

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18696

(P2004-18696A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 210/02

C08F 236/06

F I

C08F 210/02

C08F 236/06

テーマコード (参考)

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-176219 (P2002-176219)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地
(22) 出願日	平成14年6月17日 (2002.6.17)	(72) 発明者	稲富 敬 三重県四日市市別名3丁目5-8
		(72) 発明者	曾根 誠 三重県四日市市別名3丁目5-1
		(72) 発明者	内藤 豊 三重県三重郡菰野町菰野811-1
		Fターム(参考)	4J100 AA02P AA03R AA04R AA16R AA17R AA19R AA21R AS02Q CA04 CA05 DA19 DA42 FA08 FA10 FA19 FA22 JA58

(54) 【発明の名称】 エチレン-共役ジエン系共重合体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、特定の構造を有する新規なエチレン-共役ジエン系共重合体を提供する。

【解決手段】メルトインデックス(MI)が1000以下であり、置換もしくは無置換の1,2-シクロペンタン環を有し、該1,2-シクロペンタン環とトランスビニレンの数の比が5以上であり、かつ、40で30wt%の過酸化水素水に200時間浸漬した後の190で測定したメルトインデックス(MI)の変化が少ないエチレン-共役ジエン系共重合体を用いる。

【選択図】 選択図なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

190 , 2 . 16 k g 荷重で測定したメルトインデックス (M I) が 1000 以下であり、置換もしくは無置換の 1 , 2 - シクロペンタン環を有し、該 1 , 2 - シクロペンタン環とトランスビニレンの数の比

(1 , 2 - シクロペンタン環の数) / (トランスビニレンの数)

が 5 以上であり、かつ、40 で 30 w t % の過酸化水素水に 200 時間浸漬した後の 190 で測定したメルトインデックス (M I) の変化が

$|\log (M I_1 / M I_0)| < 0.25$

(M I₁ は過酸化水素水に浸漬後のメルトインデックス、M I₀ は浸漬前のメルトインデックスを表す。ただし、該 M I₀、M I₁ を測定するときの荷重は、2 . 16 k g 荷重で測定した浸漬前の M I が 0 . 1 以上の時は 2 . 16 k g を用い、0 . 1 未満のときは 2 1 . 6 k g 荷重を用いる。)

であることを特徴とするエチレン - 共役ジエン系共重合体。

【請求項 2】

1 , 2 - シクロペンタン環の数が炭素数 1000 個あたり 0 . 2 個以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレン - 共役ジエン系共重合体。

【請求項 3】

1 , 2 - シクロペンタン環のうち、50 % 以上がトランス - 1 , 2 - シクロペンタンであることを特徴とする請求項 1 ~ 2 に記載のエチレン - 共役ジエン系共重合体。

【請求項 4】

135 , o - ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度 ([]) と 190 , 2 . 16 k g 荷重で測定した M I の相関が

$M I > 0.3 \times []^{-5.5}$

であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 に記載のエチレン - 共役ジエン系共重合体。

【請求項 5】

共役ジエン成分が、下記一般式 (1) もしくは (2)

$C H_2 = C H - C H = C H (C_m H_{2m+1})$ (1)

(m は 0 以上の整数である。)

$C H_2 = C H - C (C_n H_{2n+1}) = C H_2$ (2)

(n は 1 以上の整数である。)

であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 に記載のエチレン - 共役ジエン系共重合体。

【請求項 6】

エチレン、共役ジエンおよび下記一般式 (3)

$C H_2 = C H (C_p H_{2p+1})$ (3)

(p は 1 以上の整数である。)

で表される - オレフィンを原料モノマー成分として製造されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 に記載のエチレン - 共役ジエン系共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な構造を有するエチレン - 共役ジエン系共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

エチレン - 共役ジエン共重合体としては、遷移金属化合物を用いて製造されたエチレン - ブタジエン共重合体などが既に知られている。

【0003】

例えば、Polymer Bulletin 8, 473 - 478 (1982) および Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 26, 2487 - 2500 (1988) などに、固体チタン触媒

10

20

30

40

50

とアルキルアルミニウムからなる触媒を用いたエチレン - ブタジエン共重合体が報告されている。しかし、これらの重合体においては、ブタジエンはもっぱら 1, 4 - トランス付加で導入されているため、トランスビニレンとして内部オレフィンが主鎖中に多数存在した構造になっていた。

【0004】

最近、例えば、特許第 2764163 号公報、die Makromoleculare Chemie 192, 2591 - 2601 (1991) 等で、環状モノマーを用いていないにも関わらず、主鎖に 1, 2 - シクロペンタン環を有するユニークなエチレン - ブタジエン共重合体が報告されている。このようなシクロペンタン環は、1, 2 - 付加でブタジエンが重合した後、1 個のエチレンが重合し、その後、1, 2 - 付加で生成した側鎖の二重結合が再挿入することで生成すると、Maurizio Galimbertiらは提唱している。しかし、これらのエチレン - ブタジエン系共重合体は、1, 2 - シクロペンタン環が選択的に生成しているわけではなく、1, 4 - 付加により生成した主鎖中の内部オレフィンが相当量含まれていた。この主鎖中の内部オレフィンのために、成型時に熱劣化しやすく、また、成形後も樹脂が劣化しやすいなどの問題を生じていた。

10

【0005】

このように、主鎖中の二重結合が相対的に少なく、選択的に 1, 2 - シクロペンタン環を有している、熱的、化学的安定性に優れたエチレン - 共役ジエン共重合体を得ることは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特定の構造を有する新規なエチレン - 共役ジエン系共重合体を提供することを目的とするものである。

20

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、1, 2 - シクロペンタン環を有し、トランスビニレンが少なく、かつ、熱的、化学的安定性に優れたエチレン - 共役ジエン系共重合体を見だし、本発明を完成させるに至った。

【0008】

本発明のエチレン - 共役ジエン系共重合体は、置換もしくは無置換の 1, 2 - シクロペンタン環を有しており、該 1, 2 - シクロペンタン環とトランスビニレンの数の比 (1, 2 - シクロペンタン環の数) / (トランスビニレンの数) が 5 以上、さらに好ましくは 10 以上である。また、1, 2 - シクロペンタン環の数は、炭素数 1000 個あたり 0.2 個以上、より好ましくは 1 個以上である。1, 2 - シクロペンタン環の数が多ほど本発明の重合体の特徴が発現され、好ましい。また、本発明の好ましいエチレン - 共役ジエン系共重合体は、1, 2 - シクロペンタン環のうち、50% 以上がトランス - 1, 2 - シクロペンタンである。

30

【0009】

本発明のエチレン - 共役ジエン共重合体は、分子量の指標である 190, 2.16 kg 荷重でのメルトインデックス (MI) が 1000 以下である。MI が 1000 より大きい、すなわち分子量が小さいと、樹脂としての強度が弱くなり、好ましくない。

40

【0010】

また、本発明の好ましいエチレン - 共役ジエン共重合体は、o - ジクロロベンゼン中、135 で測定した極限粘度 ($[\eta]$) と 190, 2.16 kg 荷重で測定した MI の相関が

$$MI > 0.3 \times [\eta]^{-5.5}$$

である。

【0011】

分子量分布の指標である数平均分子量と重量平均分子量の比 (M_w / M_n) および密度は、特に制限はない。

50

【0012】

また、本発明のエチレン - 共役ジエン系共重合体は、化学的に安定であるという特徴を有している。従来のエチレン - 共役ジエン系共重合体は、酸化性雰囲気と晒されると分子切断や架橋が起こり、分子量が変化する。化学的安定性に優れた本発明のエチレン - 共役ジエン系共重合体は、40 で30wt%の過酸化水素水に200時間浸漬した後の190

$$|\log(MI_1 / MI_0)| < 0.25$$

(MI₁は過酸化水素水に浸漬後のメルトインデックス、MI₀は浸漬前のメルトインデックスを表す。ただし、該MI₀、MI₁を測定するときの荷重は、2.16kg荷重で測定した浸漬前のMIが0.1以上の時は2.16kgを用い、0.1未満のときは21

10

.6kg荷重を用いる。)である。このような共重合体は、成形加工時に熱劣化を受けにくく、また、耐候性に優れている。

【0013】

本発明のエチレン - 共役ジエン系共重合体を製造する方法は、本発明のエチレン - 共役ジエン系共重合体が得られるのであれば、いずれの方法を用いてもよい。

【0014】

例えば、固体チタン触媒および有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下に、エチレンと共役ジエンを共重合することにより製造する方法を例示することができる。このような固体チタン触媒としては、例えば、金属マグネシウムと水酸化有機化合物とチタンの酸素含有有機化合物を含有する均一溶液と特定の酸素含有有機化合物とハロゲン化有機アルミニウム化合物とを反応させて得られる固体触媒等を例示することができる。

20

【0015】

また、例えば、メタロセン化合物のような遷移金属錯体、もしくは、これを無機またはポリマーの担体に担持した触媒、および、メチルアルミノオキサンもしくはイオン化イオン性化合物からなる触媒の存在下に、エチレンと共役ジエンを共重合する方法も例示することができる。

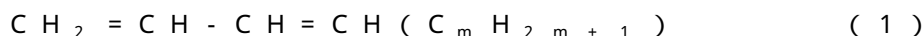
【0016】

これらのうち、より好ましい製造方法としては、金属マグネシウムと水酸化有機化合物とチタンの酸素含有有機化合物を含有する均一溶液と特定のエーテル化合物とハロゲン化有機アルミニウム化合物とを反応させて得られる固体触媒と有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下に製造する方法を例示することができる。

30

【0017】

本発明のエチレン - 共役ジエン系重合体の重合に用いる共役ジエンは、下記一般式(1)、(2)



(mは0以上の整数である。)



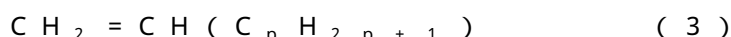
(nは1以上の整数である。)

で表される。このような共役ジエンとしては、例えば、一般式(1)のジエンについては、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン等が例示でき、また、一般式(2)のジエンについては、イソプレン、2-エチル-1,3-ブタジエン等が例示できる。この中で、より好ましくは1,3-ブタジエンである。

40

【0018】

本発明のエチレン - 共役ジエン系共重合体は、エチレン、共役ジエンの他にモノマーを含んでいてもよい。このようなモノマーとしては、



(pは1以上の整数である。)

で表される - オレフィン等を例示することができる。具体的なモノマーとして、プロピ

50

レン、1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン等の - オレフィンを例示することができる。

【0019】

本発明のエチレン - 共役ジエン共重合体を製造する重合条件は、オレフィン重合における一般的な反応条件で行うことができる。すなわち、連続式またはバッチ式で20 ~ 300の温度で重合を行う。重合圧としては特に限定はないが、加圧下、特に0.15 ~ 200 MPaの使用が適している。重合を不活性溶媒の存在下に行う場合には、不活性溶媒として通常使用されているいかなるものも使用し得る。

【0020】

重合を不活性溶媒の存在しない気相中で行う場合は、重合体の融点以下の温度でオレフィンガスの存在下で反応を行う。 10

【0021】

本発明の重合体を製造するにおいて使用する反応器としては、流動床型攪拌器、攪拌槽型攪拌器など当該技術分野で通常用いられるものであれば適宜使用することができる。流動床型攪拌器を用いる場合は、ガス状のオレフィンおよび/または不活性ガスを該系に吹き込むことにより、該反応系を流動状態に保ちながら行われる。攪拌槽型攪拌器を用いる場合、攪拌機としては、イカリ型攪拌機、スクリュウ型攪拌機、リボン型攪拌機など種々の型の攪拌機を用いることができる。

【0022】

また、重合体の分子量は公知の手段、すなわち適当量の水素を反応系内に存在させるなどの方法により調節することができる。 20

【0023】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0024】

なお、重合操作、反応および溶媒精製は、すべて不活性ガス雰囲気下で行った。また、反応に用いた溶媒等は、すべて予め公知の方法で精製、乾燥、脱酸素を行ったものを用いた。さらに、反応に用いた化合物は、公知の方法により合成、同定したものを用いた。

【0025】

分子量の目安であるメルトインデックス(MI)は、JIS K - 7210 (1995年)の条件4により、2.16 kg 荷重を用いて測定した。また、高負荷メルトインデックス(HLMI)は、JIS K - 7210 (1995年)の条件7により、21.6 kg 荷重で測定した。HLMI / MIは、このHLMIとMIの比であり、分子量分布の尺度である。HLMI / MI値が小さいと分子量分布が狭いと考えられる。 30

【0026】

極限粘度([η])は、o - ジクロロベンゼン中、135 で測定した。

【0027】

密度は、サンプル樹脂を100の熱水に1時間浸漬し、その後室温まで放冷したものについて、23 に保った密度勾配管を用いて測定した。 40

【0028】

トランスビニレン基の量は、FT - IRの964 cm⁻¹のピークから算出した。また、参考のために、FT - IRの908 cm⁻¹、888 cm⁻¹のピークから、末端ビニル基、ビニリデン基等の二重結合量を算出した。このような手法は、当業者ではよく知られている方法である。

【0029】

また、1, 2 - シクロペンタン環の数は、die Makromolekulare Chemie 192, 2591 - 2601 (1991)のアサインメントに基づき、¹³C - NMRにより求めた。化学シフトが24.5 ppm、32.7 ppm、35.8 ppmおよび46.4 ppmの各々のシグナルに相当する面積比からトランス - 1, 2 - シクロペ 50

ンタン環の数、23.0 ppm、30.3 ppm、31.0 ppm、23.0 ppmの各々のシグナルに相当する面積比からシス-1,2-シクロペンタン環の数を算出した。

【0030】

実施例1

[固体触媒成分の調製]

攪拌装置を備えた3lのガラスフラスコに、金属マグネシウム粉末30.0g(1.23モル)およびチタンテトラブトキシド42.0g(0.123モル)を入れ、ヨウ素1.5gを溶解したn-ブタノール100.6g(1.36モル)と2-エチル-ヘキサノール176.9g(1.36モル)を90で2時間かけて加え、さらに発生する水素ガスを排除しながら窒素シール下で140で2時間攪拌した。これにヘキサン2100mlを加えて、均一溶液を得た。

【0031】

この均一溶液61.9g(Mgとして0.042モル相当)を別途用意した500mlのガラスフラスコに入れ、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン1.8g(0.008モル)を加え、60で1時間攪拌を行った。ここで得られた均一溶液を45に冷却し、イソブチルアルミニウムジクロライド0.13モルを含むヘキサン溶液47mlを加え、70で1時間攪拌を行った。生成物にヘキサンを加え、傾斜法で7回洗浄を行った。かくして、ヘキサンに懸濁した固体触媒成分を得た。その一部を採取して、上澄液を除去して窒素雰囲気下で乾燥し、元素分析をしたところ、Tiは3.3重量%であった。

【0032】

[エチレン-ブタジエン共重合]

内容積2lのステンレススチール製電磁攪はん式オートクレーブ内を十分窒素で置換し、ヘキサン1.2lを仕込み、内温を80に調節した。その後、トリイソブチルアルミニウム0.22g(1.1ミリモル)および前記で得た固体触媒成分103mgを含有するスラリーを順次添加した。オートクレーブ内圧を0.1MPaに調節した後、水素を0.5MPa、1,3-ブタジエン48gを加え、次いでオートクレーブ内圧が1.2MPaになるように、連続的にエチレンを加えながら1.5時間重合を行った。重合終了後冷却し、未反応ガスを追い出してポリマーを取り出し、濾過により溶媒から分離して乾燥した。

【0033】

その結果、メルトインデックスは3.4g/10分、HLM I / MIは25、 $[\eta]$ は1.13dl/g、密度0.948g/cm³のエチレン-ブタジエン共重合体227gが得られた。この重合体の1,2-シクロペンタン環の数は、トランスが炭素数1000個あたり2.6個、シスが0.07個だった。トランスビニレン基の数は、炭素数1000個あたり0.17個だった。従って、(1,2-シクロペンタン環の数)/(トランスビニレンの数)は16だった。

【0034】

なお、末端ビニル基の数は、炭素数1000個あたり0.09個、ビニリデン基は検出限界(<0.05個)以下だった。

【0035】

[過酸化水素水への浸漬試験]

環流管の付いた300mlのガラスフラスコに、30wt%の過酸化水素水200mlと前記[エチレン-ブタジエン共重合]で得られた共重合体15gを入れ、40に保持して、200時間浸漬した。過酸化水素水を濾過した後、水で7回洗浄し、真空乾燥した。浸漬後のポリマーの2.16kg荷重で測定したMIは2.4g/10分で、 $|\log(MI_1/MI_0)| = 0.16$ だった。

【0036】

比較例1

[エチレン-ブタジエン共重合]

10

20

30

40

50

21のステンレス製オートクレーブを窒素置換した後、トルエン11、ビスシクロペンタジエニルジクロライド20マイクロモル、アルミニウム換算で10ミリモルに相当するメチルアルミノオキサン(MMAO、東ソーファインケム(株)製)のトルエン溶液を加え、オートクレーブ内圧を0.1MPaに調節した後、1,3-ブタジエン48gを加え、次いでオートクレーブ内圧が0.7MPaになるように、連続的にエチレンを加えながら30分間重合を行った。エタノールを加えて重合を停止し、冷却後、未反応ガスを追い出してポリマーを取り出し、濾過により溶媒から分離して乾燥した。

【0037】

その結果、メルトインデックスは0.45g/10分、HLM I / M Iは29、 $[\eta]$ は0.92dl/g、密度0.939g/cm³のエチレン-ブタジエン共重合体31gが得られた。この重合体の1,2-シクロペンタン環の数は、トランスが炭素数1000個あたり2.1個だった。トランスビニレン基の数は、炭素数1000個あたり1.0個だった。従って、(1,2-シクロペンタン環の数)/(トランスビニレンの数)は2.1だった。

10

【0038】

なお、末端ビニル基の数は、炭素数1000個あたり0.11個、ビニリデン基は検出限界(<0.05個)以下だった。

【0039】

[過酸化水素水への浸漬試験]

実施例1において、共重合体を前記[エチレン-ブタジエン共重合]で得られた重合体とした以外、同様の方法により過酸化水素水への浸漬試験を行った。その結果、2.16kg荷重で測定したM Iは0.21g/10分で、 $|\log(M I_1 / M I_0)| = 0.33$ だった。

20

【0040】

実施例2

[固体触媒成分の調製]

実施例1において、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパンの代わりに、1,2-ジメトキシエタン0.76g(0.008モル)を用いた以外、実施例1と同様に触媒を調製した。

【0041】

[エチレン-ブタジエン共重合]

実施例1において、固体触媒成分を前記[固体触媒成分の調製]で調製した固体触媒154mgとした以外、同様の方法によりエチレン-ブタジエン共重合を行った。

30

【0042】

その結果、メルトインデックスは3.1g/10分、HLM I / M Iは31、 $[\eta]$ は1.15dl/g、密度0.948g/cm³のエチレン-ブタジエン共重合体215gが得られた。この重合体の1,2-シクロペンタン環の数は、トランスが炭素数1000個あたり1.8個、シスが0.20個だった。トランスビニレン基の数は、炭素数1000個あたり0.17個だった。従って、(1,2-シクロペンタン環の数)/(トランスビニレンの数)は1.2だった。

40

【0043】

なお、末端ビニル基の数は、炭素数1000個あたり0.09個、ビニリデン基は検出限界(<0.05個)以下だった。

【0044】

[過酸化水素水への浸漬試験]

実施例1において、共重合体を前記[エチレン-ブタジエン共重合]で得られた重合体とした以外、同様の方法により過酸化水素水への浸漬試験を行った。2.16kg荷重で測定したM Iは2.50g/10分で、 $|\log(M I_1 / M I_0)| = 0.096$ だった。

【0045】

50

実施例 3

[固体触媒成分の調製]

攪拌装置を備えた 3 l のガラスフラスコに、金属マグネシウム粉末 45.0 g (1.85 モル) およびチタンテトラブトキシド 126 g (0.370 モル) を入れ、ヨウ素 2.3 g を溶解した n - ブタノール 151 g (2.04 モル) と 2 - エチル - ヘキサノール 265 g (2.04 モル) を 90 で 2 時間かけて加え、さらに発生する水素ガスを排除しながら窒素シール下で 140 で 2 時間攪拌した。これにヘキサン 2100 ml を加えて、均一溶液を得た。

【 0046 】

この均一溶液 80 g (Mg として 0.085 モル相当) を別途用意した 500 ml のガラスフラスコに入れ、70 ml のヘキサンで希釈した。この均一溶液に、45 でジエチルアルミニウムクロライド 0.17 モルを含むヘキサン溶液 100 ml を加え、70 で 1 時間攪拌を行った。これを 45 に冷却した後、1, 2 - ジメトキシエタン 1.1 g (0.012 モル) を加え、1 時間攪拌した。これに、イソブチルアルミニウムジクロライド 0.34 モルを含むヘキサン溶液 126 ml を加え、70 で 1 時間攪拌を行った。生成物にヘキサンを加え、傾斜法で 7 回洗浄を行った。かくして、ヘキサンに懸濁した固体触媒成分を得た。その一部を採取して、上澄液を除去して窒素雰囲気下で乾燥し、元素分析をしたところ、Ti は 4.2 重量 % であった。

【 0047 】

[エチレン - ブタジエン共重合]

実施例 1 において、固体触媒成分を前記 [固体触媒成分の調製] で調製した固体触媒 102 mg とした以外、同様の方法によりエチレン - ブタジエン共重合を行った。

【 0048 】

その結果、メルトインデックスが 3.2 g / 10 分、H L M I / M I が 28、[] は 1.14 dl / g、密度 0.948 g / cm³ のエチレン - ブタジエン共重合体 125 g が得られた。この重合体の 1, 2 - シクロペンタン環の数は、トランスが炭素数 1000 個あたり 2.0 個、シスが 0.15 個だった。トランスビニレン基の数は、炭素数 1000 個あたり 0.19 個だった。従って、(1, 2 - シクロペンタン環の数) / (トランスビニレンの数) は 11 だった。

【 0049 】

なお、末端ビニル基の数は炭素数 1000 個あたり 0.08 個、ビニリデン基は検出限界 (< 0.05 個) 以下だった。

【 0050 】

[過酸化水素水への浸漬試験]

実施例 1 において、共重合体を前記 [エチレン - ブタジエン共重合] で得られた重合体とした以外、同様の方法により過酸化水素水への浸漬試験を行った。その結果、2.16 kg 荷重で測定した M I は 2.8 g / 10 分で、 $| \log (M I_1 / M I_0) | = 0.061$ だった。

【 0051 】

比較例 2

[固体触媒成分の調製]

実施例 2 において、1, 2 - ジメトキシエタンを用いなかった以外、実施例 2 と同様に触媒を調製した。

【 0052 】

[エチレン - ブタジエン共重合]

実施例 2 において、固体触媒成分を前記 [固体触媒成分の調製] で調製した固体触媒 20 mg とした以外、同様の方法によりエチレン - ブタジエン共重合を行った。

【 0053 】

その結果、2.16 kg 荷重で測定したメルトインデックス (M I) 値は 1.3 g / 10 分、H L M I / M I は 39、密度は 0.947 g / cm³ のエチレン - ブタジエン共重合

10

20

30

40

50

体 171 g が得られた。この重合体は ^{13}C -NMR において 1, 2 - シクロペンタンの化学シフトを検出できなかった。トランスビニレン基の数は、炭素数 1000 個あたり 3.18 個だった。従って、(1, 2 - シクロペンタン環の数) / (トランスビニレンの数) は 0 だった。

【0054】

なお、末端ビニル基の数は炭素数 1000 個あたり 0.19 個、ビニリデン基は検出限界 (< 0.05 個) 以下だった。

【0055】

[過酸化水素水への浸漬試験]

実施例 1 において、共重合体を前記 [エチレン - ブタジエン共重合] で得られた重合体とした以外、同様の方法により過酸化水素水への浸漬試験を行った。その結果、2.16 kg 荷重で測定した MI は 0.68 g / 10 分で、 $|\log(MI_1 / MI_0)| = 0.27$ だった。

【0056】

【発明の効果】

本発明のエチレン - 共役ジエン系共重合体は、1, 2 - シクロペンタン環を有し、かつ 1, 2 - シクロペンタン環 / トランスビニレン比が大きいユニークな構造をしている。また、化学的安定性に優れている。

【0057】

このような特徴を有する共重合体は、従来のエチレン - 共役ジエン系共重合体において問題であった加工時の熱劣化がほとんど起きず、成型品も耐候性に優れている。また、1, 2 位で主鎖に結合しているシクロペンタン環を有する本発明の重合体は、直鎖の - オレフィンをモノマーとする従来のエチレン共重合体に比べて、薬液容器に用いたときに薬品に対する耐性がある等の特徴も有している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 に記載のエチレン - ブタジエン共重合体の ^{13}C -NMR パターンである。

【図 1】

