

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁸ C08F 210/18 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년02월20일 10-0553488 2006년02월13일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7013265	(65) 공개번호	10-2001-0043825
(22) 출원일자	2000년11월24일	(43) 공개일자	2001년05월25일
번역문 제출일자	2000년11월24일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2000/001967	(87) 국제공개번호	WO 2000/59962
국제출원일자	2000년03월29일	국제공개일자	2000년10월12일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 미국,

 EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장 99-96475 1999년04월02일 일본(JP)

(73) 특허권자 미쓰이 가가쿠 가부시카가이샤
 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시삼바시 1-5-2

(72) 발명자 고다다꾸
 일본국지바켄이찌하라시지구사가이간3미쓰이가가쿠가부시카가이샤내

 가와사끼마사아끼
 일본국지바켄이찌하라시지구사가이간3미쓰이가가쿠가부시카가이샤내

(74) 대리인 문두현
 문기상

심사관 : 김중섭

(54) 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무, 실링용고무 조성물, 실링용 고무 성형체 및 상기 성형체의 제조방법

요약

본 발명은 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀과 비공액폴리엔으로 된 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서,

(i) 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 1.5~5.0dl/g이고,

(ii) gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중

합체의 135℃의 테카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{\text{blank}}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{\text{blank}}$)로서 정의되고, g'치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, o-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[\eta]_{\text{blank}}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{\text{blank}}$)로서 정의된다.)가 0.6~0.9이고,

(iii) Mw/Mn이 3.0~50이고,

(iv) 요오드가가 10~40이고,

(v) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 40/60~95/5이고,

(vi) ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 T $\alpha\alpha$ 에 대한 T $\alpha\beta$ 의 강도비D(T $\alpha\beta$ /T $\alpha\alpha$)가 0.5 이하인 것을 특징으로 하는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무, 및, 상기 공중합체 고무를 사용한 실링용 고무 조성물, 실링용 고무 성형체 및 상기 성형체의 제조 방법에 관한 것이다.

색인어

에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무, 실링용 고무 조성물, 실링용 고무 성형체

명세서

기술분야

본 발명은 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무, 실링용 고무 조성물, 실링용 고무 성형체 및 상기 성형체의 제조 방법에 관한 것이고, 더욱 상세하게는 실링 성능이 우수하고, 또한 롤 가공성, 형상 유지성, 기계적 강도 특성, 내열성, 내한성 및 내압축영구 변형성이 우수한 실링용 가교 고무 성형체를 제공할 수 있는 기술에 관한 것이다.

배경기술

자동차 또는 건축용으로 사용되는 실링재의 대부분은 내열성, 내후성, 가공성 및 비용면에서 우수한 에틸렌·프로필렌 공중합체 고무(EPR) 및 에틸렌·프로필렌·디엔 공중합체 고무(EPDM)가 사용되고 있다. EPR 및 EPDM은 특히, 자동차용 도어 실링, 트렁크 실링, 윈도 실링에는 빠뜨릴 수 없는 소재로서, 그 보급율은 현저하다.

그러나, 자동차의 고성능화, 장기 수명화에 수반하여, 이들 실링재료에 요구되는 성능도 고도화되고 있고, 종래의 기술로는 고도화된 모든 요구 성능을 충분하게 만족시키는 것이 곤란하게 되었다.

실링 성능은 실링 고무의 단면 형상, 내압축영구 변형성, 유연성 등의 많은 요인에 영향을 받지만, 단면 형상을 예로 하면, 최근의 실링 고무의 단면 형상은 종래에 비하여, 립부의 두께가 얇고, 또한 길게 되어 있어, 복잡한 형상으로 되어 있다. 더우기, 하드탑 타입의 부품에 장착되는 실링재는 단면적이 종래에 비해 보다 크고, 두께도 얇은 구조가 요구되고 있어, 실링재를 제조하는 가황, 발포 공정에서, 정확한 단면 형상이 얻어지지 않는, 소위 형상 붕괴가 발생하는 문제가 클로즈업 되고 있다.

형상 붕괴의 지표로는 형상 유지율이 일반적으로 사용되고 있고, 형상 유지율이 우수한 스펀지 고무가 요구되고 있다. 에틸렌·프로필렌·5-에틸리텐-2-노르보르넨 공중합체(EPT) 등의 EPDM의 형상 유지율을 개선할 목적으로 2종 이상의 폴리엔 성분을 사용하는 시도는 비교적 오래전부터 있었지만(예를 들면, 특공소44-7713호, 특공소47-23914호, 특개소49-62582호, 특개소49-62583호, 특개소56-22338호, 특개소58-191705호 등의 공보), 상술한 소망하는 성능을 모두 만족하기까지는 이르지 못했다.

예를 들면, EPDM의 폴리엔으로서 5-에틸리텐-2-노르보르넨(ENB)과 디시클로펜타디엔(DCPD)을 병용하는 방법에서는 ENB와 DCPD의 함유량의 밸런스를 채택하는 방법을 이용하지만, 압출 가공성, 가황 속도 및 가황 고무의 기계적 강도 중

어느 하나가 충분한 값을 나타내지 않는다. 또, EPDM의 폴리엔으로서 ENB와 비닐노르보르넨(VNB)을 병용하는 방법에서는 상기의 ENB와 DCPD를 병용하는 방법보다, 압출 가공성, 가황 속도 및 가황 고무의 기계적 강도의 밸런스가 약간 향상되지만, 아직 충분하지는 않고, 또한 제조 비용면에서 불리한 문제가 있어, 만족하는 EPDM가 얻어지지 않았다.

그리고, 메탈로센 촉매를 사용하여, 실링 성능, 형상 유지성이나 스펀지 고무 물성이 우수한 방법(특개평9-3269호)을 알아냈지만, 롤 가공성이 충분하지 않았다.

즉, 상기와 같은 방법에서는 실링 성능이 우수하고, 또한 롤 가공성, 형상 유지성, 기계적 강도 특성, 내열성, 내한성 및 내압축영구 변형성이 우수한 실링용 가교 고무 성형체를 제공할 수 있는 EPDM은 얻어지지 않았다.

따라서, 실링 성능이 우수하고, 또한 롤 가공성, 형상 유지성, 기계적 강도 특성, 내열성, 내한성 및 내압축영구 변형성이 우수한 실링용 가교 고무 성형체 및 그 제조 방법의 출현이 요망되고 있다.

발명의 개시

본 발명은 상기와 같은 종래 기술에 수반하는 문제를 해결하려고 하는 것으로, 실링 성능이 우수하고, 또한 롤 가공성, 형상 유지성, 기계적 강도 특성, 내열성, 내한성 및 내압축영구 변형성이 우수한 실링용 가교 고무 성형체를 제공할 수 있는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무, 및 상기 공중합체 고무를 사용한 실링용 고무 조성물, 실링용 고무 성형체 및 상기 성형체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본원 제 1 발명은 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀과 비공액폴리엔으로 된 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서,

- (i) 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 1.5~5.0dl/g이고,
- (ii) gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의되며, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}'$ 의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}'$)로서 정의된다.)가 0.6~0.9이고,
- (iii) Mw/Mn이 3.0~50이고,
- (iv) 요오드가가 10~40이고,
- (v) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 40/60~95/5이고,
- (vi) ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 T $\alpha\alpha$ 에 대한 T $\alpha\beta$ 의 강도비D(T $\alpha\beta$ /T $\alpha\alpha$)가 0.5 이하인 것을 특징으로 하는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무이다.

본원 제 1 발명의 공중합체 고무는 전체로서 상기의 물성을 갖는 것이면, 특별한 제한이 없으며, 1단계의 중합 반응으로 얻어지는 것이라도, 또, 다른 물성의 공중합체 고무를 조합한 조성물이라도 좋다.

본원 제 2 발명은 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀과 비공액폴리엔으로 된 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 40/60~75/25이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 0.5~2.0dl/g이고, 요오드가가 15~50이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌

공중합체 환산의 고유점도 $[η]_{blank}$ '의 비($g'=[η]/[η]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.8~0.98인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(A)와, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 50/50~95/5이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[η]$ 가 3.0~10.0dl/g이고, 요오드가가 5~35이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[η]$ 와, 이 고유점도 $[η]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의한)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[η]_{blank}$ 의 비($[η]/[η]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[η]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[η]_{blank}$ '의 비($g'=[η]/[η]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.4~0.9인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(B)를, 상기 공중합체 고무(A)와 상기 공중합체 고무(B)의 중량비가 75/25~5/95가 되는 비율로 함유하는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무이다.

본원 제 2발명의 공중합체 고무로는 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[η]$ 가 1.5~5.0dl/g이고, 요오드가가 10~40이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[η]$ 와, 이 고유점도 $[η]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의한)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[η]_{blank}$ 의 비($[η]/[η]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[η]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[η]_{blank}$ '의 비($g'=[η]/[η]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.6~0.9이 바람직하다.

본원 제 3 발명은 본원 제 1 발명 또는 본원 제 2 발명의 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무를 함유하는 실링용 고무 조성물이다.

본원 제 4 발명은 본원 제 1 발명 또는 본원 제 2 발명의 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무를 가황하여 된 실링용 고무 성형체이다.

본원 제 5 발명은 본원 제 3 발명의 실링용 고무 조성물을 가황하여 된 실링용 고무 성형체이다.

본원 제 4 발명 및 본원 제 5 발명의 실링용 고무 성형체는 예를 들면, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀과 비공액폴리엔으로 된 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무를 함유하는 고무 조성물로 된 가교 고무 성형체로서, 상기 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무가 축매의 존재하에, 에틸렌과, 탄소수 3~20의 α -올레핀과, 탄소-탄소 2중 결합 중 상기 축매로 중합가능한 탄소-탄소 2중 결합이 1분자중에 1개만 존재하는 비공액폴리엔을 랜덤하게 공중합함으로써 얻어지고, 또한 상기 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무가 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 40/60~75/25이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[η]$ 가 0.5~2.0dl/g이고, 요오드가가 15~50이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[η]$ 와, 이 고유점도 $[η]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의한)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[η]_{blank}$ 의 비($[η]/[η]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[η]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[η]_{blank}$ '의 비($g'=[η]/[η]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.8~0.98인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(A)와, 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 50/50~95/5이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[η]$ 가 3.0~10.0dl/g이고, 요오드가가 5~35이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[η]$ 와, 이 고유점도 $[η]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의한)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[η]_{blank}$ 의 비($[η]/[η]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[η]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[η]_{blank}$ '의 비($g'=[η]/[η]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.4~0.9인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(B)를, 상기 공중합체 고무(A)와 상기 공중합체 고무(B)의 중량비가 75/25~5/95가 되도록 블렌딩하여 되고, 블렌딩 후의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[η]$ 가 1.5~5.0dl/g이고, 요오드가가 10~40이고, 상기에서 측정되는 고유점도 $[η]$ 와, 이 고유점도 $[η]$ 를 갖는 에틸렌

· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[n]_{blank}$ 의 비 $gn^*([n]/[n]_{blank})$ 가 0.6~0.9인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 가황물로 된 것을 특징으로 하는 실링용 고무 성형체를 들 수 있다.

본 발명의 실링용 고무 성형체는 예를 들어, 촉매의 존재하에, 에틸렌과, 탄소수 3~20의 α -올레핀과, 탄소-탄소 2중 결합 중 상기 촉매로 중합가능한 탄소-탄소 2중 결합이 1분자중에 1개만 존재하는 비공액폴리엔을 랜덤하게 공중합함으로써 얻어진 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 40/60~75/25이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[n]$ 가 0.5~2.0dl/g이고, 요오드가가 15~50이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[n]$ 와, 이 고유점도 $[n]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[n]_{blank}$ 의 비($[n]/[n]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[n]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, o-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[n]_{blank}$ '의 비($g'=[n]/[n]_{blank}$)로서 정의된다.) 0.8~0.98인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(A)와, 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 50/50~95/5이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[n]$ 가

3.0~10.0dl/g이고, 요오드가가 5~35이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[n]$ 와, 이 고유점도 $[n]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[n]_{blank}$ 의 비($[n]/[n]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[n]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, o-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[n]_{blank}$ '의 비($g'=[n]/[n]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.4~0.9인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(B)를, 상기 공중합체 고무(A)와 상기 공중합체 고무(B)의 중량비가 75/25~5/95가 되도록 블렌딩하여 되고, 블렌딩 후의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[n]$ 가 1.5~5.0dl/g이고, 요오드가가 10~40이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[n]$ 와, 이 고유점도 $[n]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[n]_{blank}$ 의 비($[n]/[n]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[n]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, o-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[n]_{blank}$ '의 비($g'=[n]/[n]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.6~0.9인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무를 함유하는 고무 조성물을 가황함으로써 제조할 수 있다.

이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

본 발명의 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무는 촉매, 바람직하게는 메탈로센 촉매의 존재하에, 에틸렌과, 탄소수 3~20의 α -올레핀과, 탄소-탄소 2중 결합 중 상기 촉매로 중합가능한 탄소-탄소 2중 결합이 1분자중에 1개만 존재하는 비공액폴리엔(이하, 간단히 "비공액폴리엔"이라 하는 경우가 있음)을, 바람직하게는 랜덤하게, 공중합시킴으로써 얻어진다.

상기 탄소수 3~20의 α -올레핀의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 9-메틸-1-데센, 11-메틸-1-데센, 12-에틸-1-테트라데센 및 이들 조합을 들 수 있다. 이들 중, 탄소수 3~10의 α -올레핀이 바람직하고, 특히 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등이 바람직하게 사용된다.

상기 비공액폴리엔은 탄소-탄소 2중 결합 중, 사용하는 촉매, 바람직하게는 메탈로센 촉매로 중합가능한 탄소-탄소 2중 결합이 1분자중에 1개만 존재하는 비공액디엔이다. 이러한 비공액폴리엔에는 양말단이 비닐기인 쇠상 폴리엔은 포함되지 않는다. 2개 이상의 비닐기 중, 1개가 말단비닐기인 경우에는 다른 비닐기는 말단이 아니라, 내부 올레핀의 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 비공액폴리엔으로는 지방족 폴리엔, 지환족 폴리엔을 들 수 있다.

상기 지방족 폴리엔의 구체적인 예로는 1,4-헥사디엔, 3-메틸-1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 4-에틸-1,4-헥사디엔, 3,3-디메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-부타디엔, 5-에틸-1,4-헵타디엔, 5-메틸-1,5-헵타디엔, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 5-에틸-1,5-헵타디엔, 1,6-옥타디엔, 4-메틸-1,4-옥타디엔, 5-메틸-1,4-옥타디엔, 4-에틸-1,4-옥타디엔, 5-에틸-1,4-옥타디엔, 5-메틸-1,5-옥타디엔, 6-메틸-1,5-옥타디엔, 5-에틸-1,5-옥타디엔, 6-에틸-1,5-옥타디엔, 6-메틸-1,6-옥타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 6-에틸-1,6-옥타디엔, 6-프로필-1,6-옥타디엔, 6-부틸-1,6-옥타디엔, 4-메틸-1,4-노나디엔, 5-메틸-1,4-노나디엔, 4-에틸-1,4-노나디엔, 5-에틸-1,4-노나디엔, 5-메틸-1,5-노나디엔, 6-메틸-1,5-노나디엔, 5-에틸-1,5-노나디엔, 6-에틸-1,5-노나디엔, 6-메틸-1,6-노나디엔, 7-메틸-1,6-노나디엔, 6-에틸-1,6-노나디엔, 7-에틸-1,6-노나디엔, 7-메틸-1,7-노나디엔, 8-메틸-1,7-노나디엔, 7-에틸-1,7-노나디엔, 5-메틸-1,4-데카디엔, 5-에틸-1,4-데카디엔, 5-메틸-1,5-데카디엔, 6-메틸-1,5-데카디엔, 5-에틸-1,5-데카디엔, 6-에틸-1,5-데카디엔, 6-메틸-1,6-데카디엔, 6-에틸-1,6-데카디엔, 7-메틸-1,6-데카디엔, 7-에틸-1,6-데카디엔, 7-메틸-1,7-데카디엔, 8-메틸-1,7-데카디엔, 7-에틸-1,7-데카디엔, 8-에틸-1,7-데카디엔, 8-메틸-1,8-데카디엔, 9-메틸-1,8-데카디엔, 8-에틸-1,8-데카디엔, 6-메틸-1,6-운데카디엔, 9-메틸-1,8-운데카디엔등을 들 수 있다.

또, 상기 지환족 폴리엔으로는 1개의 불포화 결합을 갖는 지환 부분과, 내부 올레핀 결합을 갖는 쇄상부분으로 구성되는 폴리엔이 적합하고, 예를 들면 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 6-클로로메틸-5-이소프로필리덴-2-노르보르넨 등의 디엔; 2,3-디이소프로필리덴-5-노르보르넨, 2-에틸리덴-3-이소프로필리덴-5-노르보르넨 등의 트리엔 등을 들 수 있다. 이들 비공액폴리엔 중에서도, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 1,4-헥사디엔 등이 특히 바람직하다.

이들 비공액폴리엔은 단독으로, 혹은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

본원 제 1 발명의 공중합체 고무는 하기의 특성을 가지고 있다.

(i) 고유점도 $[\eta]$

135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 는 1.5~5.0dl/g, 바람직하게는 2.0~4.0dl/g이다.

(ii) gn^* 치 또는 g' 치

gn^* 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의한)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의된다. gn^* 치는 특공평3-14045호 공보에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(GPC:140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체(EPR) 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의된다.

g' 치는 특개평9-71618호 공보에 기재된 방법에 따라 구할 수 있다. 즉, 먼저 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 GPC측정을 하고, 각 프랙션의 폴리스티렌 환산 분자량 M_{i-PSt} 를 얻는다. 다음에, M_{i-PSt} 를, 식 $[\eta]_{i-PSt} \cdot M_{i-PSt} = [\eta]_{i-EPR} \cdot M_{i-EPR}$ 및 $[\eta]_{i-PSt} = 1.37 \times 10^{-4} M_{i-PSt}^{0.686}$, $[\eta]_{i-EPR} = 7.2 \times 10^{-4} M_{i-EPR}^{0.667}$ 의 식을 사용하여, EPR 환산 분자량 M_{i-EPR} 로 변환한다. 다음에 변환한 M_{i-EPR} 을 식(II)에 의해 프랙션별의 $[\eta]_{i-blank}$ '로 변환한다.

$$[\eta]_{i-blank}' = 7.2 \times 10^{-4} M_{i-EPR}^{0.667} \text{ ----- (II)}$$

여기서 첨자 *i*는 GPC에 의해 분별된 각 프랙션을 나타낸다. 다음에 변환한 $[\eta]_{i-blank}'$ 를 다음식(III)에 의해 계산하여 $[\eta]_{blank}'$ 를 구한다.

$$[\eta]_{\text{blank}}' = \sum \omega_i \cdot [\eta]_{i-\text{blank}}' / \sum \omega_i \text{ ---- (III)}$$

여기서 ω 은 중량 분율을 나타낸다. 이와 같이 하여 $[\eta]_{\text{blank}}'$ 를 계산하여, $[\eta]$ 의 비로부터 g' 을 구한다.

본원 제 1 발명의 공중합체 고무의 g_n^* 치 또는 g' 치는 0.6~0.9, 바람직하게는 0.7~0.9이다.

(iii) 중량 평균 분자량(광산란법에 의한) M_w /수평균 분자량 M_n

M_w/M_n 은 3.0~50, 바람직하게는 3.5~40이다. M_w/M_n 은 컬럼으로서 토소 사제 GMH-HT 및 GMH-HTL, 용매로서 o -디클로로벤젠을 사용하여 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구할 수 있다.

(iv) 요오드가

요오드가는 10~40, 바람직하게는 12~38이다.

(v) 에틸렌/ α -올레핀 성분비

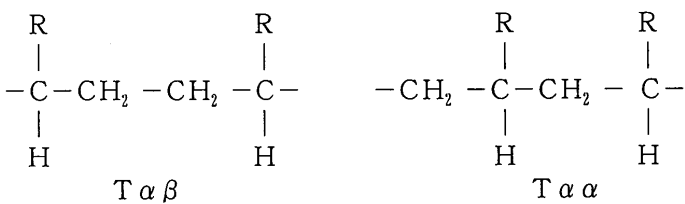
본원 제 1 발명의 공중합체 고무는 (a) 에틸렌으로부터 유도되는 단위와, (b) 탄소수 3~20의 α -올레핀(이하, 간단히 " α -올레핀"이라 하는 경우도 있음)으로부터 유도되는 단위를, 40/60~95/5, 바람직하게는 50/50~90/10[(a)/(b)]의 몰비로 함유한다.

(vi) D치

본원 제 1 발명의 공중합체 고무의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 $T_{\alpha\alpha}$ 에 대한 $T_{\alpha\beta}$ 강도(면적)비 $D(T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha})$ 은 0.5 이하, 바람직하게는 0.3 이하이다.

또한, 이 강도비 D치는 랜덤 공중합체 고무를 구성하는 α -올레핀의 종류에 따라 다르다.

여기서, ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 $T_{\alpha\beta}$ 및 $T_{\alpha\alpha}$ 는 각각 α -올레핀으로부터 유도되는 단위 중의 CH_2 의 피크 강도이고, 하기에 나타내는 바와 같이 제3급 탄소에 대한 위치가 다른 2종의 CH_2 를 의미한다.



랜덤 공중합체 고무의 강도비 D는 하기와 같이 구할 수 있다.

랜덤 공중합체 고무의 ^{13}C -NMR 스펙트럼을, 예를 들면 일본 전자(주)제 JEOL-GX270 NMR 측정장치를 사용하여, 시료 농도 5 중량%의 헥사클로로부타디엔/ d_6 -벤젠=2/1(체적비)의 혼합 용액을, 67.8MHz, 25°C에서 d_6 -벤젠(128ppm) 기준으로 측정한다.

^{13}C -NMR 스펙트럼의 해석은 기본적으로 린더만아담스의 제안(Analysis Chemistry, 43, p.1245(1971)), J.C.Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989))을 따라 행했다.

여기서, 상기의 강도비 D에 대해서, 에틸렌·1-부텐·7-메틸-1,6-옥타디엔 공중합체 고무를 예를 들어 보다 구체적으로 설명한다.

이 에틸렌·1-부텐·7-메틸-1,6-옥타디엔 공중합체 고무의 ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 39~40ppm에서 나타나는 피크가 T_{αα}, 또 31~32ppm에서 나타내는 피크가 T_{αβ}에 해당된다.

강도비D은 각각의 피크 부분의 적분값(면적)비로 산출된다.

이와 같이 하여 구해진 강도비D은 일반적으로 1-부텐의 1,2 부가 반응에 이어서 2,1 부가 반응이 일어나는 비율, 또는 1-부텐의 2,1부가 반응에 이어서 1,2부가 반응이 일어나는 비율을 나타내는 척도이다. 따라서, 이 강도비D치가 클수록, α-올레핀(1-부텐)의 결합 방향이 불규칙함을 나타낸다. 반대로 D치가 작을수록, α-올레핀의 결합 방향이 규칙적임을 나타내고, 규칙성이 높으면 분자쇄는 집합하기 쉬워서, 랜덤 공중합체 고무는 강도 등이 우수한 경향이 있어 바람직하다.

또한, 본 발명에서는 후술하는 바와 같이 특정의 제4족(티탄족) 메탈로센계 촉매를 사용하여 에틸렌과 α-올레핀과 비공액 폴리엔을 공중합시킴으로써, 상기 강도비D가 0.5 이하인 랜덤 공중합체 고무를 얻고 있으나, 예를 들면 바나듐 등의 제5족 메탈로센계 촉매의 존재하에서는 에틸렌과 1-부텐과 7-메틸-1,6-옥타디엔을 공중합시켜도, 상기 강도비D가 0.5 이하인 에틸렌·1-부텐·7-메틸-1,6-옥타디엔 공중합체 고무를 얻을 수 없다. 이것은 1-부텐 이외의 α-올레핀에 대해서도 마찬가지이다.

본원 제 1 발명의 공중합체 고무로는 ¹³C-NMR 스펙트럼 및 다음식:

$$B치 = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_O])$$

(식중, [P_E]은 랜덤 공중합체 고무중의 (a) 에틸렌으로부터 유도되는 단위의 함유 물질이고, [P_O]는 랜덤 공중합체 고무중의 (b) α-올레핀으로부터 유도되는 단위의 함유 물질이고, [P_{OE}]는 랜덤 공중합체 고무에서의 전체 다이아드(dyad) 연쇄수에 대한 α-올레핀-에틸렌 연쇄수의 비율이다.)

으로부터 구해지는 B치는 1.0~1.5이 바람직하다.

이 B치는 공중합체 고무 중에서의 에틸렌과 α-올레핀의 분포 상태를 나타내는 지표이고, J.C.Randall(Macromolecules, 15, 353(1982)), J.Ray(Macromolecules, 10, 773(1977))들의 보고에 의거하여 구할 수 있다.

상기의 B치가 클수록, 에틸렌 혹은 α-올레핀의 블록적 연쇄가 짧게 되고, 에틸렌 및 α-올레핀의 분포가 균일하여, 공중합체 고무의 조성 분포가 좁음을 나타낸다. 또한, B치가 1.0 보다도 작아질수록, 공중합체 고무의 조성 분포는 넓게 되고, 이러한 공중합체 고무는 조성 분포가 좁은 공중합체 고무와 비교하여, 예를 들면 가교한 경우에는 강도 등의 물성을 충분하게 발휘할 수 없는 경우가 있다.

또한, 본 발명에서는 후술하는 바와 같이 특정의 제4족(티탄족) 메탈로센계 촉매를 사용하여 에틸렌과 α-올레핀과 비공액 폴리엔을 공중합시킴으로써, 상기 B치가 1.0~1.5인 랜덤 공중합체 고무를 얻고 있으나, 예를 들면 티탄계 비메탈로센계 촉매의 존재하에서는 에틸렌과 α-올레핀과 비공액폴리엔을 공중합시켜도, 상기 범위의 B치를 갖는 에틸렌·α-올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무를 얻을 수 없다.

본원 제 2 발명의 공중합체 고무는 하기의 특성을 갖는 에틸렌·α-올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(A)(이하 공중합체 고무(A)라고 한다.) 및 에틸렌·α-올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(B)(이하 공중합체 고무(B)라고 한다.)를 함유하는 조성물이고, 예를 들면, 공중합체 고무(A) 및 공중합체 고무(B)를 블렌딩함으로써 제조할 수 있다.

공중합체 고무(A)은 하기와 같은 특성을 갖고 있다.

(1) 에틸렌/α-올레핀 성분비

공중합체 고무(A)는 (a) 에틸렌으로부터 유도되는 단위와, (b) 탄소수 3~20의 α-올레핀(이하, 간단히 α-올레핀이라 하는 경우도 있음)으로부터 유도되는 단위를, 40/60~75/25, 바람직하게는 55/45~70/30[(a)/(b)]의 몰비로 함유한다.

(2) 요오드가

공중합체 고무(A)의 요오드가는 15~50, 바람직하게는 15~40이다. 상기와 같은 요오드가를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무는 가황 속도가 빨라, 고속 가황이 가능하다.

(3) 고유점도 $[\eta]$

공중합체 고무(A)의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 는 0.5~2.0dl/g, 바람직하게는 0.6~1.8dl/g이다.

(4) $g\eta^*$ 치 또는 g' 치

$g\eta^*$ 치는 상기(3)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의한)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의된다. $g\eta^*$ 치는 특공평3-14045호 공보에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

g' 치는 상기(3)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(GPC:140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체(EPR) 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의된다. g' 치는 특개평9-71618호 공보에 기재된 방법에 따라 구할 수 있다.

공중합체 고무(A)의 $g\eta^*$ 치 또는 g' 치는 0.8~0.98, 바람직하게는 0.8~0.95이다.

$g\eta^*$ 치 또는 g' 치가 작을수록, 즉 0에 가까워질수록, 분자중의 장쇄분기가 많음을 나타내고, $g\eta^*$ 치 또는 g' 치가 1인 경우는 분자중에 장쇄분기가 없어, 선상인 것을 나타낸다. $g\eta^*$ 치 또는 g' 치를 일정한 범위내로 함으로써, 혼련, 성형 등의 가공에서의 고 전단속도하에서의 점도가 낮고, 성형후, 가황 직전의 저 전단속도하에서의 점도는 낮은 특성이 얻어지고, 따라서, 이러한 $g\eta^*$ 치 또는 g' 치를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로부터, 혼련, 성형 등의 가공성이 우수한 동시에, 성형후, 가황 직전의 형상 유지성이 우수한 고무 조성물을 얻을 수 있다.

또한, 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 $g\eta^*$ 치 또는 g' 치가 0.4~0.98의 범위인 것이 형상 유지성, 가공성 면에서 바람직하다.

공중합체 고무(B)는 하기와 같은 특성을 갖고 있다.

(1) 에틸렌/ α -올레핀 성분비

공중합체 고무(B)는 (a) 에틸렌으로부터 유도되는 단위와, (b) 탄소수 3~20의 α -올레핀(이하, 간단히 α -올레핀이라 하는 경우도 있음)으로부터 유도되는 단위를, 50/50~95/5, 바람직하게는 60/40~90/10[(a)/(b)]의 몰비로 함유한다.

(2) 요오드가

공중합체 고무(B)의 요오드가는 5~35, 바람직하게는 10~30이다. 상기와 같은 요오드가를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무는 가황 속도가 빨라, 고속 가황이 가능하다.

(3) 고유점도 $[\eta]$

공중합체 고무(B)의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 는 3.0~10.0dl/g, 바람직하게는 3.5~8.0dl/g이다.

(4) $g\eta^*$ 치 또는 g' 치

공중합체 고무(B)의 $g\eta^*$ 치 또는 g' 치는 0.4~0.9 바람직하게는 0.5~0.85이다.

본원 제 2 발명의 공중합체 고무로는 공중합체 고무(A)와 공중합체 고무(B)를, 공중합체 고무(A)와 공중합체 고무(B)의 중량비가 75/25~5/95가 되는 비율로 함유하는 것이 압축영구 변형, 가황 고무의 강도, 롤 가공성, 압출 가공성 면에서 바람직하다. 상기 중량비[(A)/(B)]는 바람직하게는 70/30~15/85, 더욱 바람직하게는 65/35~25/75이다.

본원 제 2 발명의 공중합체 고무(공중합체 고무(A) 및 공중합체 고무(B)를 블렌딩한 경우는 블렌딩 후의 공중합체 고무 혼합물)의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정한 고유점도[η]는 1.5~5.0dl/g인 것이 압축영구 변형, 형상 유지성, 혼련성, 압출성의 면에서 바람직하다. 상기 고유점도[η]는 바람직하게는 1.7~4.5 더욱 바람직하게는 2.0~4.0이다.

본원 제 2 발명의 공중합체 고무(공중합체 고무(A) 및 공중합체 고무(B)를 블렌딩한 경우는 블렌딩 후의 공중합체 고무 혼합물)의 요오드가는 10~40인 것이 압축영구 변형, 중합체의 생산성, 내열 노화성의 면에서 바람직하다. 상기 요오드가는 바람직하게는 15~40, 더욱 바람직하게는 20~35이다.

본원 제 2 발명의 공중합체 고무(공중합체 고무(A) 및 공중합체 고무(B)를 블렌딩한 경우는 블렌딩 후의 공중합체 고무 혼합물)의 gn^* 치 또는 g' 치는 0.6~0.9인 것이 혼련성, 가황 고무의 강도, 형상 유지성의 면에서 바람직하다. 상기 gn^* 치 또는 g' 치는 바람직하게는 0.65~0.9, 더욱 바람직하게는 0.7~0.9이다.

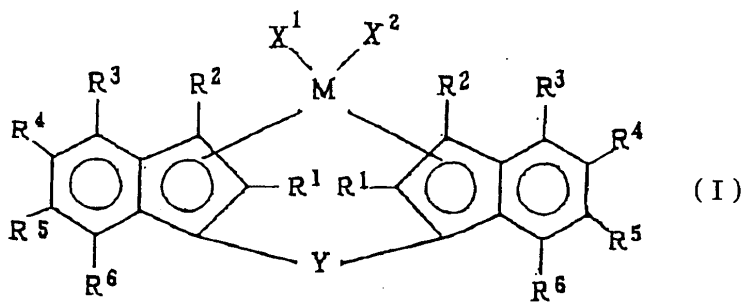
본원 제 1 발명 및 본원 제 2 발명의 공중합체 고무, 및, 상기와 같은 공중합체 고무(A) 및 공중합체 고무(B)는 촉매, 바람직하게는 메탈로센 촉매의 존재하에, 에틸렌과, 탄소수 3~20의 α -올레핀과, 비공액폴리엔을 랜덤 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.

여기서 사용되는 메탈로센 촉매는 하기와 같은 특성의 메탈로센 화합물(C)을 함유하고 있다.

상기 메탈로센 촉매는 메탈로센 화합물(C)을 함유하는 것 이외는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 메탈로센 화합물(C)과, 유기 알루미늄 옥시 화합물(D) 및/또는 메탈로센 화합물(C)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(E)로 형성되어도 좋다. 또, 메탈로센 화합물(C), 유기 알루미늄 옥시 화합물(D) 및/또는 상기 이온쌍을 형성하는 화합물(E)과 함께 유기 알루미늄 화합물(F)로 형성되어도 좋다.

이하에, 메탈로센 촉매를 형성할 때에 사용되는 성분 에 대해서 설명한다.

상기 메탈로센 화합물(C)로는 하기의 일반식(I):



으로 나타내는 화합물이 사용된다.

상기식(I)에서, M은 주기율표 제IVB족의 천이금속 원자이고, 구체적으로는 티탄, 지르코늄, 하프늄이고, 특히 바람직하게는 지르코늄이다.

R^1 은 탄소수 1~6의 탄화수소기이고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기 등의 알킬기; 비닐기, 프로페닐기 등의 알케닐기 등을 들 수 있다. 이들 중, 인데닐기에 결합한 탄소수 1급의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬기가 더욱 바람직하고, 메틸기 및 에틸기가 특히 바람직하다.

R^2 , R^4 , R^5 및 R^6 은 같거나 달라도 좋고, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 R^1 에 대해서 나타낸 탄소수 1~6의 탄화수소기이다. 여기서 할로젠 원자는 불소, 염소, 브롬, 요오드이다.

R^3 은 탄소수 6~16의 아릴기이다. 이 아릴기는 예를 들면, 상기 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기 및/또는 유기실릴기로 치환되어도 좋다. 아릴기로는 구체적으로는 페닐기, α -나프틸기, β -나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 피레닐기, 아세나프틸기, 페나레닐기, 아세안트리레닐기, 테트라하이드로나프틸기, 인다닐기, 비페닐기 등을 들 수 있다. 이들 중, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기가 바람직하다.

또, 이 아릴기의 치환기인 탄소수 1~20의 탄화수소기의 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 노닐기, 도데실기, 에이코실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 알킬기, 비닐기, 프로페닐기, 시클로헥세닐기 등의 알케닐기, 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 아릴알킬기, R^3 에 대해서 예시한 아릴기, 및 톨릴기, 디메틸페닐기, 트리메틸페닐기, 에틸페닐기, 프로필페닐기, 메틸나프틸기, 벤질페닐기 등의 탄소수 6~20의 아릴기 등을 들 수 있다.

또, 유기실릴기로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수 있다.

X^1 및 X^2 는 같거나 달라도 좋고, 수소 원자, 상기 할로젠 원자, 또는 상기 할로젠 원자로 치환되어도 좋은, 상기 탄소수 1~20의 탄화수소기, 산소 함유기 또는 황 함유기이다.

또, 산소 함유기의 구체적인 예로는 하이드록실기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~20의 알콕시기; 페녹시기, 메틸페녹시기, 디메틸페녹시기, 나프톡시기 등의 아릴 옥시기; 페닐메톡시기, 페닐에톡시기 등의 아릴- C_{1-20} -알콕시기 등을 들 수 있다.

황 함유기의 구체적인 예로는 상기 산소 함유기의 산소를 황으로 치환한 치환기; 메틸설포닐옥시기, 트리플루오로메탄설포닐옥시기, 페닐설포닐옥시기, 벤질설포닐옥시기, p-톨루엔설포닐옥시기, 트리메틸벤젠설포닐옥시기, 트리아소부틸벤젠설포닐옥시기, p-클로로벤젠설포닐옥시기, 펜타플루오로벤젠설포닐옥시기 등의 설포닐옥시기; 메틸설포닐기, 페닐설포닐기, 벤젠설포닐기, p-톨루엔설포닐기, 트리메틸벤젠설포닐기, 펜타플루오로벤젠설포닐기 등의 설포닐기 등을 들 수 있다.

이들 중, X^1 및 X^2 는 할로젠 원자 또는 탄소수 1~20의 탄화수소기가 바람직하다.

Y는 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 규소 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR⁷-, -P(R⁷)-, -P(O)(R⁷)-, -BR⁷- 또는 -AlR⁷- (여기서, R⁷은 수소 원자, 상기 할로젠 원자, 상기 탄소수 1~20의 탄화수소기, 또는 1개 이상의 상기 할로젠 원자로 치환된 탄소수 1~20의 탄화수소기를 표시한다.)이고, 구체적으로는 메틸렌기, 메틸메틸렌기, 에틸렌기, 디메틸에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 1,2-시클로헥실렌기, 1,4-시클로헥실렌기 등의 알킬렌기; 시클로헥실리덴기 등의 알킬리덴기; 디페닐메틸렌기, 디페닐에틸렌기 등의 아릴알킬렌기 등의 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기; 상기 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기를 할로겐화한 할로겐화 탄화수소기, 예를 들면 클로로메틸렌; 메틸실릴렌기, 디메틸실릴렌기, 디에틸실릴렌기, 디(n-프로필)실릴렌기, 디(i-프로필)실릴렌기, 디(시클로헥실)실릴렌기, 메틸페닐실릴렌기, 디페닐실릴렌기, 디(p-톨릴)실릴렌기, 디(p-클로로페닐)실릴렌기 등의 알킬실릴렌기, 알킬아릴실릴렌기, 아릴실릴렌기, 테트라메틸-1,2-디실릴기, 테트라페닐-1,2-디실릴기 등의 알킬디실릴기, 알킬아릴디실릴기, 아릴디실릴기 등의 2가의 규소 함유기; 상기 2가의 규소 함유기의 규소를 게르마늄으로 치환한 2가의 게르마늄 함유기 등을 들 수 있다.

이들 중, Y는 2가의 규소 함유기 또는 2가의 게르마늄 함유기가 바람직하고, 2가의 규소 함유기가 더욱 바람직하고, 알킬실릴렌기, 알킬아릴실릴렌기 또는 아릴실릴렌기가 특히 바람직하다.

이하에 상기 일반식(I)으로 나타내는 메탈로센 화합물의 구체예를 나타낸다.

rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인덴일)지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(α -나프틸)-1-인덴일)지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(β-나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(1-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(2-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(9-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(9-페난트릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-플루오로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(펜타플루오로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(m-클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(o-클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(2,4-디클로로페닐)페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-브로모페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-톨릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(m-톨릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(o-톨릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(2,6-디메틸페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-에틸페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-이소프로필페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-벤질페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-비페니릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(m-비페니릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-트리메틸실릴페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(m-트리메틸실릴페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-페닐-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디에틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디-(이소프로필)실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디-(n-부틸)실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,

rac-디시클로헥실실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸페닐실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디(p-톨릴)실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디(p-클로로페닐)실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-에틸렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸게르미렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸스타니렌비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디브로마이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디메틸,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄메틸클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄클로라이드SO₂Me,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄클로라이드OSO₂Me,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(β -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(2-메틸-1-나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(5-아세나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(9-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(9-페난트릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(o-메틸페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(m-메틸페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(p-메틸페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(2,3-디메틸페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(2,4-디메틸페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(2,5-디메틸페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(2,4,6-트리메틸페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(o-클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(m-클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(p-클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(2,3-디클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(2,6-디클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(3,5-디클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(2-브로모페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(3-브로모페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(4-브로모페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(4-비페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-(4-트리메틸실릴페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-프로필-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-프로필-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-프로필-4-(β -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-프로필-4-(2-메틸-1-나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-프로필-4-(5-아세나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-프로필-4-(9-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-프로필-4-(9-페난트릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소프로필-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소프로필-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소프로필-4-(β -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소프로필-4-(8-메틸-9-나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소프로필-4-(5-아세나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소프로필-4-(9-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소프로필-4-(9-페난트릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,

- rac-디메틸실릴렌-비스(2-s-부틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-s-부틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-s-부틸-4-(β -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-s-부틸-4-(2-메틸-1-나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-s-부틸-4-(5-아세나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-s-부틸-4-(9-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-s-부틸-4-(9-페난트릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-펜틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-펜틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-부틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-부틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-부틸-4-(β -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-부틸-4-(2-메틸-1-나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-부틸-4-(5-아세나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-부틸-4-(9-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-부틸-4-(9-페난트릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소부틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소부틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소부틸-4-(β -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소부틸-4-(2-메틸-1-나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소부틸-4-(5-아세나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소부틸-4-(9-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-이소부틸-4-(9-페난트릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-네오펜틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-네오펜틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-헥실-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-헥실-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,

rac-메틸페닐실릴렌-비스(2-에틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸페닐실릴렌-비스(2-에틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸페닐실릴렌-비스(2-에틸-4-(9-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸페닐실릴렌-비스(2-에틸-4-(9-페난트릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스(2-에틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스(2-에틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스(2-에틸-4-(9-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스(2-에틸-4-(9-페난트릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스(2-에틸-4-(4-비페니틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸렌-비스(2-에틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸렌-비스(2-에틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-에틸렌-비스(2-에틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-에틸렌-비스(2-에틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-에틸렌-비스(2-n-프로필-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸게르밀-비스(2-에틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸게르밀-비스(2-에틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸게르밀-비스(2-n-프로필-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드 등.

또, 상기와 같은 화합물 중의 지르코늄을 티탄 또는 하프늄으로 치환한 화합물을 들 수도 있다.

본 발명에서는 통상, 상기 메탈로센 화합물의 라세미체가 촉매 성분으로서 사용되지만, R형 또는 S형을 사용할 수도 있다.

본 발명에서는 상기와 같은 메탈로센 화합물을 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

상기 메탈로센 화합물은 Journal of Organometallic Chem.288(1985), 제63~67쪽, 유럽특허출원공개 제0,320,762호 명세서에 의거하여 제조할 수 있다.

메탈로센 촉매의 제조에 사용되는 유기 알루미늄 옥시 화합물(D)은 종래 공지인 알루미늄산이어도 좋고, 또 특개평2-78687호 공보에 예시되어 있는 벤젠 불용성의 유기 알루미늄 옥시 화합물이어도 좋다.

종래 공지인 알루미늄산은 예를 들어 하기와 같은 방법에 의해 제조할 수 있다.

(1) 흡착수를 함유하는 화합물 혹은 결정수를 함유하는 염류, 예를 들어 염화마그네슘 수화물, 황산동 수화물, 황산알루미늄 수화물, 황산니켈 수화물, 염화제1세륨 수화물 등의 탄화수소 매체 현탁액에, 트리알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물을 첨가하여 반응시켜 탄화수소의 용액으로서 회수하는 방법.

(2) 벤젠, 톨루엔, 에틸에테르, 테트라하이드로 퓨란 등의 매체 중에서, 트리알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물에 직접물, 얼음 또는 수증기를 작용시켜 탄화수소의 용액으로서 회수하는 방법.

(3) 데칸, 벤젠, 톨루엔 등의 매체 중에서 트리알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물에, 디메틸주석옥사이드, 디부틸주석옥사이드 등의 유기 주석 산화물을 반응시키는 방법.

또한, 이 알루미늄산은 소량의 유기금속성분을 함유해도 좋다. 또 회수된 상기의 알루미늄산 용액으로부터 용매 혹은 미반응 유기 알루미늄 화합물을 증류하여 제거한 후, 용매에 재용해하여도 좋다.

알루미늄산의 제조시에 사용되는 유기 알루미늄 화합물의 구체적인 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리-sec-부틸알루미늄, 트리-tert-부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리데실알루미늄 등의 트리알킬알루미늄; 트리스클로헥실알루미늄, 트리스클로옥틸알루미늄 등의 트리스클로알킬알루미늄; 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄브로마이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드 등의 디알킬알루미늄 할라이드; 디에틸알루미늄하이드라이드, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 등의 디알킬알루미늄하이드라이드; 디메틸알루미늄메톡사이드, 디에틸알루미늄메톡사이드 등의 디알킬알루미늄 알콕사이드; 디에틸알루미늄페녹사이드 등의 디알킬알루미늄아릴옥사이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 트리알킬알루미늄, 트리스클로알킬알루미늄이 특히 바람직하다.

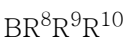
또, 알루미늄산의 제조시에 사용되는 유기 알루미늄 화합물로는 식(i-C₄H₉)_xAl_y(C₅H₁₀)_z(식중, x, y, z은 정수이고, z≥2x이다.)으로 나타내는 이소프레닐알루미늄을 사용할 수도 있다.

상기의 유기 알루미늄 화합물은 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.

알루미늄산의 제조시에 사용되는 용매의 예로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 시멘 등의 방향족 탄화수소; 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데칸, 옥타데칸 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄, 메틸시클로펜탄 등의 지방족 탄화수소; 가솔린, 등유, 경유 등의 석유유분 등의 탄화수소 용매, 및 상기 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 지방족 탄화수소의 할로겐화물, 특히 염소화물, 브롬화물 등의 할로겐화 탄화수소 용매를 들 수 있다. 또한, 에틸에테르, 테트라하이드로 퓨란 등의 에테르류를 사용할 수도 있다. 이들 용매 중, 특히 방향족 탄화수소가 바람직하다.

상기 메탈로센 화합물(C)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(E)로는 특표평1-501950호 공보, 특표평1-502036호 공보, 특개평3-179005호 공보, 특개평3-179006호 공보, 특개평3-207703호 공보, 특개평3-207704호 공보, 미국특허제 5321106호 명세서 등에 기재된 루이스산, 이온성 화합물 및 보란 화합물, 카보란 화합물을 들 수 있다.

상기 루이스산으로는 마그네슘 함유 루이스산, 알루미늄 함유 루이스산, 붕소 함유 루이스산 등을 들 수 있고, 이들 중 붕소 함유 루이스산이 바람직하다. 붕소 함유 루이스산의 구체적인 예로는 하기 일반식:



(식중, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립하여, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 등의 치환기를 가져도 좋은 페닐기, 또는 불소 원자를 나타낸다.)

으로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

상기 일반식으로 표시되는 붕소 함유 루이스산의 구체적인 예로는 트리플루오로보론, 트리페닐보론, 트리스(4-플루오로페닐)보론, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보론, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보론, 트리스(펜타플루오로페닐)보론, 트리스(p-톨릴)보론, 트리스(o-톨릴)보론, 트리스(3,5-디메틸페닐)보론 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 트리스(펜타플루오로페닐)보론이 특히 바람직하다.

상기 이온성 화합물은 양이온성 화합물과 음이온성 화합물로 된 염이다. 음이온은 상기 메탈로센 화합물(C)과 반응함으로써 메탈로센 화합물(C)을 양이온화하여, 이온쌍을 형성함으로써 천이금속 양이온종을 안정화시키는 역할이 있다. 그러한 음이온으로는 유기 붕소 화합물 음이온, 유기 비소 화합물 음이온, 유기 알루미늄 화합물 음이온 등이 있고, 비교적 별키하

고 친이금속 양이온종을 안정화시키는 음이온이 바람직하다. 양이온으로는 금속 양이온, 유기금속 양이온, 카보늄 양이온, 트리피움 양이온, 옥소늄 양이온, 설포늄 양이온, 포스포늄 양이온, 암모늄 양이온 등을 들 수 있다. 구체적으로는 트리페닐카베늄 양이온, 트리부틸암모늄 양이온, N,N-디메틸암모늄 양이온, 페로세늄 양이온 등을 예시할 수 있다.

상기 이온성 화합물로는 유기 붕소 화합물 음이온을 갖는 이온성 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 트리에틸암모늄테트라(페닐)붕소, 트리프로필암모늄테트라(페닐)붕소, 트리(n-부틸)암모늄테트라(페닐)붕소, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)붕소, 트리메틸암모늄테트라(o-톨릴)붕소, 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)붕소, 트리프로필암모늄테트라(2,4-디메틸페닐)붕소, 트리부틸암모늄테트라(3,5-디메틸페닐)붕소, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)붕소, 트리(n-부틸)암모늄테트라(o-톨릴)붕소, 트리(n-부틸)암모늄테트라(4-플루오로페닐)붕소 등의 트리알킬치환 암모늄염; N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)붕소, N,N-디에틸아닐리늄테트라(페닐)붕소, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄테트라(페닐)붕소 등의 N,N-디알킬아닐리늄염; 디(n-프로필)암모늄테트라(펜타플루오로페닐)붕소, 디시클로헥실암모늄테트라(페닐)붕소 등의 디알킬암모늄염; 트리페닐포스포늄테트라(페닐)붕소, 트리(메틸페닐)포스포늄테트라(페닐)붕소, 트리(디메틸페닐)포스포늄테트라(페닐)붕소 등의 트리아릴포스포늄염 등을 들 수 있다.

붕소 원자를 함유하는 이온성 화합물로서, 트리페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 페로세늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트도 들 수 있다.

또, 이하와 같은 붕소 원자를 함유하는 이온성 화합물도 예시할 수 있다. (또한, 이하에 열거하는 이온성 화합물에서의 대향 이온은 트리(n-부틸)암모늄이지만, 이것에 한정되지 않는다.)

음이온의 염, 예를 들면 비스[트리(n-부틸)암모늄]노나보레이트, 비스[(n-부틸)암모늄]데카보레이트, 비스[트리(n-부틸)암모늄]운데카보레이트, 비스[트리(n-부틸)암모늄]도데카보레이트, 비스[트리(n-부틸)암모늄]데카클로로도데카보레이트, 비스[트리(n-부틸)암모늄]도데카클로로도데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-카바테카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-카바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-카바도데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-트리메틸실릴-1-카바테카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄브로모-1-카바도데카보레이트등, 또는 하기와 같은 보란 화합물, 카보란 화합물 등을 더 들 수 있다. 이들 화합물은 루이스산, 이온성 화합물로서 사용된다.

보란 화합물, 카보란 착화합물 및 카보란 음이온의 염의 예로는 데카보란(14), 7,8-디카바운데카보란(13), 2,7-디카바운데카보란(13), 운데카하이드라이드-7,8-디메틸-7,8-디카바운데카보란, 도데카하이드라이드-11-메틸-2,7-디카바운데카보란, 트리(n-부틸)암모늄-6-카바테카보레이트(14), 트리(n-부틸)암모늄-6-카바테카보레이트(12), 트리(n-부틸)암모늄-7-카바운데카보레이트(13), 트리(n-부틸)암모늄-7,8-디카바운데카보레이트(12), 트리(n-부틸)암모늄-2,9-디카바운데카보레이트(12), 트리(n-부틸)암모늄도데카하이드라이드-8-메틸-7,9-디카바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드라이드-8-에틸-7,9-디카바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드라이드-8-부틸-7,9-디카바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드라이드-8-알릴-7,9-디카바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드라이드-9-트리메틸실릴-7,8-디카바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드라이드-4,6-디브로모-7-카바운데카보레이트 등을 들 수 있다.

카보란 화합물 및 카보란의 염의 예로는 4-카바노나보란(14), 1,3-디카바노나보란(13), 6,9-디카바테카보란(14), 도데카하이드라이드-1-페닐-1,3-디카바노나보란, 도데카하이드라이드-1-메틸-1,3-디카바노나보란, 운데카하이드라이드-1,3-디메틸-1,3-디카바노나보란 등을 들 수 있다.

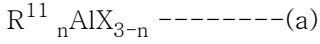
또한, 이하와 같은 화합물도 더 예시할 수 있다. (또한, 이하에 열거하는 이온성 화합물에서의 대향 이온은 트리(n-부틸)암모늄이지만, 이것에 한정되지 않는다.)

금속카보란의 염 및 금속보란 음이온, 예를 들면 트리(n-부틸)암모늄 비스(노나하이드라이드-1,3-디카바노나보레이트)코발레이트(III), 트리(n-부틸)암모늄 비스(운데카하이드라이드-7,8-디카바운데카보레이트)페레이트(철산염)(III), 트리(n-부틸)암모늄 비스(운데카하이드라이드-7,8-디카바운데카보레이트)코발레이트(III), 트리(n-부틸)암모늄 비스(운데카하이드라이드-7,8-디카바운데카보레이트)니켈레이트(III), 트리(n-부틸)암모늄 비스(운데카하이드라이드-7,8-디카바운데카보레이트)큐프레이트(동산염)(III), 트리(n-부틸)암모늄 비스(운데카하이드라이드-7,8-디카바운데카보레이트)아우레이트(금산염)(III), 트리(n-부틸)암모늄 비스(노나하이드라이드-7,8-디메틸-7,8-디카바운데카보레이트)페레이트(III), 트리(n-부틸)암모늄 비스(노나하이드라이드-7,8-디메틸-7,8-디카바운데카보레이트)크로메이트(크롬산염)(III), 트리(n-부틸)암모늄 비스(트리브로모옥타하이드라이드-7,8-디카바운데카보레이트)코발레이트(III), 트리(n-부틸)암모늄 비스(도데카하이드라이드디카바도데카보레이트)코발레이트(III), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(도데카하이드라이드도데카보레이트)니켈레이트(III), 트리스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카하이드라이드-7-카바운데카보레이트)크로메이트

(III), 비스[트리(n-부틸)알루미늄]비스(운데카하이드라이드-7-카바운테카보레이트)망가네이트(IV), 비스[트리(n-부틸)알루미늄]비스(운데카하이드라이드-7-카바운테카보레이트)코발테이트(III), 비스[트리(n-부틸)알루미늄]비스(운데카하이드라이드-7-카바운테카보레이트)니켈레이트(IV) 등을 들 수 있다.

상기와 같은 화합물(E)은 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.

본 발명에 사용되는 유기 알루미늄 화합물(F)은 예를 들면 하기식(a):



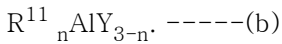
(식중, R¹¹은 탄소수 1~12의 탄화수소기이고, X는 할로젠 원자 또는 수소 원자이고, n은 1~3이다.)

으로 나타낼 수 있다.

상기식(a)에서, R¹¹은 탄소수 1~12의 탄화수소기, 예를 들면 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기이고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 톨릴기 등이다.

이러한 유기 알루미늄 화합물의 구체적인 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리-2-에틸헥실알루미늄 등의 트리알킬알루미늄; 이소프레닐알루미늄 등의 알케닐알루미늄; 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디이소프로필알루미늄클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드, 디메틸알루미늄브로마이드 등의 디알킬알루미늄 할라이드; 메틸알루미늄세스키클로라이드, 에틸알루미늄세스키클로라이드, 이소프로필알루미늄세스키클로라이드, 브틸알루미늄세스키클로라이드, 에틸알루미늄세스키브로마이드 등의 알킬알루미늄세스키할라이드; 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 이소프로필알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄디브로마이드 등의 알킬알루미늄디할라이드; 디에틸알루미늄하이드라이드, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 등의 알킬알루미늄하이드라이드 등을 들 수 있다.

또, 유기 알루미늄 화합물(F)로서, 하기식(b):



(식중, R¹¹은 상기식(a)에서의 R¹¹과 같고, Y는 -OR¹²기, -OSiR¹³₃기, -OAlR¹⁴₂기, -NR¹⁵₂기, -SiR¹⁶₃기 또는 -N(R¹⁷)AlR¹⁸₂기이고, n은 1~2이고, R¹², R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁸은 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 이소부틸기, 시클로헥실기, 페닐기 등이고, R¹⁵는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 페닐기, 트리메틸실릴기 등이고, R¹⁶ 및 R¹⁷은 메틸기, 에틸기 등이다.)

으로 표시되는 화합물을 사용할 수도 있다.

이러한 유기 알루미늄 화합물의 구체적인 예로는 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.

(i) R¹¹_nAl(OR¹²)_{3-n}으로 표시되는 화합물, 예를 들면 디메틸알루미늄메톡사이드, 디에틸알루미늄메톡사이드, 디이소부틸알루미늄메톡사이드 등.

(ii) R¹¹_nAl(OSiR¹³)_{3-n}으로 표시되는 화합물, 예를 들면 (C₂H₅)₂Al(OSi(CH₃)₃), (iso-C₄H₉)₂Al(OSi(CH₃)₃), (iso-C₄H₉)₂Al(OSi(C₂H₅)₃) 등.

(iii) R¹¹_nAl(OAlR¹⁴)₂으로 표시되는 화합물, 예를 들면 (C₂H₅)₂Al(OAl(C₂H₅)₂), (iso-C₄H₉)₂Al(OAl(iso-C₄H₉)₂) 등.

(iv) $R^{11}_nAl(NR^{15}_2)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를 들면 $(CH_3)_2Al(N(C_2H_5)_2)$, $(C_2H_5)_2Al(NH(CH_3))$, $(CH_3)_2Al(NH(C_2H_5))$, $(C_2H_5)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$, $(iso-C_4H_9)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$ 등.

(v) $R^{11}_nAl(SiR^{16}_3)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를 들면 $(iso-C_4H_9)_2Al(Si(CH_3)_3)$ 등.

이들 중에서도 R^{11}_3Al , $R^{11}_nAl(OR^{12})_{3-n}$, $R^{11}_nAl(OAIR^{14}_2)_{3-n}$ 으로 표시되는 유기 알루미늄 화합물을 적합한 예로서 들 수 있으며, R^{11} 이 이소알킬기이고, $n=2$ 인 화합물이 특히 바람직하다. 이들 유기 알루미늄 화합물은 2종이 조합하여 사용할 수도 있다.

본 발명에 사용되는 메탈로센 촉매는 상기와 같은 메탈로센 화합물(C)을 포함하고, 예를 들면, 상기한 바와 같이 메탈로센 화합물(C)과, 유기 알루미늄 옥시 화합물(D)로부터 형성할 수 있다. 또, 메탈로센 화합물(C)과, 메탈로센 화합물(C)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(E)로부터 형성하여도 좋고, 또한 메탈로센 화합물(C)과 함께, 유기 알루미늄 옥시 화합물(D)과, 메탈로센 화합물(C)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(E)을 병용할 수도 있다. 또, 이들 형태에서, 유기 알루미늄 화합물(F)을 더 병용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명에서는 상기 메탈로센 화합물(C)은 중합용적 1리터당, 천이금속 원자로 환산하여, 통상 약 0.00005~0.1밀리몰, 바람직하게는 약 0.0001~0.05밀리몰의 양으로 사용된다.

또, 유기 알루미늄 옥시 화합물(D)은 천이금속 원자 1몰에 대해서, 알루미늄 원자가 통상 약 1~10,000몰, 바람직하게는 10~5,000몰이 되는 양으로 사용할 수 있다.

메탈로센 화합물(C)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(E)은 천이금속 원자 1몰에 대해서, 보론 원자가 통상, 약 0.5~20몰, 바람직하게는 1~10몰이 되는 양으로 사용된다.

또한, 유기 알루미늄 화합물(F)은 유기 알루미늄 옥시 화합물(D) 중의 알루미늄 원자 또는 이온쌍을 형성하는 화합물(E) 중의 보론 원자 1몰에 대해서, 통상 약 0~1,000몰, 바람직하게는 약 0~500몰이 되는 양으로 필요에 따라서 사용된다.

상기와 같은 메탈로센 촉매를 사용하여, 에틸렌과, 탄소수 3~20의 α -올레핀과, 비공액폴리엔을 공중합시키면, 우수한 중합 활성으로 에틸렌- α -올레핀-비공액폴리엔 공중합체 고무를 얻을 수 있다.

본 발명에서는 에틸렌과, 탄소수 3~20의 α -올레핀과, 비공액폴리엔을 공중합시킬 때에, 메탈로센 촉매를 구성하는 상기 메탈로센 화합물(C), 유기 알루미늄 옥시 화합물(D), 이온쌍을 형성하는 화합물(E), 또는 유기 알루미늄 화합물(F)을 각각 별도로 중합 반응기에 공급해도 좋고, 또 미리 메탈로센 화합물(C)을 함유하는 메탈로센 촉매를 제조한 후에 공중합 반응에 제공해도 좋다.

또, 메탈로센 촉매를 제조할 때에는 촉매 성분과 반응 불활성인 용매를 사용할 수 있고, 이러한 불활성 용매의 구체적인 예로는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 등유 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소, 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠, 디클로로메탄 등의 할로겐화 탄화수소를 사용할 수 있다. 이들 용매는 단독으로, 혹은 조합하여 사용할 수 있다.

상기 메탈로센 화합물(C), 유기 알루미늄 옥시 화합물(D), 이온쌍을 형성하는 화합물(E) 및 유기 알루미늄 화합물(F)은 통상 -100~200℃, 바람직하게는 -70~100℃에서 혼합 접촉시킬 수 있다.

에틸렌과, 탄소수 3~20의 α -올레핀과, 비공액폴리엔의 공중합은 통상 40~200℃, 바람직하게는 50~150℃, 특히 바람직하게는 60~120℃, 대기압~100kg/cm², 바람직하게는 대기압~50kg/cm², 특히 바람직하게는 대기압~30kg/cm²의 조건 하에서 행할 수 있다.

이 공중합 반응은 각종의 중합 방법으로 실시할 수 있지만, 용액 중합에 의해 행하는 것이 바람직하다. 이 때 중합 용매로는 상기와 같은 용매를 사용할 수 있다.

공중합은 배치식, 반연속식, 연속식 중 어느 방법으로도 행할 수 있지만, 연속식으로 행하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 공중합체 고무(A)와 상기 공중합체 고무(B)의 블렌딩은 용액 상태로 하는 것이 바람직하지만, 기타의 방법에 의한 블렌딩이어도 좋다.

또, 본 발명의 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무는 상술한 방법에 의해 얻어지지만, 이 공중합체 고무의 분자량은 중합 온도 등의 중합 조건을 변경함으로써 조절할 수 있고, 또 수소(분자량 조절제)의 사용량을 제어함으로써 조절할 수도 있다.

상기와 같이 하여 얻어진 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무는 압출 가공성이 우수하다.

본원 제 3 발명은 본원 제 1 발명 또는 본원 제 2 발명의 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무를 함유하는 실링용 고무 조성물이다.

본 발명의 고무 조성물은 가황제를 사용하여 가열하는 방법, 혹은 가황제를 사용하지 않고 전자선을 조사하는 방법에 의해 가황할 수 있다.

본 발명의 고무 조성물 중에는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무 외에, 다른 성분을 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위로 배합할 수 있지만, 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 배합량은 고무 조성물 전체에 대해서, 통상 20 중량%, 바람직하게는 20~60 중량%, 더욱 바람직하게는 25~50 중량%이다.

상기의 다른 성분으로는 고무 보강제, 충전제, 연화제, 노화 방지제, 가공조제, 가황제, 가황 촉진제, 가황조제, 난연제, 또는 발포제, 발포조제, 탈포제 등의 첨가제를 들 수 있다.

또, 본 발명의 고무 조성물에는 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위로 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 공중합 고무, 아크리로나이트릴-부타디엔 공중합 고무, 클로로프렌 고무, 아크릴 고무, EPDM, EPR 등을 블렌딩할 수 있다.

상기 고무 보강제는 가교(가황) 고무의 인장 강도, 인열강도, 내마모성 등의 기계적 성질을 높이는 효과가 있다. 이러한 고무 보강제의 구체적인 예로는 SRF, GPF, FEF, MAF, HAF, ISAF, SAF, FT, MT 등의 카본블랙; 실리카, 활성화 탄산칼슘, 미분탈크, 미분규산, 규산염 등을 들 수 있다. 이들 고무 보강제는 실란커플링제 등에 의해 표면 처리가 실시되어 있어도 좋다.

상기 충전제는 물성에 그다지 영향을 주는 일 없이, 고무 제품의 경도를 높게 하거나, 비용을 낮게 할 목적으로 사용된다. 이러한 충전제의 구체적인 예로는 경질탄산칼슘, 중질탄산칼슘, 탈크, 클레이 등을 들 수 있다.

이들 고무 보강제 및 충전제의 종류 및 배합량은 그 용도에 따라 적당히 선택할 수 있지만, 고무 보강제 및 충전제의 합계 배합량은 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 총량 100 중량부에 대해서, 통상 300 중량부 이하, 바람직하게는 50~200 중량부이다.

상기 연화제로는 통상 고무에 사용되는 연화제를 사용할 수 있다. 구체적으로는 프로세스 오일, 윤활유, 파라핀유, 유동 파라핀, 석유 아스팔트, 바셀린 등의 석유계 연화제; 콜타르, 콜타르피치 등의 콜타르계 연화제; 피마자유, 아마유, 유채유, 대두유, 야자유 등의 지방유계 연화제; 톨유; 사브(팩티스); 밀납, 카나우바납, 라노린 등의 납류; 리시놀산, 팔미틴산, 스테아린산, 스테아린산바륨, 스테아린산칼슘, 라우린산아연 등의 지방산 및 지방산염; 나프텐산; 파인유, 로진 또는 그 유도체; 터펜수지, 석유 수지, 아탁틱폴리프로필렌, 쿠마론인덴수지 등의 합성 고분자 물질; 디옥틸프탈레이트, 디옥틸아디페이트, 디옥틸세바케이트 등의 에스테르계 연화제; 마이크로크리스탈린 왁스, 액상 폴리부타디엔, 변성액상 폴리부타디엔, 액상 티오펀, 탄화수소계 합성 윤활유 등을 들 수 있다. 그 중에서도 석유계 연화제, 특히 프로세스 오일이 바람직하게 사용된다. 이들 연화제의 배합량은 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 총량 100 중량부에 대해서, 통상 150 중량부 이하, 바람직하게는 20~100 중량부이다.

노화 방지제를 고무 조성물 중에 배합함으로써, 얻어지는 실링용 고무 성형체의 수명을 길게 할 수 있다. 노화 방지제의 구체적인 예로는 페닐나프틸아민, 페닐부틸아민, 4,4'-(α,α -디메틸벤질)디페닐아민, N,N'-디-2-나프틸-p-페닐렌디아민 등의 방향족 제2아민계 안정제; 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 테트라키스[메틸렌3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄 등의 페놀계 안정제; 비스[2-메틸-4-(3-n-알킬티오프로피오닐옥시)-5-t-부틸페닐]설파이드 등의 티오에테르계 안정제; 2-머캅토벤조이미다졸 등의 벤조이미다졸계 안정제; 디부틸디티오카바민산니켈 등의 디티오카

바민산염계 안정제; 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린의 중합물 등의 퀴놀린계 안정제 등을 들 수 있다. 이들 안정제는 단독으로, 혹은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이러한 노화 방지제는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 총량 100 중량부에 대해서, 통상 5 중량부 이하, 바람직하게는 3 중량부 이하의 비율로 사용된다.

가공조제로는 통상의 고무 가공시에 사용되는 가공조제를 사용할 수 있다. 구체적으로는 리놀산, 리시놀산, 스테아린산, 팔미틴산, 라우린산 등의 고급 지방산, 이들 고급 지방산의 염, 예를 들면 스테아린산바륨, 스테아린산아연, 스테아린산칼슘, 또는 이들 고급 지방산의 에스테류 등을 들 수 있다. 이들 가공조제는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 총량 100 중량부에 대해서, 통상 10 중량부 이하, 바람직하게는 5 중량부 이하의 비율로 사용된다.

가황제로는 황, 황 화합물 및 유기 과산화물을 들 수 있지만, 특히, 황 또는 황 화합물이 바람직하다.

황의 구체적인 예로는 분말황, 침강황, 콜로이드황, 표면처리황, 불용성황 등을 들 수 있다.

황 화합물의 구체적인 예로는 염화황, 이염화황, 고분자 다황화물, 및 가황 온도에서 활성황을 방출하여 가황하는 황 화합물, 예를 들면 모포린디설파이드, 알킬페놀디설파이드, 테트라메틸티우람디설파이드, 디펜타메틸렌티우람테트라설파이드, 디메틸디티오카바민산셀렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 황이 바람직하다.

황 또는 황 화합물은 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 총량 100 중량부에 대해서, 통상 0.1~10 중량부, 바람직하게는 0.5~5 중량부의 비율로 사용된다.

또, 가황제로서 황 또는 황 화합물을 사용할 때는 가황 촉진제를 병용하는 것이 바람직하다. 가황 촉진제의 구체적인 예로는 N-시클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드(CBS), N-옥시디에틸렌-2-벤조티아졸설펜아미드(OBS), N-t-부틸-2-벤조티아졸설펜아미드(BBS), N,N-디이소프로필-2-벤조티아졸설펜아미드 등의 설펜아미드계 화합물; 2-머캅토벤조티아졸(MBT), 2-(2,4-디니트로페닐)머캅토벤조티아졸, 2-(4-몰포리노디티오)벤조티아졸, 2-(2,6-디에틸-4-몰포리노티오)벤조티아졸, 디벤조티아질디설파이드 등의 티아졸계 화합물; 디페닐구아니딘(DPG), 트리페닐구아니딘, 디오르토틸릴구아니딘(DOTG), 디오르토니트릴구아니딘, 오르토니트릴바이구아니이드, 디페닐구아니딘프탈레이트 등의 구아니딘계 화합물; 아세트알데히드-아닐린 축합물, 부틸알데히드-아닐린 축합물, 헥사메틸렌테트라민(H), 아세트알데히드암모니아 등의 알데히드아민 또는 알데히드-암모니아계 화합물; 2-머캅토이미다졸린 등의 이미다졸린계 화합물; 티오카바니리드, 디에틸티오우레아, 디부틸티오우레아, 트리메틸티오우레아, 디오르토틸릴티오우레아 등의 티오우레아계 화합물; 테트라메틸티우람모노설파이드(TMTM), 테트라메틸티우람디설파이드(TMTD), 테트라에틸티우람디설파이드, 테트라부틸티우람디설파이드, 펜타메틸렌티우람테트라설파이드 등의 티우람계 화합물; 디메틸디티오카바민산아연, 디에틸디티오카바민산아연, 디-n-부틸디티오카바민산아연, 에틸페닐디티오카바민산아연, 부틸페닐디티오카바민산아연, 디메틸디티오카바민산나트륨, 디메틸디티오카바민산셀렌, 디메틸디티오카바민산텔루루 등의 디티오카바민산염; 디부틸크산토겐산아연 등의 크산토겐산염; 아연화(산화아연) 등의 화합물을 들 수 있다. 이들 가황 촉진제는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 총량 100 중량부에 대해서, 통상 0.1~20 중량부, 바람직하게는 0.2~10 중량부의 비율로 사용된다.

유기 과산화물로는 통상 고무의 과산화물 가황에 사용되는 것이라면 특별한 제한이 없고, 예를 들면 디큐밀퍼옥사이드, t-부틸큐밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디-t-아밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠 등의 디알킬퍼옥시류; t-부틸퍼옥시아세테이트, t-부틸퍼옥시이소부틸레이트, t-부틸퍼옥시피바레이트, t-부틸퍼옥시말레인산, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 디-t-부틸퍼옥시프탈레이트 등의 퍼옥시에스테르류; 디시클로헥사논퍼옥사이드 등의 케톤퍼옥시류; 및 이들 혼합물 등을 들 수 있다.

그 중에서도 반감기 1분인 온도가 130~200℃의 범위인 유기 과산화물을 사용하는 것이 바람직하고, 특히, 디큐밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산, t-부틸큐밀퍼옥사이드, 디-t-아밀퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥시 등의 유기 과산화물이 바람직하게 사용된다.

유기 과산화물은 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 총량 100g에 대해서, 통상 0.0003~0.05몰, 바람직하게는 0.001~0.03몰의 범위로 사용되지만, 요구되는 물성값에 따라 적당히 최적량을 결정하는 것이 바람직하다.

가황제로서 유기 과산화물을 사용할 때에는 가황조제를 병용하는 것이 바람직하다. 가황조제의 구체적인 예로는 p-퀴논디옥심 등의 퀴논디옥심계 화합물; 에틸렌글리콜메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트

리메타크릴레이트 등의 메타크릴레이트계 화합물; 알릴프탈레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트 등의 알릴계 화합물; 기타 말레이미드계 화합물; 디비닐벤젠 등을 들 수 있다. 이러한 가황조제는 사용하는 유기 과산화물 1몰에 대해서, 통상 0.5~2몰, 바람직하게는 약 등몰의 비율로 사용된다.

상기 발포제로는 무기계 발포제, 니트로소계 발포제, 아조계 발포제, 설폰닐하이드라지드계 발포제, 아지드계 발포제 등을 들 수 있다. 이들 발포제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용된다.

발포제의 구체예로는 탄산수소나트륨(중조), 탄산나트륨, 중탄산암모늄, 탄산 암모늄, 아질산암모늄등의 무기계 발포제; N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민(DPT), N,N'-디메틸-N,N'-디니트로소테레프탈아미드 등의 니트로소계 발포제; 아조디카본아미드(ADCA), 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 아조비스시클로헥실니트릴, 아조디아미노벤젠, 바륨아조디카복시레이트 등의 아조계 발포제; 벤젠설폰닐하이드라지드(BSH), p,p'-옥시비스(벤젠설폰닐하이드라지드)(OBSH), 툴루엔설폰닐하이드라지드(TSH), 디페닐설폰-3,3'-디설폰닐하이드라지드 등의 설폰닐하이드라지드계 발포제; 칼슘아지드, 4,4'-디페닐디설폰닐아지드, p-톨루엔설폰닐아지드 등의 아지드계 발포제를 들 수 있다. 이 중에서도, 설폰닐하이드라지드계 발포제 및 아조계 발포제가 바람직하게 사용된다.

이들 발포제는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 총량 100 중량부에 대해서, 통상 0.5~30 중량부, 바람직하게는 1~20 중량부의 비율로 사용된다. 이러한 비율로 발포제를 함유하는 고무 조성물로부터 겉보기 비중 0.03~0.8g/cm³의 발포체를 제조할 수 있다.

또, 필요에 따라서, 발포제와 함께 발포조제를 사용할 수도 있고, 발포조제를 병용하면, 발포제의 분해 온도의 저하, 분해 촉진, 기포의 균일화 등의 효과가 있다. 이러한 발포조제로는 살리실산, 프탈산, 스테아린산, 옥살산 등의 유기산, 요소 또는 그 유도체 등을 들 수 있다. 이들 발포조제는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 총량 100 중량부에 대해서, 통상 0.01~10 중량부, 바람직하게는 0.1~5 중량부의 비율로 사용할 수 있다.

배합 고무를 가황하는 경우, 내포하는 수분에 의해 기포가 생기거나, 발포도가 다르기 때문에, 탈포제로서 산화칼슘 등을 첨가하여도 좋다. 이러한 탈포제는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무의 총량 100 중량부에 대해서, 통상 20 중량부 이하, 바람직하게는 10 중량부 이하의 비율로 사용할 수 있다.

본 발명에 사용되는 가황가능한 고무 조성물(배합 고무)은 예를 들면 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다.

즉, 반바리믹서, 니더, 인터믹서 같은 인터널 믹서류에 의해, 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무 및 필요에 따라서 고무 보강제, 충전제, 연화제 등의 첨가제를 80~170℃의 온도에서 3~10분간 혼련한 후, 오픈롤 같은 롤류 혹은 니더를 사용하여, 가황제, 필요에 따라서 가황 촉진제 또는 가황조제, 발포제를 추가 혼합하고, 롤 온도 40~80℃에서 5~30분간 혼련한 후, 분출함으로써, 리본상 또는 시트상의 미가황의 고무 조성물을 제조할 수 있다.

상기의 인터널 믹서류에서의 혼련온도가 낮은 경우에는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무, 충전제, 연화제와 함께 가황제, 가황 촉진제, 발포제 등을 동시에 혼련할 수도 있다.

본원 제 4 발명은 본원 제 1 발명 또는 본원 제 2 발명의 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무를 가황(가교)하여 된 실링용 고무 성형체이고, 본원 제 5 발명은 본원 제 3 발명의 실링용 고무 조성물을 가황하여 된 실링용 고무 성형체이다.

본 발명의 실링용 가교 고무 성형체는 상술한 방법에 의해 제조된 가황가능한 배합 고무를, 의도하는 형상으로 성형한 후에 가황을 행함으로써 제조할 수 있다.

가황 방법으로는 가황제를 사용하여 가열하는 방법, 및 전자선을 조사하는 방법 중 어느 것을 채용해도 좋다.

즉, 본 발명의 실링용 가교 고무 성형체는 상기와 같이 하여 제조된 가황가능한(미가황의) 배합 고무를 압출성형기, 캘린더 롤, 프레스, 사출 성형기, 트랜스퍼 성형기 등의 성형기를 사용하여, 의도하는 형상으로 성형하고, 성형과 동시에 또는 성형물을 가황조내에 도입하여 120~270℃에서 1~30분간 가열하거나, 혹은 전자선을 조사하여 가황함으로써 제조할 수 있다.

이 가황의 단계는 금형을 사용해도 좋고, 또는 금형을 사용하지 않고 가황해도 좋다. 금형을 사용하지 않는 경우는 성형, 가황의 공정은 통상 연속적으로 실시된다. 가황조에서의 가열 방법으로는 열공기, 유리비드 유동층, UHF(극초단파 전자파), 스팀 등의 수단을 사용할 수 있다.

가황 방법으로서 가황제를 사용하지 않고, 전자선을 사용하는 경우는 소정의 형상으로 성형된 미가황 배합 고무에, 통상 0.1~10MeV, 바람직하게는 0.3~2MeV의 에너지를 갖는 전자선을, 흡수선량이 통상 0.5~35Mrad, 바람직하게는 0.5~10Mrad가 되도록 조사하면 좋다.

본 명세서는 본원의 우선권의 기초인 특원평 11-96475호의 명세서에 기재되는 내용을 포함한다.

실시에

이하, 본 발명을 제조예, 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

(제조예)

(1) 지르코늄 화합물과 메틸알루미늄의 예비 접촉 및 촉매 용액의 제조

소정량의 지르코늄 화합물(rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드)과, 메틸알루미늄의 톨루엔 용액(알루미늄 원자로 환산하여 1.2밀리그램 원자/ml)을, 암실에서 실온하 30분간 교반 혼합하여, 지르코늄 화합물과 메틸알루미늄이 용해된 톨루엔 용액을 제조했다. 이 톨루엔 용액의 Zr농도는 0.002밀리몰/ml이고, 메틸알루미늄 농도는 알루미늄 원자로 환산하여 1.2밀리그램 원자/ml이다.

그 다음에, 이 톨루엔 용액에, 톨루엔에 대해 5배 용량의 헥산을 교반하에 첨가하여, 하기와 같은 Zr농도 및 메틸알루미늄 농도의 촉매 용액을 제조하고, 이것을 중합 반응용 촉매로서 사용했다.

Zr농도: 0.00033밀리몰/ml(=0.33밀리몰/리터)

메틸알루미늄농도(Al 원자로 환산하여): 0.20밀리몰/ml(=200밀리몰/리터)

(2) 중합

교반 블레이드를 구비한 15리터 용량의 스텐레스제 중합기를 사용하여, 연속적으로 에틸렌과, 프로필렌과, 5-에틸리덴-2-노르보르넨(이하 ENB라고 함)의 공중합을 상기(1)의 중합 반응용 촉매의 존재하에 행했다.

즉, 중합기 상부로부터 중합기내에, 탈수 정제한 헥산을 매시 3.17리터, 상술한 지르코늄 화합물과 메틸알루미늄의 혼합 용액을 매시 0.03리터, 트리이소부틸알루미늄의 헥산용액(농도 17밀리몰/리터)을 매시 1.5리터, ENB의 헥산용액(농도 0.02리터/리터)을 매시 1.5리터, 각각 연속적으로 공급했다.

또, 중합기 상부로부터 중합기내에, 에틸렌을 매시 170리터, 프로필렌을 매시 170리터, 각각 연속적으로 공급했다. 이 중합 반응은 70°C에서, 또한 평균 체류 시간이 1시간(즉 중합 스케일 5리터)이 되도록 했다.

그 다음에, 중합기 하부로부터 빼낸 중합 용액에 메탄올을 소량 첨가하여 중합 반응을 정지시키고, 스팀 스트리핑 처리에 의해 공중합체를 용매로부터 분리한 후, 100°C, 감압(100mmHg)의 조건하에 24시간 건조했다.

이상의 조작으로, 에틸렌·프로필렌·ENB 공중합체 고무[공중합체 고무(실시예 1-A 성분, 실시예 3-A 성분)]가 매시 78g의 양으로 얻어졌다. 얻어진 공중합체 고무의 물성을 이하에 나타낸다.

(i) 에틸렌으로부터 유도되는 단위와 프로필렌으로부터 유도되는 단위의 몰비(에틸렌/프로필렌) 62/38

(ii) 요오드가 30 (g-요오드/100g-중합체)

- (iii) 135℃의 테카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 1.6dl/g
- (iv) $g\eta^*$ 치 0.90
- (v) Mw/Mn 2.2
- (vi) Mz/Mw 2.1
- (vii) ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 $T_{\alpha\alpha}$ 에 대한 $T_{\alpha\beta}$ 강도비 $D(T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}) < 0.01$
- (viii) B치 1.1

실시에 2-A 성분, 실시에 4-A 성분, 실시에 5-A 성분, 실시에 1-B 성분, 실시에 2-B 성분, 실시에 3-B 성분, 실시에 4-B 성분, 실시에 5-B 성분 및 비교예 1-B 성분은 중합 조건을 변경하여 공중합 반응을 행한 것 이외는 상술한 방법과 동일하게 하여 에틸렌· α -올레핀·ENB 공중합체 고무를 제조했다.

이들 결과를 표1에 나타낸다.

또한, A 성분과 B 성분을, 공중합체의 중량비로 60/40가 되도록 블렌딩하여, 표1에 기재의 실시에 1~5의 혼합물을 얻었다.

(실시에 1~5 및 비교예 1)

표1에 나타내는 공중합체 고무를 표2에 나타내는 배합량으로 사용하여, 배합 고무(고무 조성물)를 제조했다.

즉, 공중합체 고무 및 다른 성분을 용량 2.95리터의 반바리 믹서((주)코베 세이코쇼 제품)를 사용하여 10분간 혼련했다. 얻어진 배합물의 롤 가공성의 평가를 이하의 방법으로 했다.

(평가 방법)

14인치 오픈롤(온도: 전롤/후롤=65℃/50℃, 주속: 전롤/후롤=13rpm/11.5rpm, 롤 간극:5mm)의 전롤에 배합물을 감아서 평가했다.

평가 기준

우: 배합물이 확실하게 감긴다.

양: 롤 가이드에 의해 배합물이 약간 벗겨진다.

가: 롤 상부에서 배합물이 롤로부터 벗겨지지만 가공할 수 있다.

불가: 배합물이 늘어서, 롤로부터 박리되어 떨어진다.

그 다음에 가황제, 가황 촉진제, 발포제 등을 첨가 혼련하여, 고무 배합물을 튜브상 다이(내경 12m, 두께 1.5mm)를 장착한 60mm ϕ 압출기를 사용하여 다이 온도 80℃, 실린더 온도 60℃의 조건에서 압출하여 튜브상으로 성형했다. 이 성형체를 230℃의 열공기 가황조 중에서 6분간 가황하여 스펀지 고무를 얻었다.

얻어진 스펀지 고무에 대해서 비중, 인장파단점 응력(TB), 인장파단점 신율(EB), 압축영구 변형 및 형상 유지율을 하기의 방법에 따라 측정했다.

(측정 방법)

(1) 비중 측정

가황한 튜브상 스펀지의 상부로부터 20mm×20mm의 시험편을 편칭하고, 표면의 오염물을 알콜로 닦아냈다. 이 시험편을 25℃ 분위기 하에서 자동 비중계((주)도요세이키세이사쿠쇼 제:M-1형)에 부착하여, 공기중과 순수중의 질량의 차로부터 비중을 측정했다.

(2) 인장파단점 응력(TB) 및 인장파단점 신율(EB)

인장파단점 응력(TB) 및 인장파단점 신율(EB)은 JIS K6301에 의거하여 구했다.

(3) 압축영구 변형(CS)

압축영구 변형(CS)은 상기와 같이 하여 얻어진 튜브상 스펀지 고무를 길이 30mm로 절단하여 스펀지 고무 압축영구 변형 측정 금형에 넣고, 스펀지 고무의 튜브 높이 즉 튜브의 직경에 대해 50% 압축하고, 그 다음에, 금형과 함께 70℃에서 100시간 기어 오븐 중에서 열처리한 후, 팽창 고무의 물리 시험 방법(SRIS-0101)에 준거하여 구했다.

(4) 형상 유지율의 측정

가황한 튜브상 스펀지 단면의 높이와 폭의 비를 측정하여, 형상 유지율로 했다.

$$\text{형상 유지율(\%)} = (L/D) \times 100$$

L: 튜브상 스펀지의 높이

D: 튜브상 스펀지의 폭

이들 결과를 표3에 나타낸다.

[표 1]

	실시예					비교예
	1	2	3	4	5	1
A 성분						
α-올레핀의 종류	프로필렌	부텐-1	프로필렌	부텐-1	프로필렌	
에틸렌의 함량, 몰%	62	70	62	58	62	
폴리엔의 종류	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	
요오드가, g/100g	30	35	30	21	30	
[η], dl/g	1.6	0.8	1.6	1.1	1.8	
gη*	0.9	0.95	0.9	0.7	0.82	
Mw/Mn	2.2	2.1	2.3	2.2	2.3	
Tαβ/Tαα	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
B치	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	
B 성분						
α-올레핀의 종류	프로필렌	프로필렌	1-옥텐	프로필렌	프로필렌	프로필렌
에틸렌의 함량, 몰%	72	76	82	65	72	70
폴리엔의 종류	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
요오드가, g/100g	22	30	26	32	22	26
[η], dl/g	4.5	5.1	5.2	2.3	7.5	2.7
gη*	0.85	0.8	0.58	0.72	0.85	0.78
Mw/Mn	2.4	2.6	2.6	2.4	2.8	2.7
Tαβ/Tαα	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
B치	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
혼합물						
A성분/B성분	60/40	60/40	60/40	30/70	85/15	0/100

요오드가, g/100g	26	33	28	29	29	26
[η], dl/g	2.8	2.6	3	1.9	2.6	2.7
$g\eta^*$	0.87	0.89	0.77	0.71	0.82	0.78
에틸렌 함량, 몰%	66	72	70	63	63	70
Mw/Mn	3.2	5.4	3.5	3.0	6.9	2.7
T α β /T α α	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
B치	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	

[표 2]

	성분	중량부
반바리 믹서 혼합성분	공중합체 고무	100
	활성 아연화(메타Z102, 이노우에셋카이교교(주)제)	5
	스테아린산	2
	디메틸디스테아릴암모늄클로라이드 (안카드2HT-F, 라이온약조(주)제)	2
	SRF-H 카본블랙(아사히#50HG, 아사히카본(주)제)	90
	파라핀계 프로세스오일	70
	(다이아나프로세스PS-430, 이데미쯔 교산(주)제)	
롤 첨가성분	2-머캅토벤조티아졸(산셀러M, 산신가카쿠교교(주)제)	0.8
	2-(4-몰포리노디티오)벤조티아졸 (녹셀러MDB, 오오우치신교가카쿠교교(주)제)	1.2
	디부틸디티오카바민산아연 (산셀러BZ, 산신가카쿠교교(주)제)	2.0
	2-머캅토이미다졸린(산셀러22-C, 산신가카쿠교교(주)제)	1.0
	p,p'-옥시비스(벤젠설포닐하이드라지드) (네오셀본N1000SW, 에이와카세이교교(주)제)	3.5
	산화칼슘(베스타20, 이노우에셋카이교교(주)제)	5.0

[표 3]

	실시에					비교예
	1	2	3	4	5	1
중합체 물성						
요오드가, g/100g	26	33	28	29	29	26
[η], dl/g	2.8	2.6	3	1.9	2.6	2.7
$g\eta^*$	0.87	0.89	0.77	0.71	0.82	0.78
에틸렌 함량, 몰%	66	72	70	63	63	70
Mw/Mn	3.2	5.4	3.5	3.0	6.9	2.7
T α β /T α α	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
B치	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
롤 가공성	양	우	우	양	우	불가
스폰지 고무의 비중	0.52	0.54	0.56	0.46	0.53	0.54
스폰지 고무의 물성						
TB, MPa	2.4	2.7	2.6	2.1	2.6	2.7
EB, %	290	260	270	280	270	280
압축영구변형, %	31	29	30	38	35	30
형상 유지율, %	87	83	89	61	74	80

본 명세서 중에서 인용한 모든 간행물, 특허 및 특허 출원을 그대로 참고로서 본 명세서 중에 받아들이는 것으로 한다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 실링 성능이 우수하고, 또한 롤 가공성, 형상 유지성, 기계적 강도 특성, 내열성, 내한성 및 내압축영구 변형성이 우수한 실링용 가교 고무 성형체를 제공할 수 있다.

따라서, 본 발명의 실링용 가교 고무 성형체는 웨더 스트립, 도어 글라스 런 채널, 창틀 등의 자동차용 실링 부품, 건축용 가스켓, 토목용 시트 등의 토목 건축 재료용 실링 부품 등의 용도에 적합하게 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀과 비공액폴리엔으로 된 에틸렌·α-올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서,

- (i) 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도[η]가 1.5~5.0dl/g이고,
- (ii) gn*치 또는 g'치(여기서, gn*치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도[η]와, 이 고유점도[η]를 갖는 에틸렌·α-올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도[η]_{blank}의 비([η]/[η]_{blank})로서 정의되고, g'치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도[η]와, 이 에틸렌·α-올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, o-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도[η]_{blank}'의 비(g'=[η]/[η]_{blank})로서 정의된다.)가 0.6~0.9이고,
- (iii) Mw/Mn이 3.0~50이고,
- (iv) 요오드가가 10~40이고,
- (v) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀의 몰비가 40/60~95/5이고,
- (vi) ¹³C-NMR 스펙트럼에서의 T_{αα}에 대한 T_{αβ}의 강도비D(T_{αβ}/T_{αα})가 0.5 이하인 것을 특징으로 하는 에틸렌·α-올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무.

청구항 2.

제1항에 있어서,

¹³C-NMR 스펙트럼 및 다음식:

$$B\text{치} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_O])$$

(식중, [P_E]은 랜덤 공중합체 고무중의 (a) 에틸렌으로부터 유도되는 단위의 함유 물질이고, [P_O]는 랜덤 공중합체 고무중의 (b) α-올레핀으로부터 유도되는 단위의 함유 물질이고, [P_{OE}]는 랜덤 공중합체 고무에서의 전체 다이아드(dyad) 연쇄수에 대한 α-올레핀·에틸렌 연쇄수의 비율이다.)

으로부터 구해지는 B치가 1.0~1.5인 에틸렌·α-올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무.

청구항 3.

에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀과 비공액폴리엔으로 된 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서,

에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 40/60~75/25이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 0.5~2.0dl/g이고, 요오드가가 15~50이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, o-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.8~0.98인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(A)와,

에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 비가 50/50~95/5이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 3.0~10.0dl/g이고, 요오드가가 5~35이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, o-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.4~0.9인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(B)를,

상기 공중합체 고무(A)와 상기 공중합체 고무(B)의 중량비가 75/25~5/95가 되는 비율로 함유하는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무.

청구항 4.

제3항에 있어서,

135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 1.5~5.0dl/g이고, 요오드가가 10~40이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, o-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.6~0.9인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한항 기재의 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무를 함유하는 실링용 고무 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제4항 중 어느 한항 기재의 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무를 가황하여 된 실링용 고무 성형체.

청구항 7.

제5항 기재의 실링용 고무 조성물을 가황하여 된 실링용 고무 성형체.

청구항 8.

에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀과 비공액폴리엔으로 된 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무를 함유하는 고무 조성물로 된 가교 고무 성형체로서,

상기 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무가 촉매의 존재하에, 에틸렌과, 탄소수 3~20의 α -올레핀과, 탄소-탄소 2중 결합 중 상기 촉매로 중합가능한 탄소-탄소 2중 결합이 1분자중에 1개만 존재하는 비공액폴리엔을 랜덤하게 공중합함으로써 얻어지며, 또한 상기 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무가 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 40/60~75/25이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 0.5~2.0dl/g이고, 요오드가가 15~50이고, $g\eta^*$ 치 또는 g' 치(여기서, $g\eta^*$ 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}$)으로서 정의된다.)가 0.8~0.98인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(A)와,

에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 50/50~95/5이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 3.0~10.0dl/g이고, 요오드가가 5~35이고, $g\eta^*$ 치 또는 g' 치(여기서, $g\eta^*$ 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.4~0.9인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(B)를,

상기 공중합체 고무(A)와 상기 공중합체 고무(B)의 중량비가 75/25~5/95가 되도록 블렌딩하여 되고, 블렌딩 후의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 1.5~5.0dl/g이고, 요오드가가 10~40이고, $g\eta^*$ 치 또는 g' 치(여기서, $g\eta^*$ 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}$)으로 정의된다.)가 0.6~0.9인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 가황물로 된 것을 특징으로 하는 실링용 고무 성형체.

청구항 9.

촉매의 존재하에, 에틸렌과, 탄소수 3~20의 α -올레핀과, 탄소-탄소 2중 결합 중 상기 촉매로 중합가능한 탄소-탄소 2중 결합이 1분자 중에 1개만 존재하는 비공액폴리엔을 랜덤하게 공중합함으로써 얻어진 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서,

에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 40/60~75/25이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 0.5~2.0dl/g이고, 요오드가가 15~50이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.8~0.98인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(A)와,

에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무로서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 몰비가 50/50~95/5이고, 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 3.0~10.0dl/g이고, 요오드가가 5~35이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의되고, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.4~0.9인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무(B)를,

상기 공중합체 고무(A)와 상기 공중합체 고무(B)의 중량비가 75/25~5/95가 되도록 블렌딩하여 되고, 블렌딩 후의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 1.5~5.0dl/g이고, 요오드가가 10~40이고, gn^* 치 또는 g' 치(여기서, gn^* 치는 상기에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 고유점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무와 동일 중량 평균 분자량(광산란법에 의함)인 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체의 135℃의 데카린 용매 중에서 측정된 고유점도 $[\eta]_{blank}$ 의 비($[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의되며, g' 치는 상기(i)에서 측정되는 고유점도 $[\eta]$ 와, 이 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체의 겔투과 크로마토그래피(140℃, *o*-디클로로벤젠 용매)를 측정함으로써 구해지는, 에틸렌 함량이 70몰%의 직쇄 에틸렌·프로필렌 공중합체 환산의 고유점도 $[\eta]_{blank}$ '의 비($g'=[\eta]/[\eta]_{blank}$)로서 정의된다.)가 0.6~0.9인 에틸렌· α -올레핀·비공액폴리엔 공중합체 고무를 함유하는 고무 조성물을 가황하는 것을 특징으로 하는 실링용 고무 성형체의 제조 방법.