

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/114877

発行日 平成27年5月11日 (2015. 5. 11)

(43) 国際公開日 **平成25年8月8日 (2013. 8. 8)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	3J048
CO8L 23/02 (2006.01)	CO8L 23/02	4J002
CO8K 5/3415 (2006.01)	CO8K 5/3415	
CO8K 5/435 (2006.01)	CO8K 5/435	
CO8L 23/04 (2006.01)	CO8L 23/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2013-556268 (P2013-556268)	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋三丁目1番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/000507	(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(22) 国際出願日	平成25年1月30日 (2013. 1. 30)	(74) 代理人	100119530 弁理士 富田 和幸
(31) 優先権主張番号	特願2012-16903 (P2012-16903)	(74) 代理人	100165951 弁理士 吉田 憲悟
(32) 優先日	平成24年1月30日 (2012. 1. 30)	(72) 発明者	山本 正明 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式 会社ブリヂストン 横浜工場内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム(参考)	3J048 AA01 BA01 BB10 EA01 EA30

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防振ゴム組成物、架橋防振ゴム組成物及び防振ゴム

(57) 【要約】

低動倍率、伸張疲労性、低温特性及び加工性に優れた防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物、並びに、該防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物を用いた防振ゴムを提供することを課題とする。

上記課題を解決すべく、本発明は、共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体、及び、共役ジエン系重合体を有するゴム成分と、ビスマレイミド化合物を有する加硫剤と、N - フェニル - N - (トリクロロメチルチオ) ベンゼンスルホンアミドとを含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体、及び、共役ジエン系重合体を有するゴム成分と、ビスマレイミド化合物を有する加硫剤と、N - フェニル - N - (トリクロロメチルチオ)ベンゼンスルホンアミドとを含むことを特徴とする防振ゴム組成物。

【請求項 2】

前記ビスマレイミド化合物の含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して 1.0 ~ 5.0 質量部であり、前記 N - フェニル - N - (トリクロロメチルチオ)ベンゼンスルホンアミドの含有量は、前記ゴム成分 100 質量部に対して 0.2 ~ 4 質量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の防振ゴム組成物。

10

【請求項 3】

さらに硫黄を、前記ゴム成分 100 質量部に対して 0.2 ~ 1.0 質量部含むことを特徴とする請求項 1 に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 4】

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

【請求項 5】

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

20

【請求項 6】

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

【請求項 7】

前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の含有量が、ゴム成分 100 質量部に対して 10 ~ 90 質量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 8】

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

30

【請求項 9】

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

【請求項 10】

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

【請求項 11】

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

【請求項 12】

前記共役ジエン系重合体が、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム及びクロロプレンゴムのうちから選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 に記載の防振ゴム組成物。

40

【請求項 13】

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

【請求項 14】

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

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、防振ゴム組成物、架橋防振ゴム組成物及び防振ゴム、特に、低動倍率、伸張疲労性、低温特性及び加工性に優れた防振ゴム組成物、架橋防振ゴム組成物及び防振ゴムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車等の各種車両では、搭乗者の快適性を向上させるために、振動や騒音の発生源となる部位に様々な防振材を配置し、室内への振動や騒音の侵入を低減する試みがなされてきた。

例えば、振動や騒音の主たる発生源であるエンジンに対しては、トーショナルダンパー、エンジンマウント、マフラーハンガー等の防振装置の構成部材としてゴムを用いることでエンジン駆動時の振動を吸収し、室内への振動及び騒音の侵入や、周辺環境への騒音の拡散を低減している。

【0003】

このような防振ゴムの基本的な特性として、エンジン等の質量物を支える強度特性や、その振動を吸収し抑制する防振性能が要求される。さらに、エンジンルーム等の高温環境下で使用される場合には、強度特性に優れ、かつ動倍率が低く防振性能に優れるのはもちろんのこと、耐熱性、耐オゾン性及び圧縮永久歪み等に優れることも求められる。特に、近年では、エンジンの高出力化や、室内空間拡大等によるエンジンルームの省スペース化に伴って、エンジンルーム内の温度は上昇する傾向にあり、自動車用防振ゴムの耐熱性に対する要求もより厳しいものとなっている。

また、自動車は高緯度の地域でも使用されるため、自動車用防振ゴムの場合には上記の特性に加えて低温特性も求められる。

【0004】

このように総合的に優れた特性を与えるために防振ゴムのゴム成分や架橋系やその他の添加剤を所定量配合する開発が盛んに行われており、数多くの特許出願がなされている。その多数の特許出願の中で、架橋系の改良として、ビスマレイミド化合物を積極的に採用したものがあ

【0005】

例えば特許文献1には、ゴム成分に硫黄、ビスマレイミド及び特定のカーボンブラックを配合することにより、耐熱性や低動倍率等に優れたゴム組成物が開示されている。

また、特許文献2には、ビスマレイミド化合物及びチアゾール系加硫促進剤を使用することにより、耐熱性、低動倍率及び耐久性に優れたゴム組成物が開示されている。

【0006】

しかしながら、特許文献1及び特許文献2のゴム組成物については、耐熱性や低動倍率等に優れたものの、低動倍率、伸張疲労性、低温特性の面にやや劣る点がある。また、防振ゴムで強く求められるパネ特性を長期間保持するためには、モジュラスの変化率をできるだけ抑制し、耐熱性をより一層向上される必要がある。

【0007】

そのため、加硫剤として硫黄と、特定の硫黄化合物と、ビスマレイミド化合物とを含有することにより、低動倍率、伸張疲労性及び低温特性の向上を図るべく、例えば、特許文献3では、ジエン系ゴム100質量部に対して、硫黄0.5質量部以下、特定構造の含硫黄化合物0.5~2質量部、ビスマレイミド化合物0.5~3質量部を含有する防振ゴム組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開平3-258840号公報

【特許文献2】特開2005-194501号公報

【特許文献3】特開2010-254872号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献3の技術によって得られた防振ゴムは、一定の低動倍率、伸張疲労性及び低温特性を有するものの、伸張疲労性の点について、さらなる改善が望まれていた。

【0010】

そのため、本発明の目的は上記課題を解決することであり、具体的には、含有成分の適正化を図ることで、低動倍率、伸張疲労性、低温特性及び加工性に優れた防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物、並びに、該低温特性及び加工性に優れた防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物を用いた防振ゴムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねたところ、防振ゴム組成物について、加硫剤としてのビスマレイミド化合物と、N-フェニル-N-(トリクロロメチルチオ)ベンゼンスルホンアミドとを配合することで、これらの相乗効果によって、低動倍率、破壊特性、耐熱性及び耐久性を全て向上でき、さらに、ゴム成分中に共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体を配合することで、伸張疲労性の向上が可能となる結果、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】

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

(1) 共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体、及び、共役ジエン系重合体を有するゴム成分と、ビスマレイミド化合物を有する加硫剤と、N-フェニル-N-(トリクロロメチルチオ)ベンゼンスルホンアミドとを含むことを特徴とする防振ゴム組成物。

【0013】

(2) 前記ビスマレイミド化合物の含有量は、ゴム成分100質量部に対して1.0~5.0質量部であり、前記N-フェニル-N-(トリクロロメチルチオ)ベンゼンスルホンアミドの含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して0.2~4質量部であることを特徴とする上記(1)に記載の防振ゴム組成物。

【0014】

(3) さらに硫黄を、前記ゴム成分100質量部に対して0.2~1.0質量部含むことを特徴とする上記(1)に記載の防振ゴム組成物。

【0015】

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

【0016】

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

【0017】

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

【0018】

(7) 前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体の含有量が、ゴム成分100質量部に対して10~90質量部であることを特徴とする上記(1)に記載の防振ゴム組成物。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

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

【 0 0 2 0 】

(9) 前記非共役オレフィンの炭素数が 2 ~ 1 0 であることを特徴とする上記 (1) に記載の防振ゴム組成物。

【 0 0 2 1 】

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

10

【 0 0 2 2 】

(1 1) 前記非共役オレフィンがエチレンであることを特徴とする上記 (1 0) に記載の防振ゴム組成物。

【 0 0 2 3 】

(1 2) 前記共役ジエン系重合体が、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム及びクロロプレンゴムのうちから選択される少なくとも一種であることを特徴とする上記 (1) に記載の防振ゴム組成物。

【 0 0 2 4 】

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

20

【 0 0 2 5 】

(1 4) 上記 (1) に記載の防振ゴム組成物、又は、上記 (1 3) に記載の架橋防振ゴム組成物を用いることを特徴とする防振ゴム。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 6 】

本発明によれば、低動倍率、伸張疲労性、低温特性及び加工性に優れた防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物、並びに、該低温特性及び加工性に優れた防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物を用いた防振ゴムを提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 7 】

< 防振ゴム組成物 >

本発明による防振ゴム組成物は、共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体、及び、共役ジエン系重合体を有するゴム成分と、ビスマレイミド化合物を有する加硫剤と、N - フェニル - N - (トリクロロメチルチオ)ベンゼンスルホンアミドとを含むことを特徴とする。

30

【 0 0 2 8 】

(ゴム成分)

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

【 0 0 2 9 】

共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体

前記ゴム成分中に、共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体を有することで、該共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の非共役オレフィン成分によって、優れた動倍率を実現できる。

40

【 0 0 3 0 】

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

【 0 0 3 1 】

前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体における共役ジエン化合物由来部分

50

の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、30mol%～80mol%であることが好ましい。

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

【0032】

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

例えば、耐候性及び耐亀裂成長性を確保する点からは、前記非共役オレフィン由来部分の含有量は、20～70mol%の範囲であることが好ましい。前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体における前記非共役オレフィン由来部分の含有量が、20mol%以上の場合、伸張疲労性を向上させることができ、70mol%以下の場合、ゴム成分中の加工性を向上することができるからである。

【0033】

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

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

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

【0034】

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

【0035】

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

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

【0036】

なお、前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体において、単量体として用いる共役ジエン化合物は、炭素数が4～12であることが好ましい。該共役ジエン化合物として、具体的には、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、1, 3 - ペンタジエン、2, 3 - ジメチルブタジエン等が挙げられ、これらの中でも、1, 3 - ブタジエン及びイソプレンが

10

20

30

40

50

好ましい。また、これら共役ジエン化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0037】

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

【0038】

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

10

【0039】

また、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比で表される分子量分布 (Mw/Mn) は、10 以下であることが好ましく、6 以下であることがより好ましい。分子量分布が 10 を超えると物性が均質でなくなるためである。ここで、平均分子量及び分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレンを標準物質として求めることができる。

【0040】

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

20

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

30

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

【0041】

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

40

【0042】

・ブロック共重合体

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

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

50

【 0 0 4 3 】

・ランダム共重合体

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

【 0 0 4 4 】

・テーパー共重合体

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

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

【 0 0 4 5 】

・交互共重合体

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

【 0 0 4 6 】

本発明においては、共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体が交互共重合体である場合は、柔軟性と接着性の両立が可能となる。共重合体は、ブロック共重合体及びテーパー共重合体から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

前記ゴム成分100質量部中における、前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の含有量としては、10～90質量部であることが好ましく、10～60質量部であることがより好ましい。

前記共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の含有量が、10質量部未満であると、所望の動倍率、低温特性、伸張疲労性を得られないおそれがあり、一方、90質量部を超えると、加工性、耐カット性が低下するおそれがある。

【 0 0 4 8 】

共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン共重合体の製造方法

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

共役ジエン化合物 - 非共役オレフィン系共重合体の製造方法は、下記に示す第一の重合触媒組成物、第二の重合触媒組成物、または第三の重合触媒組成物の存在下、非共役オレフィンと共役ジエン化合物とを重合させる工程を含むことが好ましい。なお、重合方法としては、溶液重合法、懸濁重合法、液相塊状重合法、乳化重合法、気相重合法、固相重合法等の任意の方法を用いることができる。また、重合反応に溶媒を用いる場合、用いられる溶媒は重合反応において不活性であればよく、例えば、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、またそれらの混合物等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

・第一の重合触媒組成物

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

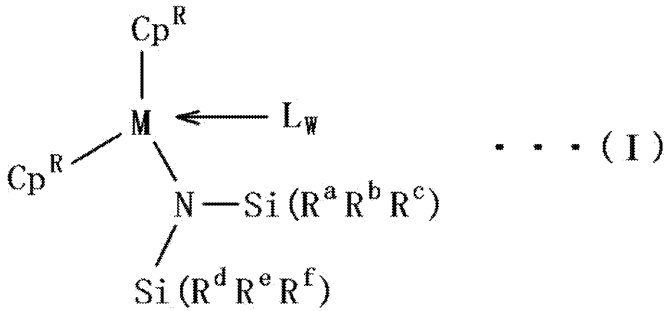
10

20

30

40

【化 1】

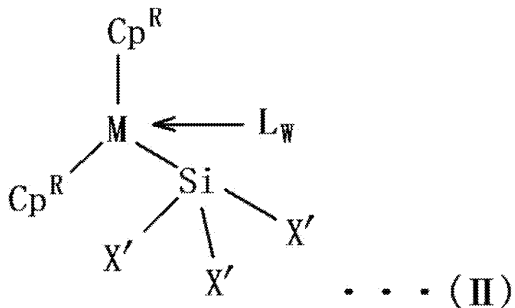


10

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

【0050】

【化 2】

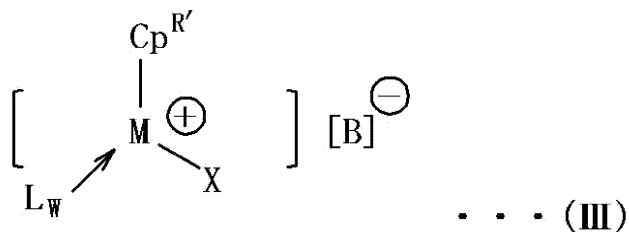


20

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

【0051】

【化 3】



30

40

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

【0052】

第一重合触媒組成物は、更に、通常メタロセン錯体を含む重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含んでもよい。ここで、メタロセン錯体は、一つ又は二つ以上のシクロペンタジエニル又はその誘導体が中心金属に結合した錯体化合物であり

50

、特に、中心金属に結合したシクロペンタジエニル又はその誘導体が一つであるメタロセン錯体を、ハーフメタロセン錯体と称することがある。

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

【0053】

上記一般式 (I) 及び式 (II) で表されるメタロセン錯体において、式中の Cp^R は、無置換インデニル又は置換インデニルである。インデニル環を基本骨格とする Cp^R は、 $C_9H_{7-x}R_x$ 又は $C_9H_{11-x}R_x$ で示され得る。ここで、 X は $0 \sim 7$ 又は $0 \sim 11$ の整数である。また、 R はそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は $1 \sim 20$ であることが好ましく、 $1 \sim 10$ であることが更に好ましく、 $1 \sim 8$ であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミル Ge 、スタニル Sn 、シリル Si が挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。置換インデニルとして、具体的には、2-フェニルインデニル、2-メチルインデニル等が挙げられる。なお、一般式 (I) 及び式 (II) における二つの Cp^R は、それぞれ互いに同一でも異なっていてもよい。

10

【0054】

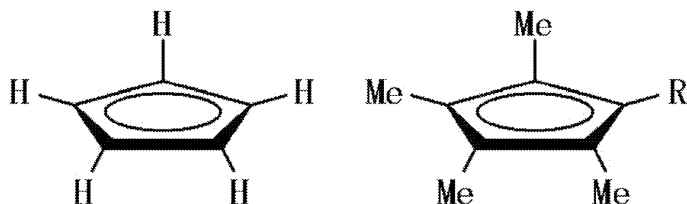
上記一般式 (III) で表されるハーフメタロセンカチオン錯体において、式中の $Cp^{R'}$ は、無置換もしくは置換のシクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニルであり、これらの中でも、無置換もしくは置換のインデニルであることが好ましい。シクロペンタジエニル環を基本骨格とする $Cp^{R'}$ は、 $C_5H_{5-x}R_x$ で示される。ここで、 X は $0 \sim 5$ の整数である。また、 R はそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は $1 \sim 20$ であることが好ましく、 $1 \sim 10$ であることが更に好ましく、 $1 \sim 8$ であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミル Ge 、スタニル Sn 、シリル Si が挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。シクロペンタジエニル環を基本骨格とする $Cp^{R'}$ として、具体的には、以下のものが例示される。

20

30

【0055】

【化4】



40

(式中、 R は水素原子、メチル基又はエチル基を示す。)

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

【0056】

一般式 (III) において、上記フルオレニル環を基本骨格とする $Cp^{R'}$ は、 $C_{13}H_{9-x}R_x$ 又は $C_{13}H_{17-x}R_x$ で示され得る。ここで、 X は $0 \sim 9$ 又は $0 \sim 17$ の整数である。また、 R はそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は $1 \sim 20$ であることが好ましく、 $1 \sim 10$ であることが更に好ましく、 $1 \sim 8$ であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、

50

メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミル $G e$ 、スタニル $S n$ 、シリル $S i$ が挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。

【0057】

一般式 (I)、式 (II) 及び式 (III) における中心金属 M は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、原子番号 57 ~ 71 の 15 元素が含まれ、これらのいずれでもよい。中心金属 M としては、サマリウム $S m$ 、ネオジウム $N d$ 、プラセオジウム $P r$ 、ガドリニウム $G d$ 、セリウム $C e$ 、ホルミウム $H o$ 、スカンジウム $S c$ 及びイットリウム Y が好適に挙げられる。

10

【0058】

一般式 (I) で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子 $[-N(SiR_3)_2]$ を含む。シリルアミド配位子に含まれる R 基 (一般式 (I) における $R^a \sim R^f$) は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は水素原子である。また、 $R^a \sim R^f$ のうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましい。 $R^a \sim R^f$ のうち少なくとも一つを水素原子にすることで、触媒の合成が容易になり、また、ケイ素まわりのかさ高さが低くなるため、非共役オレフィンが導入され易くなる。同様の観点から、 $R^a \sim R^c$ のうち少なくとも一つが水素原子であり、 $R^d \sim R^f$ のうち少なくとも一つが水素原子であることが更に好ましい。更に、アルキル基としては、メチル基が好ましい。

20

【0059】

一般式 (II) で表されるメタロセン錯体は、シリル配位子 $[-SiX'_3]$ を含む。シリル配位子 $[-SiX'_3]$ に含まれる X' は、下記で説明される一般式 (III) の X と同様に定義される基であり、好ましい基も同様である。

【0060】

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

30

【0061】

一般式 (III) において、 X が表すチオラート基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオ n -ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオ sec -ブトキシ基、チオ $tert$ -ブトキシ基等の脂肪族チオラート基；チオフェノキシ基、2, 6-ジ- $tert$ -ブチルチオフェノキシ基、2, 6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2, 6-ジネオペンチルチオフェノキシ基、2- $tert$ -ブチル-6-イソプロピルチオフェノキシ基、2- $tert$ -ブチル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリイソプロピルチオフェノキシ基等のアリーロチオラート基が挙げられ、これらの中でも、2, 4, 6-トリイソプロピルチオフェノキシ基が好ましい。

40

【0062】

一般式 (III) において、 X が表すアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2, 6-ジ- $tert$ -ブチルフェニルアミド基、2, 6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2, 6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2- $tert$ -ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2- $tert$ -ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロ

50

ピル - 6 - ネオペンチルフェニルアミド基、2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルフェニルアミド基等のアリールアミド基；ピストリメチルシリルアミド基等のピストリアルキルシリルアミド基が挙げられ、これらの中でも、ピストリメチルシリルアミド基が好ましい。

【0063】

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

【0064】

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

【0065】

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

【0066】

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

【0067】

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

【0068】

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

【0069】

上記一般式 (I) で表されるメタロセン錯体は、例えば、溶媒中でランタノイドトリスハライド、スカンジウムトリスハライド又はイットリウムトリスハライドを、インデニルの塩 (例えばカリウム塩やリチウム塩) 及びビス (トリアルキルシリル) アミドの塩 (例えば、カリウム塩やリチウム塩) と反応させることで得ることができる。なお、反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また、反応時間は任

10

20

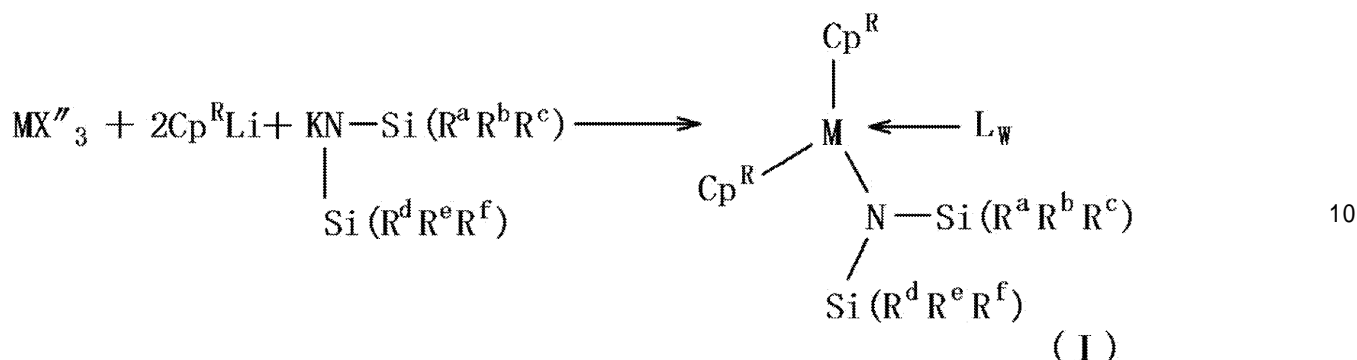
30

40

50

意であるが、数時間～数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料及び生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンを用いればよい。以下に、一般式 (I) で表されるメタロセン錯体を得るための反応例を示す。

【化5】

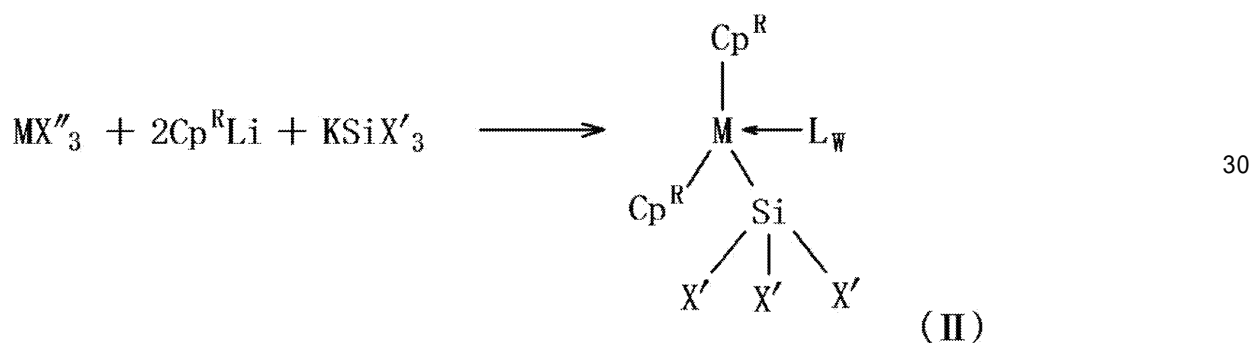


(式中、X''はハライドを示す。)

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

【0070】

【化6】



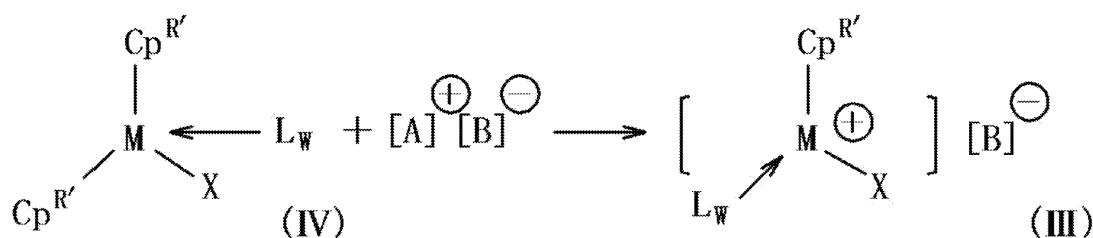
(式中、X''はハライドを示す。)

【0071】

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

【0072】

【化7】



【0073】

ここで、一般式 (IV) で表される化合物において、Mは、ランタノイド元素、スカン

10

20

30

40

50

ジウム又はイットリウムを示し、 Cp^{R1} は、それぞれ独立して無置換もしくは置換シクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニルを示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示す。また、一般式 $[A]^+[B]^-$ で表されるイオン性化合物において、 $[A]^+$ は、カチオンを示し、 $[B]^-$ は、非配位性アニオンを示す。

【0074】

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

10

20

【0075】

上記反応に用いる一般式 $[A]^+[B]^-$ で表されるイオン性化合物としては、上記の非配位性アニオン及びカチオンからそれぞれ選択し組み合わせた化合物であって、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が好ましい。また、一般式 $[A]^+[B]^-$ で表されるイオン性化合物は、メタロセン錯体に対して0.1～10倍モル加えることが好ましく、約1倍モル加えることが更に好ましい。なお、一般式（III）で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を重合反応に用いる場合、一般式（III）で表されるハーフメタロセンカチオン錯体をそのまま重合反応系中に提供してもよいし、上記反応に用いる一般式（IV）で表される化合物と一般式 $[A]^+[B]^-$ で表されるイオン性化合物を別個に重合反応系中に提供し、反応系中で一般式（III）で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を形成させてもよい。また、一般式（I）又は式（II）で表されるメタロセン錯体と一般式 $[A]^+[B]^-$ で表されるイオン性化合物とを組み合わせることにより、反応系中で一般式（III）で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を形成させることもできる。

30

【0076】

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

40

【0077】

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

【0078】

50

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

【0079】

一方、上記有機アルミニウム化合物としては、一般式 $AlR_1R_2R_3$ (式中、R及びR'はそれぞれ独立してC1~C10の炭化水素基又は水素原子であり、R''はC1~C10の炭化水素基である)で表される有機アルミニウム化合物が好ましい。上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、アルキルアルミニウムジクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましい。また、トリアルキルアルミニウムとしては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が挙げられる。なお、上記重合触媒組成物における有機アルミニウム化合物の含有量は、メタロセン錯体に対して1~50倍モルであることが好ましく、約10倍モルであることが更に好ましい。

10

【0080】

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

20

【0081】

・第二の重合触媒組成物

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

第二重合触媒組成物としては、

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

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

30

を含む重合触媒組成物が挙げられる。

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

(C)成分:下記一般式(X):



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

40

【0082】

上記イオン性化合物(B-1)及び上記ハロゲン化合物(B-3)は、(A)成分へ供給するための炭素原子が存在しないため、該(A)成分への炭素供給源として、上記(C)成分が必要となる。なお、上記重合触媒組成物が上記アルミノキサン(B-2)を含む場合であっても、該重合触媒組成物は、上記(C)成分を含むことができる。また、上記

50

第二重合触媒組成物は、通常希土類元素化合物系の重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含んでいてもよい。

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

【0083】

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

10

【0084】

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

20

又は(XII)：



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

30

【0085】

上記希土類元素化合物の希土類元素に結合する基(配位子)として、具体的には、水素原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の脂肪族アルコキシ基；フェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基；チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオン-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオsec-ブトキシ基、チオtert-ブトキシ基等の脂肪族チオラート基；チオフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基等のアリールチオラート基；ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2,6-ジ-tert-ブチルフェニルアミド基、2,6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2,6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基等のアリールアミド基；ピストリメチルシリルアミド基等のピストリアルキルシリルアミド基；トリメチルシリル基、トリス(トリメチルシリル

40

50

シリル基、ビス(トリメチルシリル)メチルシリル基、トリメチルシリル(ジメチル)シリル基、トリイソプロピルシリル(ビストリメチルシリル)シリル基等のシリル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。更には、サリチルアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-3-ナフトアルデヒド等のアルデヒドの残基；2'-ヒドロキシアセトフェノン、2'-ヒドロキシブチロフェノン、2'-ヒドロキシプロピオフェノン等のヒドロキシフェノンの残基；アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニルアセトン、イソブチルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン等のジケトンの残基；イソ吉草酸、カプリル酸、オクタン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、シクロペンタンカルボン酸、ナフテン酸、エチルヘキササン酸、ピバール酸、パーサチック酸〔シェル化学(株)製の商品名、C10モノカルボン酸の異性体の混合物から構成される合成酸〕、フェニル酢酸、安息香酸、2-ナフトエ酸、マレイン酸、コハク酸等のカルボン酸の残基；ヘキサントチ酸、2,2-ジメチルブタンチオ酸、デカンチオ酸、チオ安息香酸等のチオカルボン酸の残基、リン酸ジブチル、リン酸ジペンチル、リン酸ジヘキシル、リン酸ジヘプチル、リン酸ジオクチル、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ジラウリル、リン酸ジオレイル、リン酸ジフェニル、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(ブチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)等のリン酸エステルの残基；2-エチルヘキシルホスホン酸モノブチル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、フェニルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル、ホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ホスホン酸モノ-1-メチルヘプチル、ホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル等のホスホン酸エステルの残基、ジブチルホスフィン酸、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、ジラウリルホスフィン酸、ジオレイルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、ブチル(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、ブチルホスフィン酸、2-エチルヘキシルホスフィン酸、1-メチルヘプチルホスフィン酸、オレイルホスフィン酸、ラウリルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、p-ノニルフェニルホスフィン酸等のホスフィン酸の残基を挙げることができる。なお、これらの配位子は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0086】

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

【0087】

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

【0088】

上記(B-1)で表されるイオン性化合物は、非配位性アニオンとカチオンとからなり、上記(A)成分である希土類元素化合物又はそのルイス塩基との反応物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物等を挙げることができる。ここで、非配位性アニオンとしては、例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス(モノフルオロ

10

20

30

40

50

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

10

20

30

40

50

【0089】

上記(B-2)で表されるアルミノキサンは、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られる化合物であり、例えば、一般式： $(-Al(R')O-)$ で示される繰り返し単位を有する鎖状アルミノキサン又は環状アルミノキサン(式中、R'は炭素数1~10の炭化水素基であり、一部の炭化水素基はハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されてもよく、繰り返し単位の重合度は、5以上が好ましく、10以上が更に好ましい)を挙げることができる。ここで、R'として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基が好ましい。また、アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム及びその混合物等が挙げられ、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。例えば、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムとの混合物を原料として用いたアルミノキサンを好適に用いることができる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるアルミノキサンの含有量は、(A)成分を構成する希土類元素Mと、アルミノキサンのアルミニウム元素Alとの元素比率Al/Mが、10~1000程度となるようにすることが好ましい。

【0090】

上記(B-3)で表されるハロゲン化合物は、ルイス酸、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物及び活性ハロゲンを含む有機化合物のうち少なくとも一種からなり、例えば、上記(A)成分である希土類元素化合物又はそのルイス塩基との反応物と反応して、カチオン性遷移金属化合物やハロゲン化遷移金属化合物や遷移金属中心が電荷不足の化合

物を生成することができる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるハロゲン化合物の合計の含有量は、(A)成分に対して1～5倍モルであることが好ましい。

【0091】

上記ルイス酸としては、 $B(C_6F_5)_3$ 等のホウ素含有ハロゲン化合物、 $Al(C_6F_5)_3$ 等のアルミニウム含有ハロゲン化合物を使用できる他、周期律表中の第III, IV, V, VI又はVII族に属する元素を含有するハロゲン化合物を用いることもできる。好ましくはアルミニウムハロゲン化物又は有機金属ハロゲン化物が挙げられる。また、ハロゲン元素としては、塩素又は臭素が好ましい。上記ルイス酸として、具体的には、メチルアルミニウムジプロマイド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジプロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジプロマイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムプロマイド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムプロマイド、ジブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキプロマイド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジブチル錫ジクロライド、アルミニウムトリプロマイド、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三塩化リン、五塩化リン、四塩化錫、四塩化チタン、六塩化タングステン等が挙げられ、これらの中でも、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、エチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムジプロマイドが特に好ましい。

10

20

【0092】

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

30

40

【0093】

また、上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成するルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコール等が好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2-エチル-ヘキサ酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2-エチル-ヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコール等が挙げられ、これらの中でも、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2-エチルヘキサ酸、パーサチック酸、2-エチルヘキシルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコールが好ましい。

【0094】

上記ルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物1モル当り、0.01～30モル、好ましくは0.5～10モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリ

50

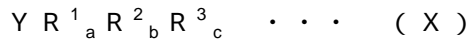
マー中に残存する金属を低減することができる。

【0095】

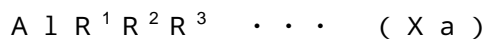
上記活性ハロゲンを含む有機化合物としては、ベンジルクロライド等が挙げられる。

【0096】

上記第二重合触媒組成物に用いる(C)成分は、前記一般式(X)：



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

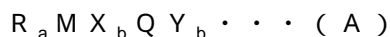


[式中、R¹及びR²は、同一又は異なり、炭素数1～10の炭化水素基又は水素原子で、R³は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R³は上記R¹又はR²と同一又は異なってもよい]で表される有機アルミニウム化合物であることが好ましい。一般式(X)の有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム；水素化ジエチルア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

【0097】

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

重合触媒としては、重合用であり、下記式(A)：



[式中、Rはそれぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、該RはMに配位しており、Mはランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Xはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該XはM及びQにμ配位しており、Qは周期律表第13族元素を示し、Yはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示し、該YはQに配位しており、a及びbは2である]で表されるメタロセン系複合触媒が挙げられる。

【0098】

上記メタロセン系複合触媒の好適例においては、下記式(XV)：

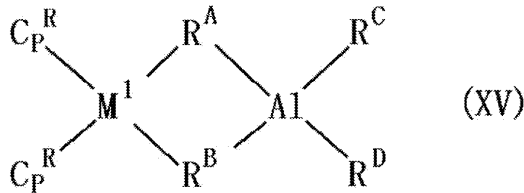
10

20

30

40

【化 8】



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

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

【0099】

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

【0100】

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

【0101】

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

【0102】

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

【0103】

上記式(A)において、Yはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示し、該YはQに配位している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。

【0104】

上記式(XV)において、金属 M^{I} は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、原子番号57～71の15元素が含まれ、これらの

いずれでもよい。金属 M^1 としては、サマリウム Sm 、ネオジウム Nd 、プラセオジウム Pr 、ガドリニウム Gd 、セリウム Ce 、ホルミウム Ho 、スカンジウム Sc 及びイットリウム Y が好適に挙げられる。

【0105】

上記式 (XV) において、 Cp^R は、無置換インデニル又は置換インデニルである。インデニル環を基本骨格とする Cp^R は、 $C_9H_{7x}R_x$ 又は $C_9H_{11x}R_x$ で示され得る。ここで、 x は 0 ~ 7 又は 0 ~ 11 の整数である。また、 R はそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は 1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 10 であることが更に好ましく、1 ~ 8 であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミル Ge 、スタニル Sn 、シリル Si が挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。置換インデニルとして、具体的には、2-フェニルインデニル、2-メチルインデニル等が挙げられる。なお、式 (XV) における二つの Cp^R は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

10

【0106】

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

20

【0107】

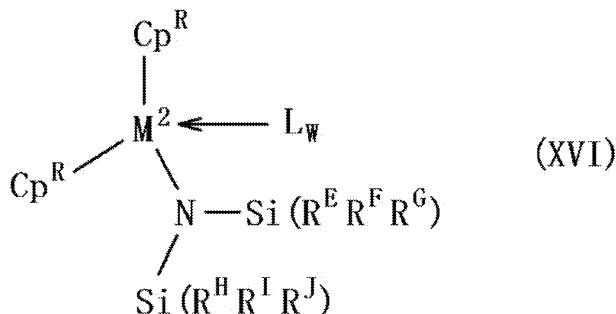
上記式 (XV) において、 R^C 及び R^D は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は水素原子である。ここで、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。

30

【0108】

なお、上記メタロセン系複合触媒は、例えば、溶媒中で、下記式 (XVI) :

【化9】



40

(式中、 M^2 は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、 Cp^R は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、 $R^E \sim R^J$ は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は水素原子を示し、 L は、中性ルイス塩基を示し、 w は、0 ~ 3 の整数を示す) で表されるメタロセン錯体を、 $A^1 R^K R^L R^M$ で表される有機アルミニウム化合物と反応させることで得られる。なお、反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また、反応時間は任意であるが、数時間 ~ 数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料及び生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンやヘキサンを用いればよい。なお、上記メタロセン系複合触

50

媒の構造は、 ^1H -NMRやX線構造解析により決定することが好ましい。

【0109】

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

【0110】

上記式(XVI)で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子 $[-\text{N}(\text{SiR}_3)_2]$ を含む。シリルアミド配位子に含まれるR基($\text{R}^{\text{E}}\sim\text{R}^{\text{J}}$ 基)は、それぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基又は水素原子である。また、 $\text{R}^{\text{E}}\sim\text{R}^{\text{J}}$ のうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましい。 $\text{R}^{\text{E}}\sim\text{R}^{\text{J}}$ のうち少なくとも一つを水素原子にすることで、触媒の合成が容易になる。更に、アルキル基としては、メチル基が好ましい。

10

【0111】

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

【0112】

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

20

【0113】

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

【0114】

上記有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-n-プロピルアルミニウム、水素化ジ-n-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム；エチルアルミニウムジヒドライド、n-プロピルアルミニウムジヒドライド、イソブチルアルミニウムジヒドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましい。また、これら有機アルミニウム化合物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。なお、上記メタロセン系複合触媒の生成に用いる有機アルミニウム化合物の量は、メタロセン錯体に対して1~50倍モルであることが好ましく、約10倍モルであることが更に好ましい。

30

40

【0115】

・第三の重合触媒組成物

また、前記第三の重合触媒組成物(以下、「第三重合触媒組成物」ともいう)は、上記メタロセン系複合触媒と、ホウ素アニオンとを含むことを特徴とし、更に、通常メタロセン系触媒を含む重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含むことが好

50

ましい。なお、上記メタロセン系複合触媒とホウ素アニオンとを合わせて2成分触媒ともいう。前記第三重合触媒組成物によれば、上記メタロセン系複合触媒と同様に、更にホウ素アニオンを含有するため、各単量体成分の重合体中での含有量を任意に制御することが可能となる。

【0116】

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

10

【0117】

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

20

30

【0118】

なお、上記第三重合触媒組成物においては、上記メタロセン系複合触媒と上記ホウ素アニオンとを用いる必要があるが、上記式(XVI)で表されるメタロセン触媒と有機アルミニウム化合物を反応させる反応系に、ホウ素アニオンが存在していると、上記式(XV)のメタロセン系複合触媒を合成することができない。従って、上記第三重合触媒組成物の調製には、該メタロセン系複合触媒を予め合成し、該メタロセン系複合触媒を単離精製してからホウ素アニオンと組み合わせる必要がある。

40

【0119】

上記第三重合触媒組成物に用いることができる助触媒としては、例えば、上述の $AlR^kR^lR^m$ で表される有機アルミニウム化合物の他、アルミノキサン等が好適に挙げられる。上記アルミノキサンとしては、アルキルアルミノキサンが好ましく、例えば、メチルアルミノキサン(MAO)、修飾メチルアルミノキサン等が挙げられる。また、修飾メチルア

50

ルミノキサンの場合は、MMAO-3A（東ソーファインケム社製）等が好ましい。なお、これらアルミノキサンは、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0120】

・重合工程

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

10

【0121】

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

【0122】

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

20

【0123】

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

30

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

の関係を満たすことが好ましく、更に好ましくは下記式：

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

の関係を満たし、一層好ましくは下記式：

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

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

【0124】

共役ジエン系重合体

40

前記共役ジエン系重合体は、モノマー単位成分（共重合体の一部）として非共役オレフィンを含まない重合体（ポリマー）を意味する。なお、スチレンは、非共役オレフィンに含まれないものとする。

【0125】

前記共役ジエン系重合体の種類については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、天然ゴム（NR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）、合成ポリイソプレンゴム（IR）、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、エチレン-プロピレンゴム（EPR）、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソプレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（NBR）、クロロプレンゴムなどが挙げられる。これらは、

50

1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、天然ゴム（NR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）及びクロロプレンゴム（CR）のうちから選択される少なくとも一種を用いることが、前記共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体との相溶性が高く、耐候性及び伸張疲労性をより向上できる点で好適である。

【0126】

また、前記共役ジエン系重合体の含有量は、ゴム成分100質量部に対して40質量部以上であることが好ましい。優れた動倍率、伸張疲労性を得ることができるためであり、40質量部未満の場合、動倍率、伸張疲労性を十分に得ることができないおそれがある。

【0127】

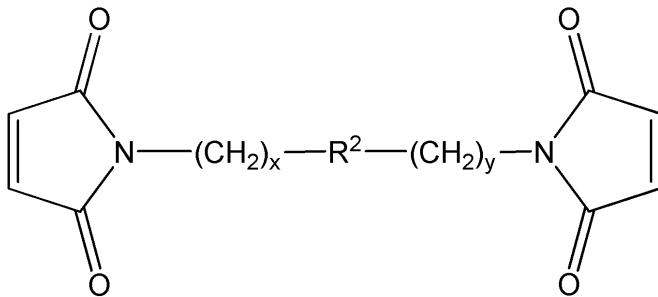
（ビスマレイミド化合物）

本発明の防振ゴム組成物は、加硫剤としてビスマレイミド化合物を含む。後述するN-フェニル-N-(トリクロロメチルチオ)ベンゼンスルホンアミドと併用することにより、これらの相乗効果によって、耐熱性、圧縮永久歪み、低動倍率、低温特性及び加工性を全て向上できるという効果を奏する。

【0128】

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

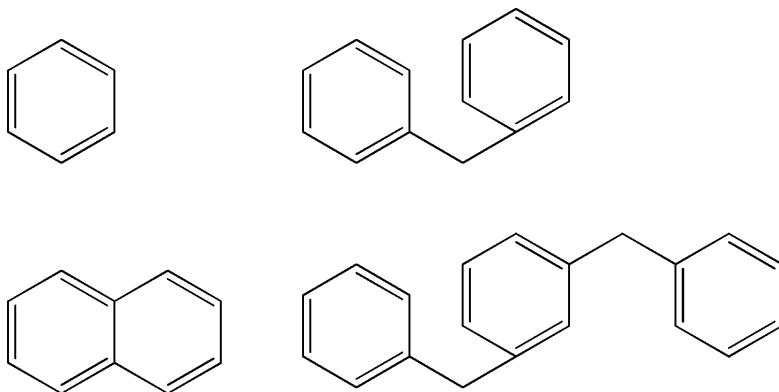
【化10】



【0129】

上記式中、 x 及び y はそれぞれ独立に0~20のいずれかの整数を示し、より好ましくは0~10の整数とされる。また、 R^2 は炭素数5~18の芳香族基、又はアルキル基を含む炭素数7~24の芳香族基を示し、具体的には、以下の構造を有する芳香族基が例示される。なお、以下の構造においては二つの結合手が記されていないが、以下の構造中では任意に選択される二つの炭素原子からの二つの結合手により二価の基を構成する。

【化11】



【0130】

上記構造式で表されるビスマレイミド化合物の具体例としては、N,N'-o-フェニレンビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-p-フェニ

10

20

30

40

50

レンビスマレイミド、N, N' - (4, 4' - ジフェニルメタン) ビスマレイミド、2, 2 - ビス - [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス(3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニル) メタンなどを例示することができる。本発明ではN, N' - m - フェニレンビスマレイミド及びN, N' - (4, 4' - ジフェニルメタン) ビスマレイミドを好適に用いることができる。

【0131】

なお、前記ビスマレイミド化合物は、1種を単独で、又は、2種以上を組み合わせ用いることができる。その含有量については、前記ゴム成分100質量部に対して1.0～5.0質量部とすることが好ましい。ビスマレイミド化合物の含有量が1.0質量部未満であると耐熱性、圧縮永久歪みなどが悪化するおそれがあり、一方、含有量が5.0質量部を超えると引張り物性(伸び、強度)、耐久性などが悪化するおそれがある。

10

【0132】

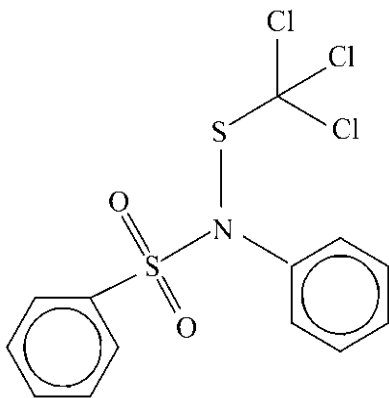
(N - フェニル - N - (トリクロロメチルチオ) ベンゼンスルホンアミド)

本発明の防振ゴム組成物は、N - フェニル - N - (トリクロロメチルチオ) ベンゼンスルホンアミドを含み、該N - フェニル - N - (トリクロロメチルチオ) ベンゼンスルホンアミドは、下記の化学構造を有する。

この成分を含むことで、前記ビスマレイミド化合物との相乗効果によって、従来の硫黄と加硫促進剤との配合割合や、加硫促進剤の適正化のみでは改善することができなかった、耐熱性、圧縮永久歪み、動倍率、低温特性及び加工性(耐スコーチ性)の全ての面の向上を可能とする。

20

【化12】



30

【0133】

N - フェニル - N - (トリクロロメチルチオ) ベンゼンスルホンアミドの具体的な商品としては、例えば、「Vulkalent E/C」(LANXESS社製)等が挙げられる。

【0134】

前記N - フェニル - N - (トリクロロメチルチオ) ベンゼンスルホンアミドの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.2～4質量部であることが好ましい。この配合量を逸脱すると、耐熱性、圧縮永久歪み、動倍率、低温特性及び加工性(耐スコーチ性)の面で十分な改善効果が得られないおそれがある。

40

【0135】

(その他成分)

また、本発明の防振ゴム組成物については、種々の目的に応じて、さらに、加硫促進剤、硫黄、カーボンブラック、シリカ、加硫促進助剤、老化防止剤、オイル等を含むことができる。

【0136】

前記加硫促進剤の種類としては、特に制限されるものではないが、2 -メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド、N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド、N - t -

50

ブチル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド等のチアゾール又はスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラドデシルチウラムジスルフィド、テトラオクチルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛等のジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤；その他ジアルキルジチオリン酸亜鉛などが挙げられる。

【0137】

前記加硫促進剤については、スルフェンアミド系、チウラム系、チアゾール系、グアニジン系、ジチオカルバミン酸塩系等の1種又は2種以上を併用することができ、加硫挙動（速度）の調整等のため、加硫促進能力が比較的高いチウラム系及び/又はチアゾール系と、加硫促進能力が比較的中～低程度のグアニジン系及び/又はスルフェンアミド系の加硫促進剤とを組み合わせることが好適に採用される。具体的には、テトラメチルチウラムジスルフィドとN - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミドとの組合せ、テトラブチルチウラムジスルフィドとN - t - ブチル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミドとの組合せ、ジペンタメチレンチウラムジスルフィドとジフェニルグアニジンとの組合せ等が挙げられる。ただし、加硫促進剤の組合せについては、上記組合せに限定するものではない。加硫促進剤の総配合量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.2～10質量部である。

10

【0138】

前記硫黄については、本発明の防振ゴム組成物中に含まれることで、ゴム諸特性をより一層改善できる。硫黄を含有する場合、硫黄の配合量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.2～1.0質量部であることが好ましい。

20

【0139】

前記カーボンブラックとしては、公知のものを使用することができ、特に限定されるものではないが、例えば、SRF、GPF、FEF、FT、MT等のカーボンブラックを挙げることができ、本発明においては、FEFを好適に用いることができる。また、これらのカーボンブラックは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。カーボンブラックの配合量については、ゴム成分100質量部に対し、通常15～100質量部、好ましくは20～50質量部である。配合量が100質量部を超えると、作業性が悪化するおそれがあり、15質量部未満になると、接着性の悪化を招くおそれがある。

30

【0140】

また、シリカを充填剤として配合することが推奨され、使用されるシリカの配合量については、低動倍率化の点から、ゴム成分100質量部に対し、10～80質量部であることが好ましい。

【0141】

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

40

【0142】

前記老化防止剤としては、公知のものを用いることができ、特に制限されないが、フェ

50

ノール系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、アミン系老化防止剤等を挙げることができる。これら老化防止剤の配合量はゴム成分100質量部に対し、通常0.5～10質量部、好ましくは1～5質量部である。

【0143】

前記オイルとしては、公知のものを使用することができ、特に制限されないが、具体的には、アロマティック油、ナフテニック油、パラフィン油等のプロセスオイルや、やし油等の植物油、アルキルベンゼンオイル等の合成油、ヒマシ油等を使用することができる。本発明においては、ナフテニック油を好適に用いることができる。これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらオイルの配合量は、特に制限されるものではないが、ゴム成分100質量部に対し、概ね2～80質量部とすることができる。配合量が上記範囲を逸脱すると、混練作業性が悪化するおそれがある。なお、油展されたゴムを前記ゴム成分として用いる場合は、該ゴムに含有されるオイルと、混合時に別途添加されるオイルとの合計量が上記範囲となるように調整すればよい。

10

【0144】

本発明のゴム組成物を得る際、上記各成分の配合方法に特に制限はなく、全ての成分原料を一度に配合して混練しても良いし、2段階あるいは3段階に分けて各成分を配合して混練を行ってもよい。なお、混練に際してはロール、インターナルミキサー、パンバリーローター等の混練機を用いることができる。さらに、シート状や帯状等に成形する際には、押出成形機、プレス機等の公知の成形機を用いればよい。

20

【0145】

(架橋防振ゴム組成物、防振ゴム)

本発明の架橋防振ゴム組成物は、上述した防振ゴム組成物を架橋してなる。

例えば、本発明の防振ゴム組成物を成形加工した後、加硫処理を行うことにより製造することができる。加硫条件は、適宜選択し得るが、通常135～180、好ましくは150～170の温度で10分間～100分間の条件で行われる。

20

【0146】

本発明の防振ゴムは、上述した防振ゴム組成物又は架橋防振ゴム組成物を用いることを特徴とし、低動倍率、伸張疲労性、低温特性及び加工性に優れるという効果を奏する。本発明の防振ゴムが適用される部材については、特に制限はないが、要求性能が一段と厳しい車輛用、特に自動車用防振部材として好ましく用いられる。

30

【0147】

自動車用防振部材としては、例えばエンジンマウント、トーショナルダンパー、ラバーブッシュ、ストラットマウント、バウンドバンパー、ヘルパーラバー、メンバマウント、スタビブッシュ、空気ばね、センターサポート、ゴム入りプロペラシャフト、防振レバー、コンパニオンダンパー、ダンピングラバー、アイドラーアームブッシュ、ステアリングコラムブッシュ、カップリングラバー、ボデーマウント、マフラーサポート、ダイナミックダンパー、パイピングラバー等が挙げられる。これらの中で、特にエンジンマウント用として好適である。また、本発明の防振ゴムは、耐オゾン性も良好であり、したがって、耐オゾン性が要求されるセンターサポートにも好適に用いられる。

40

【実施例】

【0148】

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

【0149】

<サンプル1～23>

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

表1中に示すEBR1～4の調製方法については以下に示す。

【0150】

(エチレン-ブタジエン共重合体(EBR1)の調製)

十分に乾燥した400mL耐圧ガラス反応器に、トルエン溶液160mLを添加した後

50

、エチレンを0.8MPaで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) $[(2-PhC_9H_6)_2GdN(SiHMe_2)_2]$ 28.5 μ mol、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 $[Me_2NHPhB(C_6F_5)_4]$ 34.2 μ mol、及びジイソブチルアルミニウムヒドライド1.43mmolを仕込み、トルエン8mLに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で28.2 μ molとなる量をモノマー溶液へ添加し、室温で5分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を0.2MPa/minの速度で低下させながら、1,3-ブタジエン15.23g(0.28mol)を含むトルエン溶液100mLを添加した後、さらに90分間重合を行った。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)(NS-5)5質量%のイソプロパノール溶液1mLを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70で真空乾燥し、共重合体(EBR1、ブロック共重合体)を得た。得られたEBR1の収量は12.50gであった。

10

得られたEBR1について、ミクロ構造、エチレン含有率、重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、ブロックポリエチレン融解温度(DSCピーク温度)及び連鎖構造を後述の方法で測定・分析を行った。測定結果を表2に示す。

【0151】

(エチレン-ブタジエン共重合体(EBR2)の調製)

十分に乾燥した400mL耐圧ガラス反応器に、トルエン溶液100mLを添加した後、エチレンを0.8MPaで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) $[(2-PhC_9H_6)_2GdN(SiHMe_2)_2]$ 28.5 μ mol、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 $[Me_2NHPhB(C_6F_5)_4]$ 34.2 μ mol、及びジイソブチルアルミニウムヒドライド1.43mmolを仕込み、トルエン8mLに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で28.2 μ molとなる量をモノマー溶液へ添加し、室温で5分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を0.2MPa/minの速度で低下させながら、1,3-ブタジエン4.57g(0.085mol)を含むトルエン溶液30mLを添加した後、さらに60分間重合を行った。次に、「エチレンの導入圧力を0.8MPaに戻し5分間重合を行い、その後エチレンの導入圧力を0.2MPa/minの速度で低下させながら、1,3-ブタジエン4.57g(0.085mol)を含むトルエン溶液30mLを添加し、その後さらに60分間重合を行う」という操作を計3回繰り返した。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)(NS-5)5質量%のイソプロパノール溶液1mLを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70で真空乾燥し、共重合体(EBR2、マルチブロック共重合体)を得た。得られたEBR2の収量は14.00gであった。

20

30

得られたEBR2について、ミクロ構造、エチレン含有率、重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、ブロックポリエチレン融解温度(DSCピーク温度)及び連鎖構造を後述の方法で測定・分析を行った。測定結果を表2に示す。

40

【0152】

(エチレン-ブタジエン共重合体(EBR3)の調製)

十分に乾燥した2Lステンレス反応器に、トルエン150mLを添加した後、エチレンを0.8MPaで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) $[(2-PhC_9H_6)_2GdN(SiHMe_2)_2]$ 14.5 μ mol、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート $(Ph_3CB(C_6F_5)_4)$ 14.1 μ mol、及びジイソブチルアルミニウムヒドライド0.87mmolを仕込み、トルエン5mLに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を

50

取り出し、ガドリニウム換算で $14.1 \mu\text{mol}$ となる量をモノマー溶液へ添加し、50で5分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を $0.2 \text{ MPa}/\text{min}$ の速度で低下させながら、1,3-ブタジエン 3.05 g (0.056 mol)を含むトルエン溶液 20 ml を添加した後、さらに15分間重合を行った。次に、「エチレンの導入圧力を 0.8 MPa に戻し5分間重合を行い、その後、エチレンの導入圧力を $0.2 \text{ MPa}/\text{min}$ の速度で低下させながら、1,3-ブタジエン 6.09 g (0.113 mol)を含むトルエン溶液 40 ml を添加し、その後さらに30分間重合を行う」という操作を計3回繰り返した。重合後、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)(NS-5)5質量%のイソプロパノール溶液 1 ml を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70で真空乾燥し、重合体(EBR3、マルチブロック共重合体)を得た。得られたEBR3の収量は 24.50 g であった。

10

得られたEBR3について、ミクロ構造、エチレン含有率、重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)、ブロックポリエチレン融解温度(DSCピーク温度)及び連鎖構造を後述の方法で測定・分析を行った。測定結果を表2に示す。

【0153】

(エチレン-ブタジエン共重合体(EBR4)の調製)

EBR3の調整において、ビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) [$(2-\text{PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2$]を用いる代わりに、ビス(2-フェニル-1-メチルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) [$(2-\text{Ph}-1-\text{MeC}_9\text{H}_5)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2$]を用いること以外は同様の方法で実験を行い、共重合体(EBR4、マルチブロック共重合体)を得た。得られたEBR4の収量は 28.55 g であった。

20

得られたEBR4について、ミクロ構造、エチレン含有率、重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)、ブロックポリエチレン融解温度(DSCピーク温度)及び連鎖構造を後述の方法で測定・分析を行った。測定結果を表2に示す。

【0154】

なお、各EBR1~4の分析方法については以下の通りである。

(1) 共重合体のミクロ構造(1,2-ビニル結合量、シス-1,4結合量)

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

30

【0155】

(2) 共重合体のエチレン由来部分の含有率

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

40

【0156】

(3) 共重合体の重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)

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

【0157】

(4) 共重合体のブロックポリエチレン融解温度(DSCピーク温度)

JIS K7121-1987に準拠して示差走査熱量測定(DSC)を行い、DSC

50

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

【0158】

(5) 共重合体の同定

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

【0159】

【表 1】

サンプルNo.	比較例										実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
天然ゴム ※1	100	100	100	100	100	100	100	100	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	90	40	70	70
EBR1	-	-	-	-	-	-	-	-	30	30	30	30	30	30	-	-	-	-	30	10	60	30	30
EBR2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
EBR3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
EBR4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
カーボンブラック ※2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ステアリン酸 ※3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
亜鉛華 ※4	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
WAX ※5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤A ※6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤B ※7	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
マイクロクリスタルライノフックス ※8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ナフテンオイル ※9	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
硫黄	1.0	0.4	0.2	-	1.0	0.4	0.2	-	0.4	0.2	1.0	0.4	0.2	-	0.4	0.4	1.0	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
NN'-M-フェニレンジマレイミド ※10	-	3.0	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NN'-ジフェニルメタンビスマレイミド ※11	3.0	-	3.0	3.0	-	3.0	3.0	-	3.0	3.0	-	3.0	3.0	-	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
加硫促進剤A ※12	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤B ※13	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-フェニル-N-(トリクロロメチルチオ)ベンゼンスルホンアミド	-	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

配合成分 (質量部)

【 0 1 6 0 】

1 天然ゴム：「RSS # 1」

10

20

30

40

50

2 カーボンブラック：F E F 級カーボンブラック（ヨウ素吸着量 = 43 g / k g、D B P 吸油量 = 121 m l / 100 g、N₂ S A（窒素吸着比表面積）= 42 m² / g）、旭カーボン（株）製「旭#65」

3 ステアリン酸：新日本理化製「ステアリン酸50S」

4 亜鉛華：ハクスイテック製「3号亜鉛華」

5 W A X：商品名「サタイト S」（精工化学社製）

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

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

8 マイクロクリスタルラインワックス：Rhein Chemie社製「Antilux654」

9 ナフテンオイル：SUN REFINING AND MARKETING COMPANY「Sunthene4240」

10 N, N' - m - フェニレンジマレイミド：大内新興化学社製「バノレノックPM」

11 N, N' - ジフェニルメタンビスマレイミド：大和化成工業社製「BMI - RB」

12 加硫促進剤 A：テトラメチルチウラムジスルフィド、川口化学工業製「アクセルTMT - PO」

13 加硫促進剤 B：N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学工業（株）製「ノクセラ - CZ - G」

【0161】

【表2】

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

【0162】

< 加硫ゴムの特性評価 >

ゴム組成物の各サンプルについて、165 で20分間加硫硬化した後、長さ120 mm × 幅120 mm × 厚さ2 mmのシート成型物を作製し、このシート成型物を本発明の防振ゴムの評価体とした。得られた各シート成型物について、下記試験方法により評価を行った。

【0163】

(1) 動倍率

実施例及び比較例の各シート成型物から、静バネ定数K_sを、JIS K 6385に準拠して、静的特性試験の両方向負荷方式において、試験片の軸直角方向に変位速度20 mm / 分で0 mm ~ + 4.5 mmの範囲のたわみを3回負荷し、3回目の負荷過程での荷重 - たわみの関係を測定し、この関係を用いて同規格に記載の計算方法によりたわみの範囲 = 1.5 ~ 3.0 mmで算出した。

また、動的バネ定数K_dを、JIS K 6385に準拠して、動的性質測定試験の非共振方法において、10% (3 mm) たわむ荷重の下で、試験片の軸直角方向に振動数100 Hz、振幅±0.05 mmの条件で測定した。

そして、動倍率として、K_d / K_sを、K 6385に準拠して算出した。

評価については、比較例2の値を100としたときの指数値として表示し、数値が小さ

10

20

30

40

50

いほど動倍率が低く良好であることを示す。評価結果を表3に示す。

【0164】

(2) 低温特性

ゴム組成物の各サンプルについて、加硫後、直径30mm×高さ30mmの円柱状のゴム成形物を作成し、JIS K 6385に準拠して、動的バネ定数Kdを40Hzで測定した(これを初期Kdとする)。その後、-35℃で10日間暴露後、上記条件と同様にKdを迅速に測定した(これを低温暴露後Kdとする)。低温暴露後Kd/初期Kdを低温特性の指標として算出した。

評価については、以下の基準に従って行った。評価結果を表3に示す。

○：低温暴露後Kd/初期Kdが、10倍

△：低温暴露後Kd/初期Kdが、10倍超え、20倍未満

×：低温暴露後Kd/初期Kdが、20倍以上

10

【0165】

(3) 伸張疲労性

実施例及び比較例の各サンプルについて、JIS K 6270に準拠し、ダンベル状試験片にて試験歪み：100%、試験周波数：5Hzで試験を実施し、破断するまでの繰り返し回数を測定した。

評価については、比較例2の値を100としたときの指数値として表示し、数値が大きいほど破断するまでの回数が多く、伸張疲労性が良好であることを示す。評価結果を表3に示す。

20

【0166】

(4) 加工性

実施例及び比較例の各サンプルについて、JIS K 6300「未加硫ゴム物理試験方法」に準じ、対象となるゴム組成物を165℃で加硫して測定した。キュアメーターは、ムーニー試験機と同じようにダイの中に置かれたローターの回転トルクを連続的に測定する。ただし、加硫ゴムは未加硫ゴムに比べて弾性率が高いため、ローターは回転せずに微小角度で振動する。キュアメーターで測定した加硫曲線から定法により、加硫の開始点； $t(10)$ 、)加硫反応の中間点 $t(50)$ 及び最適加硫点 $t(90)$ を測定した。表中には、 $t(10)$ を記載する。

なお、 $t(10)$ は加硫の開始点を意味するのでスコア時間と関係がある。

30

評価については、比較例1の $t(10)$ の値を100としたときの指数値として表示し、数値が大きいほど加工性が良好であることを示す。評価結果を表3に示す。

【0167】

【表 3】

	比較例										実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
動倍率(100Hz)(指数)	91	100	112	128	89	97	103	110	105	103	79	83	90	96	85	90	100	85	102	108	82	89	82
低温特性	○	x	x	x	○	○	△	x	x	x	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
伸張疲労性(指数)	97	100	110	112	98	105	116	115	135	140	124	130	140	143	141	148	150	128	130	143	118	130	125
加工性(指数)	100	103	105	110	110	115	117	120	124	110	110	123	140	152	133	140	146	137	153	130	145	141	140

10

20

30

40

【0168】

表3から、実施例のサンプルは、動倍率、低温特性、伸張疲労性及び加工性のいずれについても良好な結果を示すことがわかった。一方、比較例のサンプルは、上記評価項目の少なくとも一つが実施例のサンプルに比べて劣る結果を示すことがわかった。

50

【産業上の利用可能性】**【0169】**

本発明によれば、低動倍率、低温特性伸張疲労性及び加工性に優れた防振ゴム組成物及び架橋防振ゴム組成物を提供することができる。該防振ゴム組成物又は架橋防振ゴム組成物を用いた防振ゴムは、トーショナルダンパー、エンジンマウント、マフラーハンガー等の構成材料として好適に用いられる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/000507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L9/00(2006.01)i, C08K3/06(2006.01)i, C08K5/3415(2006.01)i, C08K5/435(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, F16F1/36(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L1/00-101/14, C08F4/60-4/70, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C09K3/00, C09K3/20-3/32, F16F1/00-6/00, F16F15/00-15/36 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-046795 A (Bridgestone Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims; paragraphs [0005], [0014], [0017]; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2-248442 A (Bayer AG.), 04 October 1990 (04.10.1990), claims; page 2, upper right column, lines 9 to 14; examples & EP 386499 A1 & CA 2010905 A	1-14
A	JP 2008-280384 A (Bridgestone Corp.), 20 November 2008 (20.11.2008), claims; paragraphs [0059], [0061]; examples (Family: none)	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 March, 2013 (19.03.13)		Date of mailing of the international search report 02 April, 2013 (02.04.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/000507

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-501633 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 08 June 1989 (08.06.1989), claims; examples & US 4808561 A & WO 1988/004672 A1 & IN 172494 A & NO 883690 A & AU 1223488 A & BR 8707603 A & DK 466488 A & HU 52795 A & IL 84643 A & AR 240463 A & AU 5891486 A & CA 1268754 A & NZ 222850 A & PT 86411 A & FI 883823 A & YU 230587 A	1-14
A	JP 2011-148935 A (Bridgestone Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), claims; examples (Family: none)	1-14
P,A	WO 2012/165561 A1 (Bridgestone Corp.), 06 December 2012 (06.12.2012), claims; paragraphs [0010], [0015] to [0021]; examples (Family: none)	1-14
P,A	JP 2012-229323 A (Bridgestone Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims; examples (Family: none)	1-14
P,A	WO 2012/105258 A1 (Bridgestone Corp.), 09 August 2012 (09.08.2012), claims; examples (Family: none)	1-14

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 0 0 5 0 7	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, C08K3/06(2006.01)i, C08K5/3415(2006.01)i, C08K5/435(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, F16F1/36(2006.01)n			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08F4/60-4/70, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C09K3/00, C09K3/20-3/32, F16F1/00-6/00 F16F15/00-15/36			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2011-046795 A (株式会社ブリヂストン) 2011.03.10, 特許請求の範囲、【0005】、【0014】、【0017】、実施例 (ファミリーなし)	1-14	
A	JP 2-248442 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1990.10.04, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第9行~第14行、実施例 & EP 386499 A1 & CA 2010905 A	1-14	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 19.03.2013		国際調査報告の発送日 02.04.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 松本 淳	4 J 4 6 7 5
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 0 0 5 0 7
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-280384 A (株式会社ブリヂストン) 2008. 11. 20, 特許請求の範囲、【0059】、【0061】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 1-501633 A (エクソン・ケミカル・パテント・インク) 1989. 06. 08, 特許請求の範囲、実施例 & US 4808561 A & WO 1988/004672 A1 & IN 172494 A & NO 883690 A & AU 1223488 A & BR 8707603 A & DK 466488 A & HU 52795 A & IL 84643 A & AR 240463 A & AU 5891486 A & CA 1268754 A & NZ 222850 A & PT 86411 A & FI 883823 A & YU 230587 A	1-14
A	JP 2011-148935 A (株式会社ブリヂストン) 2011. 08. 04, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14
P, A	WO 2012/165561 A1 (株式会社ブリヂストン) 2012. 12. 06, 特許請求の範囲、【0010】、【0015】～【0021】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
P, A	JP 2012-229323 A (株式会社ブリヂストン) 2012. 11. 22, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14
P, A	WO 2012/105258 A1 (株式会社ブリヂストン) 2012. 08. 09, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14

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 L	7/00	(2006.01)	C 0 8 L	7/00		
F 1 6 F	15/08	(2006.01)	F 1 6 F	15/08	D	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

Fターム(参考) 4J002 AA02X AC01X AC02W AC02X AC03X AC06X AC07X AC08X AC09X BB10W
 BB14W BB15X BB17W BL00W BL01W BP03W DA048 EU026 EV287 FD010
 FD020 FD146 FD148 FD157 GN00 GR00

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。