6 2 ( 1 9 9 7 ) に従って、1 0 0 × 2 2 時間処理後、- 2 0 × 2 2 時間処理後、1 5 0 × 7 2 時間処理後、または、7 0 × 2 2 時間処理後の圧縮永久歪を測定した。

【 0 0 9 0 】

〔 実施例 1 〕

( 共重合体 ( A 1 ) の製造 )

容積 3 0 0 リットルの攪拌翼付き重合器を用いて 9 5 の温度下で連続的にエチレン、ブテン、および 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン ( E N B ) からなる三元共重合体の重合を行った。

【 0 0 9 1 】

重合溶媒としてヘキサンをフィード量 2 7 k g / h、エチレンをフィード量 6 . 0 k g / h、ブテンをフィード量 3 . 3 k g / h、E N B をフィード量 8 6 0 g / h、水素をフィード量 2 8 ノルマルリットル / h で、重合器に連続的に供給した。

【 0 0 9 2 】

重合圧力を 1 . 6 M P a G に保持しながら主触媒として、上記式 ( I I ) で表される構造を有する触媒である ( t - ブチルアミド ) ジメチル ( <sup>5</sup> - 2 - メチル - s - インダセン - 1 - イル ) シランチタニウム ( I I ) 1 , 3 - ペンタジエンをフィード量 0 . 0 3 5 mmol / h となるよう重合器に連続的に供給した。共触媒として ( C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C B ( C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> を 0 . 1 8 mmol / h、有機アルミニウム化合物としてトリイソブチルアルミニウム ( T I B A ) を 1 0 mmol / h となるように、それぞれを重合器に連続的に供給した。

【 0 0 9 3 】

このようにして、エチレン、ブテン、および E N B からなる共重合体 ( A 1 ) を、1 7 . 5 重量 % 含む重合溶液を得た。得られた重合溶液を大量のメタノールに投入して、エチレン、ブテン、および E N B からなる共重合体 ( A 1 ) を析出させた後、8 0 で 2 4 時間減圧乾燥を行った。

得られた共重合体 ( A 1 ) の物性を表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

〔 実施例 2 〕

( 共重合体 ( A 2 ) の製造 )

容積 3 0 0 リットルの攪拌翼付き重合器を用いて 9 5 の温度下で連続的にエチレン、ブテン、および 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン ( E N B ) からなる三元共重合体の重合を行った。

【 0 0 9 5 】

重合溶媒としてヘキサンをフィード量 2 7 k g / h、エチレンをフィード量 6 . 0 k g / h、ブテンをフィード量 3 . 3 k g / h、E N B をフィード量 8 6 0 g / h、水素をフィード量 1 5 ノルマルリットル / h で、重合器に連続的に供給した。

【 0 0 9 6 】

重合圧力を 1 . 6 M P a G に保持しながら主触媒として、上記式 ( I I ) で表される

10

20

30

40

50

構造を有する触媒である(t-ブチルアミド)ジメチル(5-2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(II)1,3-ペンタジエンをフィード量0.035 mmol/hとなるよう重合器に連続的に供給した。共触媒として(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を0.18 mmol/h、有機アルミニウム化合物としてトリイソブチルアルミニウム(TIBA)を10 mmol/hとなるように、それぞれを重合器に連続的に供給した。

【0097】

このようにして、エチレン、ブテン、およびENBからなる共重合体(A2)を、16.7重量%含む重合溶液を得た。得られた重合溶液を大量のメタノールに投入して、エチレン、ブテン、およびENBからなる共重合体(A2)を析出させた後、80で24時間減圧乾燥を行った。

【0098】

得られた共重合体(A2)の物性を表1に示す。

【0099】

【表1】

表1

ポリマー性状	共重合体	
	A1	A2
MFR(g/10min)	3.6	1.3
ML(1+4)100°C	18	37
密度(kg/m <sup>3</sup> )	882	882
[η](dl/g)	1.31	1.59
エチレン(モル%)	84.6	84.6
ブテン(モル%)	13.1	13.0
ENB(モル%)	2.3	2.5
Tg(°C)	-49.2	-49.1

【実施例3】

MIXTRON BB MIXER(神戸製鋼所社製、BB-2型、容積1.7リットル)を用いて、実施例1で得られた共重合体(A1)を100重量部、加硫助剤として酸化亜鉛を5重量部、加工助剤としてステアリン酸を1重量部、補強剤として「旭60G」(商品名)(旭カーボン社製)を100重量部、軟化剤として「ダイアナプロセスオイルPW-380」(商品名)(出光興産社製)を30重量部配合して混連した。混連条件は、ローター回転数を前方76.8rpmおよび後方68.3rpm、フローティングウェイト圧力3kg/cm<sup>2</sup>、混連時間5分間であり、混連排出温度は150であった。

【0100】

次いで、得られた配合物に、加硫促進剤として「サンセラーDM」(商品名)(三新化学工業製)を1.0重量部、「サンセラーBZ」(商品名)(三新化学工業製)を0.5重量部、「サンセラーTRA」(商品名)(三新化学工業製)を0.5重量部および加硫剤として硫黄を1.0重量部配合し、6インチロールにより、ロール間隙2mm、ロール表面温度60で10分間混連し、ゴム組成物(X)を得た後、シート状に成形した。

【0101】

得られたシートをプレス金型(縦150mm×横150mm×厚2mm)に充填し、100t、170の温度で10分間加熱することで架橋を行い、架橋ゴムを得た。

架橋ゴムの物性を表 2 に示す。

【 0 1 0 2 】

〔 実施例 4 〕

共重合体 ( A 1 ) を、共重合体 ( A 2 ) に代えた以外は、実施例 3 と同様に行い、架橋ゴムを得た。

架橋ゴムの物性を表 2 に示す。

【 0 1 0 3 】

〔 比較例 1 〕

共重合体 ( A 1 ) を、共重合体 ( B ) ( エチレン・プロピレン・E N B 共重合体、エチレンに由来する構造単位 6 7 . 2 重量%、プロピレンに由来する構造単位 2 7 . 7 重量%、E N B に由来する構造単位 5 . 1 重量%、ムーニー粘度 [ M L ( 1 + 4 ) 1 2 5 ] 2 2 ) に代えた以外は、実施例 3 と同様に行い、架橋ゴムを得た。

【 0 1 0 4 】

架橋ゴムの物性を表 2 に示す。

【 0 1 0 5 】

【 表 2 】

表2

	実施例3	実施例4	比較例1
共重合体(A1)(重量部)	100	—	—
共重合体(A2)(重量部)	—	100	—
共重合体(B)(重量部)	—	—	100
最低粘度(Vm)	36	51	40
スコーチ時間(t5, 分)	12.9	12.2	16.7
硬度	88	86	81
引張破断点応力(TB, MPa)	18.2	20	14
引張破断点伸び(EB, %)	376	368	245
圧縮永久歪/100°C, 22時間(%)	43.5	39.1	55.6
圧縮永久歪/-20°C, 22時間(%)	63.6	62.7	75.4

表 2 より、実施例 3、4 で得られた架橋ゴムは、比較例 1 で得られた架橋ゴムと比べて、硬度、引張破断点応力 ( T B )、引張破断点伸び ( E B ) 等の成形体の強度に関する物性が良好であり、また、圧縮永久歪も小さかった。すなわち共重合体 ( A 1 ) および ( A 2 ) は、高い強度が求められる分野に使用することが可能である。

【 0 1 0 6 】

〔 実施例 5 〕

M I X T R O N B B M I X E R ( 神戸製鋼所社製、 B B - 2 型、容積 1 . 7 リットル ) を用いて、実施例 1 で得られた共重合体 ( A 1 ) を 3 0 重量部、「三井 E P T 4 0 4 5 M」( 商品名 ) ( 三井化学社製 ) ( エチレンに由来する構造単位 4 5 重量%、プロピレンに由来する構造単位 4 7 . 4 重量%、E N B に由来する構造単位 7 . 6 重量%、ムーニー粘度 [ M L ( 1 + 4 ) 1 0 0 ] 4 5 ) を 7 0 重量部、加硫助剤として酸化亜鉛を 5 重量部、加工助剤としてステアリン酸を 1 重量部、活性剤として「 P E G 4 0 0 0」( 商品名 ) ( ライオン社製 ) を 2 重量部、無機充填剤として「 M I S T R O N V A P O R」( 商品名 ) ( 日本ミストロン社製 ) を 1 0 0 重量部、軟化剤として「ダイアナプロセスオイル P W - 3 8 0」( 商品名 ) ( 出光興産社製 ) を 2 0 重量部配合して混連した。混

連条件は、ローター回転数を前方76.8rpmおよび後方68.3rpm、フローティングウェイト圧力3kg/cm<sup>2</sup>、混連時間5分間であり、混連排出温度は150であった。

【0107】

次いで、得られた配合物(Y)に、有機過酸化物としてジクミルペルオキシド(DCP-40C)を6.8重量部、加硫助剤としてトリアリルイソシアヌレート(TAIC)を2重量部配合し、6インチロールにより、ロール間隙2mm、ロール表面温度60で10分間混連した後、シート状に成形した。

【0108】

得られたシートをプレス金型(縦150mm×横150mm×厚2mm)に充填し、100t、170の温度で20分間加熱することで架橋を行い、架橋ゴムを得た。  
架橋ゴムの物性を表3に示す。

【0109】

〔実施例6〕

共重合体(A1)を、共重合体(A2)に代えた以外は、実施例5と同様に行い、架橋ゴムを得た。

架橋ゴムの物性を表3に示す。

【0110】

〔比較例2〕

共重合体(A1)を、共重合体(B)(エチレン・プロピレン・ENB共重合体、エチレンに由来する構造単位67.2重量%、プロピレンに由来する構造単位27.7重量%、ENBに由来する構造単位5.1重量%、ムーニー粘度[ML(1+4)125]22)に代えた以外は、実施例5と同様に行い、架橋ゴムを得た。

【0111】

架橋ゴムの物性を表3に示す。

【0112】

【表3】

表3

	実施例5	実施例6	比較例2
共重合体(A1)(重量部)	30	—	—
共重合体(A2)(重量部)	—	30	—
共重合体(B)(重量部)	—	—	30
三井EPT4045M(重量部)	70	70	70
ML(1+4)100°C(配合物(Y))	36	44	38
硬度	66	66	65
引張破断点応力(TB, MPa)	5.4	5.3	4.5
引張破断点伸び(EB, %)	363	359	363
圧縮永久歪/150°C, 72時間(%)	45	44	45

表3より、実施例5、6で得られた架橋ゴムは、比較例2で得られた架橋ゴムと比べて、引張破断点応力(TB)が良好であった。すなわち共重合体(A1)および(A2)は、共重合体(B)よりも優れた樹脂改質性能を有する。

【0113】

〔実施例7〕

MIXTRON BB MIXER (神戸製鋼所社製、BB-2型、容積1.7リットル)を用いて、実施例1で得られた共重合体(A1)を20重量部、「三井EPT4045M」(商品名)(三井化学社製)(エチレンに由来する構造単位45重量%、プロピレンに由来する構造単位47.4重量%、ENBに由来する構造単位7.6重量%、ムーニー粘度[ML(1+4)100]45)を80重量部、加硫助剤として「META-Z102」(商品名)(井上石灰工業社製)を5重量部、加工助剤としてステアリン酸を1重量部、補強剤として「旭60G」(商品名)(旭カーボン社製)を125重量部、軟化剤として「ダイナプロセスオイルPW-100」(商品名)(出光興産社製)を47重量部配合して混連した。混連条件は、ローター回転数を前方76.8rpmおよび後方68.3rpm、フローティングウェイト圧力3kg/cm<sup>2</sup>、混連時間5分間であり、混連排出温度は150であった。

10

## 【0114】

次いで、得られた配合物に、加硫促進剤として「サンセラ-DM」(商品名)(三新化学工業製)を0.5重量部、「サンセラ-TBT」(商品名)(三新化学工業製)を0.5重量部、「サンセラ-BZ」(商品名)(三新化学工業製)を1.0重量部、「サンセラ-22-C」(商品名)(三新化学工業製)を1.0重量部、加硫剤として硫黄を1.0重量部、および吸湿剤として「VESTA-18」(商品名)(井上石灰工業社製)を5重量部配合し、6インチロールにより、ロール間隙2mm、ロール表面温度60で10分間混連し、ゴム組成物(Z)を得た後、シート状に成形した。

20

## 【0115】

得られたシートをプレス金型(縦150mm×横150mm×厚2mm)に充填し、100t、170の温度で20分間加熱することで架橋を行い、架橋ゴムを得た。

架橋ゴムの物性を表4に示す。

## 【0116】

〔実施例8〕

共重合体(A1)を、共重合体(A2)に代えた以外は、実施例7と同様に行い、架橋ゴムを得た。

架橋ゴムの物性を表4に示す。

## 【0117】

〔比較例3〕

共重合体(A1)を、共重合体(B)(エチレン・プロピレン・ENB共重合体、エチレンに由来する構造単位67.2重量%、プロピレンに由来する構造単位27.7重量%、ENBに由来する構造単位5.1重量%、ムーニー粘度[ML(1+4)125]22)に代えた以外は、実施例7と同様に行い、架橋ゴムを得た。

30

## 【0118】

架橋ゴムの物性を表4に示す。

## 【0119】

【表 4】  
表4

	実施例7	実施例8	比較例3
共重合体(A1)(重量部)	20	—	—
共重合体(A2)(重量部)	—	20	—
共重合体(B)(重量部)	—	—	20
三井EPT4045M(重量部)	80	80	80
最低粘度(Vm)	51	52	51
硬度	80	79	78
引張破断点応力(TB, MPa)	13.3	13.4	12.5
引張破断点伸び(EB, %)	295	277	284
圧縮永久歪/70°C, 22時間(%)	15	15	16
圧縮永久歪/100°C, 22時間(%)	50	49	49

10

20

表 4 より、実施例 7、8 で得られた架橋ゴムは、比較例 3 で得られた架橋ゴムと比べて、引張破断点応力 (TB) が良好であった。すなわち共重合体 (A1) および (A2) は、共重合体 (B) よりも優れた樹脂改質性能を有する。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 8 F 4/6592 (2006.01) C 0 8 F 4/6592

(72)発明者 野口 浩史

山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA17A BA02 BA13 BA14 BA16 BA18 BA19 BA20 BB02 BB06  
CA22 CA29 DA32 DA36 DA37 DA39 DA40 DA45 DA47  
4J002 BB051 DA046 DG016 EK036 EV076 EV086 EV136 EV166 FD010 FD020  
FD146 FD150 GB00 GC00 GH00 GJ01 GJ02 GL00 GM00 GM01  
GN00 GQ00  
4J100 AA02P AA04Q AA05Q AA06Q AS11R AS15R CA05 FA10 JA01 JA03  
JA28 JA44 JA51 JA57 JA67  
4J128 AA01 AB01 AC10 AD02 AD11 AD13 AD16 BA00A BA02B BB01B  
BC13B BC15A EA01 EB02 EB05 EB18 EC05 FA02 GA04 GA05  
GA08 GA26

【要約の続き】

【選択図】なし