



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201714900 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：105125420

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 10 日

(51) Int. Cl. : C08F210/16 (2006.01)

C08L23/16 (2006.01)

C08F4/68 (2006.01)

(30) 優先權：2015/08/11 日本

2015-158836

(71) 申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72) 發明人：渡部健太 WATANABE, KENTA (JP)；中野貞之 NAKANO, SADAYUKI (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 61 頁

(54) 名稱

乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠、橡膠組成物及製造乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之方法

ETHYLENE-A-OLEFIN-BASED COPOLYMER RUBBER, RUBBER COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING ETHYLENE-A-OLEFIN-BASED COPOLYMER RUBBER

(57) 摘要

本發明是揭示一種乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠，其係含有乙烯單元與碳原子數 3 以上 20 以下的 α -烯烴單元，且滿足下述要件(a)以及(b)，

要件(a)：將乙烯單元的含量與 α -烯烴單元的含量之合計當作 100 質量%時， α -烯烴單元的含量為 50 質量%以上 70 質量%以下。

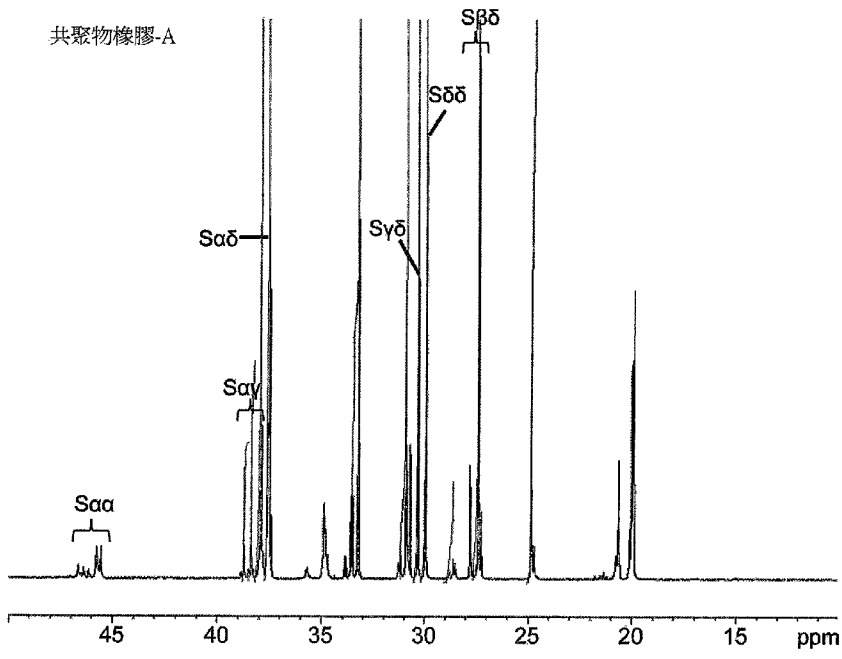
要件(b)：屬於乙烯的反應性比與 α -烯烴的反應性比之積的單體反應性比之積是 0.70 以下，前述單體反應性比之積是由 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜所求得之值。

The present invention discloses an ethylene- α -olefin-based copolymer rubber which comprises an ethylene unit, and the carbon atom number of 3-20 of a α -olefin unit, and satisfies the following requirements (a) and (b).

(a): the content of the α -olefin unit is 50 mass% or more to 70 mass% or less when the sum total of the contents of the ethylene unit and the α -olefin unit is 100 mass%.

(b): the product of a monomer reactivity ratio which is the product of the ethylene unit reactivity ratio and the α -olefin unit reactivity ratio is 0.70 or less, wherein the product of the monomer reactivity ratios is a value determined from the $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum.

指定代表圖：



第1圖

201714900

發明摘要

※申請案號：10575420

※申請日：105.8.10

※IPC 分類：C08F210/16(2006.01)
C08L23/16(2006.01)
C08F4/68(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠、橡膠組成物及製造乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之方法

ETHYLENE-A-OLEFIN-BASED COPOLYMER RUBBER,
RUBBER COMPOSITION AND METHOD FOR
MANUFACTURING ETHYLENE-A-OLEFIN-BASED
COPOLYMER RUBBER

【中文】

本發明是揭示一種乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠，其係含有乙烯單元與碳原子數 3 以上 20 以下的 α -烯烴單元，且滿足下述要件(a)以及(b)，

要件(a)：將乙烯單元的含量與 α -烯烴單元的含量之合計當作 100 質量%時， α -烯烴單元的含量為 50 質量%以上 70 質量%以下。

要件(b)：屬於乙烯的反應性比與 α -烯烴的反應性比之積的單體反應性比之積是 0.70 以下，前述單體反應性比之積是由 ^{13}C -NMR 光譜所求得之值。

【英文】

The present invention discloses an ethylene- α -olefin-based copolymer rubber which comprises an ethylene unit, and the carbon atom number of 3-20 of a α -olefin unit, and satisfies the following requirements (a) and (b).

(a): the content of the α -olefin unit is 50 mass% or more to 70 mass% or less when the sum total of the contents of the ethylene unit and the α -olefin unit is 100 mass%.

(b): the product of a monomer reactivity ratio which is the product of the ethylene unit reactivity ratio and the α -olefin unit reactivity ratio is 0.70 or less, wherein the product of the monomer reactivity ratios is a value determined from the ^{13}C -NMR spectrum.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無代表化學式。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠、橡膠組成物及製造乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之方法

ETHYLENE-A -OLEFIN-BASED COPOLYMER RUBBER,
RUBBER COMPOSITION AND METHOD FOR
MANUFACTURING ETHYLENE-A -OLEFIN-BASED
COPOLYMER RUBBER

【技術領域】

【0001】本發明是有關乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠、橡膠組成物、以及製造乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的方法。

【先前技術】

【0002】以乙烯- α -烯烴共聚物橡膠或是乙烯- α -烯烴-非共軛多烯共聚物橡膠為代表的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠，廣泛用在汽車零組件、建築材等用途中。乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠，例如，係使用於安裝在汽車、摩托車、產業機械、建設機械、農業機械等之引擎冷卻用的散熱器軟管、散熱器溢流用排水軟管、室內暖器用加熱器軟管、空調排水軟管、雨刷送水軟管、屋頂排水軟管、專業軟管等各種橡膠軟管之用途中。

【0003】對如上述的橡膠軟管等橡膠零組件所要求的性能已逐年增加中。例如，在寒冷地區使用的橡膠零組件，係要求比以往更具優良耐寒性者。為此，而進行為了因應

所要求的性能之檢討。例如，在專利文獻 1 中記載乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的製造方法，具體而言記載：將含有鈮化合物之溶液與含有醇之溶液經由 10 至 600 秒鐘的攪拌混合而可以得到混合溶液，將該混合溶液立即供給到含有有機鋁化合物之聚合槽中，在該聚合槽內，進行乙烯以及 α -烯烴或是乙烯、 α -烯烴以及非共軛二烯化合物的共聚，而製造乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的方法。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0004】

專利文獻 1：日本特開平 7-126326 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】然而，由含有以往的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之橡膠組成物所形成的成型體，在低溫中維持橡膠特性之耐寒性的觀點上，不一定有足够的耐寒性。當耐寒性不足時，例如，成型體在低溫中受到載重而變形時，自載重釋放之後就會有變得難以充分回復到原來形狀之情形。

【0006】在如此狀況下，本發明是提供：可形成呈現優良的耐寒性之成型體的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠及橡膠組成物、以及該乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】本發明之一側面係提供一種乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠，其係含有乙烯單元與碳原子數 3 以上 20 以下

的 α -烯烴單元，且滿足下述要件(a)以及(b)，

要件(a)：將乙烯單元的含量與 α -烯烴單元的含量之合計當作 100 質量%時的 α -烯烴單元含量是 50 質量%以上 70 質量%以下。

要件(b)：屬於乙烯的反應性比與 α -烯烴的反應性比之積的單體反應性比之積是 0.70 以下，前述單體反應性比之積是由 ^{13}C -NMR 光譜求得之值。

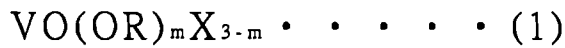
【0008】藉由溫度梯度相互作用層析法，在使溶出溫度從 -15°C 階段性地昇溫到 160°C 的同時於各溶出溫度測定上述乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的溶出量時，由 -15°C 到 40°C 為止之積分溶出量相對於全溶出量之比率可以是 80% 以上 100% 以下。

【0009】上述乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠，也可以進一步含有非共軛多烯單元。

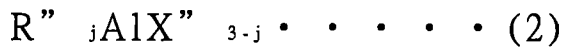
【0010】本發明的另一側面，係提供一種含有滿足上述要件(a)以及(b)之乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之橡膠組成物。

【0011】上述橡膠組成物，可進一步含有胺系抗老化劑以及/或是硫系抗老化劑。

【0012】本發明的其他側面，係提供一種製造滿足上述要件(a)的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之方法。此方法，係具備有下述步驟：在使下述式(1)所示的鈦化合物與下述式(2)所示的有機鋁化合物接觸而得到的觸媒的存在下，使含有乙烯以及 α -烯烴之單體混合物共聚的步驟。



[式中，R 表示碳原子數為 1 以上 8 以下的直鏈狀烴基，X 表示鹵原子，m 表示滿足 $0 < m \leq 3$ 之數]



[式中，R'' 表示烴基，X'' 表示鹵原子，j 表示滿足 $0 < j \leq 3$ 之數]

[發明效果]

【0013】依據本發明的話，則提供可形成呈現優良的耐寒性之成型體的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠。本發明之一側面之含有乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之橡膠組成物，例如，即使是在 -20°C 以下的低溫下，也可以形成呈現優良的耐寒性之成型體。

【圖式簡單說明】

【0014】

第 1 圖係表示實施例 1 中之共聚物橡膠-A 的 ^{13}C -NMR 光譜。

第 2 圖係表示實施例 1 中之共聚物橡膠-A 的 dW/dT 與溶出溫度 T 的關係之圖表。

【實施方式】

【0015】以下，說明本發明的實施形態。但是，本發明不侷限於以下的實施形態。

【0016】

乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠(成分(A))

一實施形態之乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠(以下，也稱

為「成分(A)」)，係含有乙烯單元以及碳原子數 3 以上 20 以下的 α -烯烴單元當作主要單體單元。在乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠中之乙烯單元與 α -烯烴單元的合計含量，相對於共聚物橡膠的全體質量，可以是 60 質量% 以上 100 質量% 以下，或是 80 質量% 以上 100 質量% 以下。乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠，例如，可為含有乙烯單元以及 α -烯烴單元之乙烯- α -烯烴共聚物橡膠，或是含有乙烯單元、 α -烯烴單元以及非共軛多烯單元之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯共聚物橡膠。本說明書中，如將「乙烯單元」、「 α -烯烴單元」、「非共軛多烯單元」稱為「單體名+單元」之用語，係指「以該單體為基準的單體單元」之意思。

【0017】此乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠，係滿足下述要件(a)以及(b)。

要件(a)：將乙烯單元的含量與 α -烯烴單元的含量之合計當作 100 質量% 時， α -烯烴單元的含量為 50 質量% 以上 70 質量% 以下。

要件(b)：屬於乙烯的反應性比與 α -烯烴的反應性比之積的單體反應性比之積為 0.70 以下，前述單體反應性比之積是由 ^{13}C -NMR 光譜求得之值。

【0018】作為構成乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之 α -烯烴的具體例者，可以列舉：丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、以及 1-癸烯等直鏈狀烯烴；3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、以及 4-甲基-1-戊烯等分支鏈狀烯烴；乙烯基環己烷等環狀烯烴。此等可以單獨使用或

是組合使用。從得到可以形成更優良的耐寒性之成型體的共聚物橡膠之觀點而言， α -烯烴較佳是丙烯以及/或是1-丁烯，更佳是丙烯。

【0019】從得到可以形成有更優良的耐寒性之成型體的共聚物橡膠之觀點而言，乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠可以進一步含有非共軛多烯單元。非共軛多烯較佳是碳原子數3以上20以下的非共軛多烯。作為非共軛多烯的具體例者，可以列舉：

1,4-己二烯、1,6-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、以及7-甲基-1,6-辛二烯等鏈狀非共軛二烯；

環己二烯、雙環戊二烯、5-乙烯基降冰片烯、5-亞乙基-2-降冰片烯、5-(2-丙烯基)-2-降冰片烯、5-(3-丁烯基)-2-降冰片烯、5-(4-戊烯基)-2-降冰片烯、5-(5-己烯基)-2-降冰片烯、5-(6-庚烯基)-2-降冰片烯、5-(7-辛烯基)-2-降冰片烯、5-亞甲基-2-降冰片烯、以及6-氯甲基-5-異丙烯基-2-降冰片烯等環狀非共軛二烯；

4-亞乙基-8-甲基-1,7-壬二烯、5,9,13-三甲基-1,4,8,12-十四碳二烯、4-亞乙基-12-甲基-1,11-十五碳二烯、2,3-二亞異丙基-5-降冰片烯、2-亞乙基-3-亞異丙基-5-降冰片烯、2-丙烯基-2,2-降冰片二烯、1,3,7-辛三烯、6,10-二甲基-1,5,9-十一碳三烯、5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯、13-乙基-9-甲基-1,9,12-十五碳三烯、5,9,8,14,16-五甲基-1,7,14-十六碳三烯、以及1,4,9-癸三烯等三烯。此等可以單獨使用或是組合使用。此等之中，以5-亞乙基-2-降冰片烯、雙環戊二烯、

5-乙炔基降冰片烯或是此等的組合為佳。

【0020】 乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠中的 α -烯烴單元的含量係 50 質量% 以上 70 質量% 以下。藉由 α -烯烴單元的含量為 50 質量% 以上，可以使得到的成型體之耐寒性提高。藉由 α -烯烴單元的含量為 70 質量% 以下，可以提高得到的成型體之耐久性。以同樣的觀點而言， α -烯烴單元的含量，較佳是 51 質量% 以上 65 質量% 以下，更佳是 52 質量% 以上 65 質量% 以下。乙烯單元的含量可為 30 質量% 以上 50 質量% 以下、35 質量% 以上 49 質量% 以下、或是 35 質量% 以上 48 質量% 以下。此等的含量是指將乙烯單元的含量與 α -烯烴單元的含量之合計當作 100 質量% 時之值的意思。

【0021】 乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠中的非共軛多烯單元的含量，以碘價換算(單位：g/100g 共聚物橡膠)，可以是 0 以上 40 以下。藉由非共軛多烯單元的含量以碘價換算時為 40 以下，可以使得到的成型體之耐候性提高。以同樣的觀點而言，非共軛多烯單元的含量，以碘價換算，較佳是 0 以上 35 以下，更佳是 0 以上 30 以下，再更佳是 0 以上 25 以下。

【0022】 一實施形態之乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的單體反應性比之積係 0.70 以下。此單體反應性比之積，係乙烯的反應性比 r_1 與 α -烯烴的反應性比 r_2 之積 r_1r_2 ，且係表示在共聚物中的不規則聚合之程度之標準指標。

【0023】有關詳細的單體反應性比，例如，在「Textbook

of Polymer Chemistry」, F.W. Billmeyer, Jr., Interscience Publishers, New York, 1957, 第 221 頁以下有論述。Billmeyer 的教科書中之「單體反應性比」, 例如有關由第一單體 M1(例如乙烯)以及第二單體 M2(例如 α -烯烴)所構成的共聚物, 第一單體 M1 的反應性比 r_1 是定義為: 第一單體 M1 位在末端的聚合物鏈(以下, 也稱為「M1 末端共聚物鏈」)與第一單體 M1 反應之可能性相對於 M1 末端共聚物鏈與第二單體 M2 反應之可能性的比。 r_1 比 1 大, 係指有 M1 末端共聚物鏈容易與第一單體(M1)反應之傾向的意思。 r_1 比 1 小, 係指有 M1 末端共聚物鏈容易與第二單體(M2)反應之傾向的意思。同樣的研究見解也適用在 r_2 中。以上的研究見解一般是適用在本實施形態的引導出乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之共聚合中。此參考文獻進一步記載有關單體反應性比之積 $r_1 r_2$ 。 $r_1 r_2$ 為 0, 係指形成完全的交替共聚物之意思。 $r_1 r_2$ 的數值是 1, 係指形成完全不規則的共聚物之意思。 $r_1 r_2$ 的數值比 1 大時, 共聚物含有 2 個以上的乙烯或是丙烯連續結合之嵌段(block)。 $r_1 r_2$ 的數值變得越大, 則共聚物的嵌段性就會變得越高, 即表示共聚物中含有更多比率的嵌段之意思。 $r_1 r_2$ 的數學導出在前述的參考文獻中有記載。

【0024】 乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的 $r_1 r_2$ 可以如在 Kakugo 等人, *Macromolecules* 15 1150-1152(1982)中之記載方式, 根據核磁共振(NMR)光譜, 特別是以 ^{13}C -NMR 光譜為基準來決定。本實施形態中, 係採用藉由 ^{13}C -NMR 光譜

而決定的方法。詳細的反應性比之積的決定方法，在後述之實施例中說明。

【0025】單體反應性比之積 r_1r_2 為 0.70 以下，係指乙烯- α -烯烴共聚物橡膠含有較多的乙烯與 α -烯烴交替地共聚合之部分的意思。單體反應性比之積為 0.70 以下，係有助於成型體的耐寒性之提高。以同樣的觀點而言，單體反應性比之積，較佳是 0.60 以下，更佳是 0.50 以下，再更佳是 0.40 以下。該單體反應性比之積的下限值是 0。單體反應性比之積也可以是 0.01 以上。單體反應性比之積是 0.01 以上時，聚合時的分子量容易提高，本實施形態之乙烯- α -烯烴系共聚合橡膠的製造有變容易之傾向。

【0026】乙烯- α -烯烴系共聚物的分子量分布 (M_w/M_n)，係以在 1.5 以上 5.0 以下為佳，以 1.8 以上 4.0 以下為較佳，以 2.0 以上 3.0 以下為更佳。分子量分布為 1.5 以上時，容易得到橡膠組成物之良好的軋軋加工性。分子量分布為 5.0 以下時，可更提高成型體的耐寒性。分子量分布可藉由聚合條件之變更而調節。

【0027】本說明書中之分子量分布，係使用凝膠滲透層析法(GPC 法)來測定之聚苯乙烯換算重量平均分子量 (M_w)與數量平均分子量 (M_n)而算出之比 (M_w/M_n)。

【0028】作為藉由 GPC 法所得之重量平均分子量與數量平均分子量的測定條件者，例如，可以列舉以下的條件。

• GPC 裝置：Tosoh 股份有限公司製，商品名 HLC-8121GPC/HT

- 管柱：Tosoh 股份有限公司製，商品名 TSKgel GMHHR-H(S)HT
- 分子量標準物質：分子量 500 以上 20,000,000 以下的聚苯乙烯
- 溶出溶媒流速：1.0 mL/min
- 試料濃度：1 mg/mL
- 測定溫度：140°C
- 溶出溶媒：鄰二氯苯
- 注入量：500 μ L
- 檢測器：示差折射計

【0029】乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的在 135°C 之四氫萘中所測定之極限黏度，較佳是 1.0 dl/g 以上 4.0 dl/g 以下，更佳是 1.5 dl/g 以上 3.0 dl/g 以下，再更佳是 1.5 dl/g 以上 2.5 dl/g 以下。極限黏度為 1.0 dl/g 以上時，成型體的耐寒性有更提高之傾向。極限黏度為 4.0 dl/g 以下時，橡膠組成物的軋輥加工性有提昇之傾向。

【0030】藉由溫度梯度相互作用層析法(Temperature Gradient Interaction Chromatography，以下，也稱為「TGIC」)，在使溶出溫度從 -15°C 階段性地昇溫到 160°C 的同時於各溶出溫度 T 測定乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的溶出量(質量%)，求出表示將由 -15°C 到各溶出溫度 T 為止的溶出量累積之值(即積分溶出量 W)與溶出溫度 T 的關係之 W-T 曲線，進一步求出表示將 W-T 曲線上的積分溶出量 W 以溶出溫度 T 微分所得之值 dW/dT 與溶出溫度 T 的關係之

dW/dT - T 曲線(縱軸： dW/dT ，橫軸：溶出溫度 T)時，根據此 W - T 曲線以及 dW/dT - T 曲線，可以改良乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的耐寒性。

【0031】 dW/dT - T 曲線所示之最大波峰(peak)的波峰高度(最大值)，從耐寒性改良的觀點而言，較佳是 1 以上，更佳是 3 以上，再更佳是 4 以上，特佳是 4.5 以上。從同樣的觀點而言，波峰高度，較佳是 10 以下，更佳是 7 以下，再更佳是 6 以下。

dW/dT - T 曲線所示的最大波峰之波峰頂點溫度，從耐寒性改良的觀點而言，較佳是 0°C 以上 50°C 以下，更佳是 0°C 以上 40°C 以下，再更佳是 0°C 以上 35°C 以下，特佳是 0°C 以上 30°C 以下。在此，波峰頂點溫度是指， dW/dT - T 曲線所示之波峰中，表示 dW/dT 為最大值之溶出溫度的意思。

【0032】在藉由上述的 TGIC 得到的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之溶出量與溶出溫度的關係中，溶出溫度自 -15°C 到 40°C 為止的積分溶出量 W 相對於全溶出量之比率，從耐寒性改良的觀點而言，較佳是 80% 以上 100% 以下，更佳是 85% 以上 100% 以下，再更佳是 90% 以上 99.9% 以下，特佳是 92% 以上 99.9% 以下。在此，全溶出量是指，自 -15°C 到 160°C 為止的積分溶出量之意思。

【0033】在藉由上述的 TGIC 而得到的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之溶出量與溶出溫度的關係中，積分溶出量 W 相對於全溶出量的比率成為 80% 的溶出溫度($T(80)^{\circ}\text{C}$)、與積分溶出量 W 相對於全溶出量的比率成為 20% 之溶出溫

度($T(20)^{\circ}\text{C}$)的差($T(80)-T(20)$),從耐寒性改良的觀點而言,較佳是 1°C 以上 40°C 以下,更佳是 1°C 以上 30°C 以下,再更佳是 1°C 以上 20°C 以下,特佳是 1°C 以上 16°C 以下。

【0034】TGIC 是在昇溫溶離分級(Temperature Rising Elution Fractionation, 以下,也稱為「TREF」)中可適用於分析困難的具有非晶區域之聚合物的分析方法(例如,參考 Cong, et al., *Macromolecules*, 2011, 44(8), 3062-3072)。

【0035】藉由 TGIC 所得之乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的分析,係藉由具備 TREF 管柱之交叉分級層析(CFC)法來進行。將具體的分析程序與分析條件在以下表示。

<分析程序>

(1)將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠溶解到磷二氯苯中,調製試料溶液。

(2)將試料溶液注入 CFC 裝置的 TREF 管柱(溫度: 165°C)中,維持 20 分鐘。

(3)將 TREF 管柱的溫度,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的速度,降溫到 -15°C 為止,在 -15°C 維持 30 分鐘,藉由紅外線分光光度計來測定 -15°C 的溶出量(質量%)。

(4)將 TREF 管柱的溫度,以 $40^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的速度,自 -15°C 階段性地上昇到 160°C 為止,在各溶出溫度分別維持 19 分鐘,藉由紅外線分光光度計來測定各溶出溫度的溶出量(質量%)。溶出溫度是設定成以下所示的 37 個階段。

<分析條件>

裝置: Polymer ChAR 公司製 Automated 3D analyzer

CFC-2

TREF 管柱：Thermo Fisher Scientific 公司製超曲線管柱高溫用(50×10mm，35005-059046)

GPC 管柱：Tosoh 製 GMHHR-H(S) 3 根

檢測器：Polymer ChAR 公司製紅外線分光光度計 IR 5

溶離液：磷二氯苯(高效液相層析用)

試料濃度：20 mg/20mL

注入量：0.5 mL

流量：1.0mL/min.

溶出溫度：-15、-10、-5、0、4、8、12、16、20、24、28、32、36、40、43、46、49、52、55、58、61、64、67、70、73、76、79、82、85、90、95、100、110、120、140、150、160℃。

【0036】作為乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的具體例者，可以列舉：乙烯-丙烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-雙環戊二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-1,4-己二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-1,6-辛二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-2-甲基-1,5-己二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-6-甲基-1,5-庚二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-7-甲基-1,6-辛二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-環己二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5-乙基降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5-(2-丙基)-2-降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5-(3-丁基)-2-降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5-(4-戊基)-2-降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5-(5-己基)-2-

降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5-(6-庚烯基)-2-降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5-(7-辛烯基)-2-降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5-亞甲基-2-降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-4-亞乙基-8-甲基-1,7-壬二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5,9,13-三甲基-1,4,8,12-十四碳二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-4-亞乙基-12-甲基-1,11-十五碳二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-6-氯甲基-5-異丙烯基-2-降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-2,3-二亞異丙基-5-降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-2-亞乙基-3-亞異丙基-5-降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-2-丙烯基-2,2-降冰片二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-1,3,7-辛三烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-6,10-二甲基-1,5,9-十一碳三烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-13-乙基-9-甲基-1,9,12-十五碳三烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5,9,8,14,16-五甲基-1,7,14-十六碳三烯共聚物橡膠以及乙烯-丙烯-1,4,9-癸三烯共聚物橡膠。此等可以單獨使用或是組合使用。

【0037】其中，成分(A)係以含有乙烯-丙烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-雙環戊二烯共聚物橡膠、乙烯-丙烯-5-乙烯基降冰片烯共聚物橡膠或是此等的組合為佳，以含有乙烯-丙烯共聚物橡膠以及/或是乙烯-丙烯-5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物橡膠為更佳。

【0038】成分(A)含有2種以上的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠時，上述的乙烯單元的含量、 α -烯烴單元的含量以

及碘價，係 2 種以上的組合之在全體中的值。

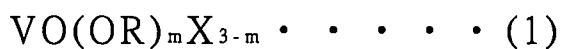
【0039】又，成分(A)可添加烷烴(paraffin)系油或環烷系油等操作油(process oil)而當作充油橡膠來使用。

【0040】

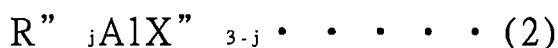
(乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的製造方法)

本實施形態的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的製造方法，係無特別限定，例如，可包含在所謂的齊格勒-納他(Ziegler-Natta)觸媒或是茂金屬觸媒等觸媒存在下，使含有乙烯、 α -烯烴、以及視需要的非共軛多烯之單體混合物共聚合之步驟。

【0041】作為共聚合用觸媒者，係以使用下述式(1)所示的鈮化合物與下述式(2)所示的有機鋁化合物接觸而得到之觸媒為佳。藉此，可以容易製造單體反應性比之積較低的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠。例如，使用此觸媒製造滿足要件(a)之乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠時，可以容易製造單體反應性比之積在 0.70 以下之共聚物橡膠。



[式中，R 表示碳原子數為 1 以上 8 以下的直鏈狀烴基，X 表示鹵原子，m 表示滿足 $0 < m \leq 3$ 之數]



[式中，R'' 表示烴基，X'' 表示鹵原子，j 表示滿足 $0 < j \leq 3$ 之數]

【0042】作為式(1)之中 R 的具體例者，可以列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、以及正己基。此等

之中，較佳是碳原子數為 1 以上 3 以下的直鏈狀烷基。作為 X 者，可以列舉：氟原子、氯原子等。m 較佳是滿足 $1 \leq m \leq 2$ 之數。

【0043】作為式(1)所示之釩化合物的具體例者，可以列舉： $\text{VO}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_3\text{H}_7))\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_4\text{H}_9))\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_5\text{H}_{11}))\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_6\text{H}_{13}))\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_7\text{H}_{15}))\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_8\text{H}_{17}))\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OCH}_3)_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_3\text{H}_7))_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_4\text{H}_9))_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_5\text{H}_{11}))_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_6\text{H}_{13}))_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_7\text{H}_{15}))_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_8\text{H}_{17}))_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OCH}_3)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_3\text{H}_7))_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_4\text{H}_9))_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_5\text{H}_{11}))_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_6\text{H}_{13}))_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_7\text{H}_{15}))_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_8\text{H}_{17}))_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OCH}_3)_{0.8}\text{Cl}_{2.2}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0.8}\text{Cl}_{2.2}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_3\text{H}_7))_{0.8}\text{Cl}_{2.2}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_4\text{H}_9))_{0.8}\text{Cl}_{2.2}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_5\text{H}_{11}))_{0.8}\text{Cl}_{2.2}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_6\text{H}_{13}))_{0.8}\text{Cl}_{2.2}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_7\text{H}_{15}))_{0.8}\text{Cl}_{2.2}$ 、以及 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_8\text{H}_{17}))_{0.8}\text{Cl}_{2.2}$ 、 $\text{VO}(\text{OCH}_3)_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_3\text{H}_7))_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_4\text{H}_9))_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_5\text{H}_{11}))_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_6\text{H}_{13}))_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$ 、 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_7\text{H}_{15}))_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$ 、以及 $\text{VO}(\text{O}(\text{n-C}_8\text{H}_{17}))_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$ 。此等之中，以 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0.8}\text{Cl}_{2.2}$ 、以及 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$ 為特佳。此等可以單獨使用或是組合使用。

【0044】式(1)所示的鈮化合物，例如，可藉由使 VOX_3 與 ROH 以既定莫耳比反應的方法而得。例如， VOCl_3 與 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的反應，係以下述式表示。也可將 VOX_3 以及 ROH 供給到聚合槽中，在聚合槽中生成式(1)的鈮化合物。



【0045】式(2)中之 R'' 也可以是碳原子數 1 至 10 的烷基，作為其具體例者，可以列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、戊基、以及己基。作為 X'' 者，可以列舉：氟原子、氯原子等。 j 較佳是滿足 $0 < j \leq 2$ 之數。

【0046】作為式(2)所示的有機鋁化合物的具體例者，可以列舉： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、 $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)\text{AlCl}_2$ 、以及 $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})\text{AlCl}_2$ 。此等之中，以 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 以及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ 為特佳。此等可以單獨使用或是組合使用。

【0047】式(2)的有機鋁化合物與式(1)的鈮化合物的使用量之莫耳比(有機鋁化合物的莫耳/鈮化合物的莫耳)，係以 0.1 以上 50 以下為佳，以 1 以上 30 以下為較佳，以 2 以上 15 以下為更佳，以 3 以上 10 以下為特佳。藉由調整該莫耳比，可以調整共聚物橡膠的極限黏度、 Mw/Mn 以及 Mz/Mn 等。例如，該莫耳比大時，共聚物橡膠的極限黏度有變高之傾向，並且， Mw/Mn 以及 Mz/Mn 有變小之傾向。

【0048】聚合反應，例如，使用 1 個聚合槽而進行聚

合之方法，或是可以使用串聯之 2 個聚合槽而進行。可於聚合槽中供給單體、觸媒、以及視需要的其他成分，並在聚合槽中聚合單體。

【0049】聚合反應，通常是在溶媒中進行。作為在聚合中使用的溶媒者，例如，可以列舉：丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烴；環戊烷、環己烷等脂環族烴等惰性溶媒。此等可以單獨使用或是組合使用。此等之中，以脂肪族烴為佳。

【0050】聚合溫度，通常可以是 0°C 以上 200°C 以下，較佳是 20°C 以上 150°C 以下，更佳是 30°C 以上 120°C 以下。聚合壓力，通常可以是 0.1MPa 以上 10MPa 以下，較佳是 0.1MPa 以上 5 MPa 以下，更佳是 0.1 MPa 以上 3 MPa 以下。可藉由調整聚合溫度，而調整成分(A)的 M_w/M_n 等。例如，聚合溫度低時， M_w/M_n 有變小的傾向。

【0051】聚合之際，視需要，也可以在聚合槽中供給作為分子量調節劑之氫氣。在聚合槽中供給的氫氣量，相對於在聚合槽中所供給的溶媒 1kg，較佳是 0.001 至 0.1 NL，更佳是 0.005 至 0.05 NL，再更佳是 0.01 至 0.04 NL。可藉由調整氫氣的供給量，而調整乙烯- α -烯烴共聚物的 M_w/M_n 以及極限黏度等。例如，氫氣的供給量多時， M_w/M_n 有變小的傾向。氫氣的供給量少時，極限黏度會有變大之傾向。

【0052】聚合槽中所供給的鈮化合物之量，相對於在聚合槽中所供給的溶媒 100 質量份，較佳是 0.002 質量份

以上 0.2 質量份以下，更佳是 0.003 質量份以上 0.1 質量份以下。可藉由調整釩化合物相對於溶媒之量，而調整乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的極限黏度。例如，藉由將該釩化合物的量設成多量，有可以使極限黏度變大之傾向。

【0053】

(橡膠組成物)

一實施形態之橡膠組成物，係含有上述乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠。橡膠組成物中之乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量，相對於橡膠組成物的全體質量，可為 10 質量%以上 90 質量%以下、或 20 質量%以上 80 質量%以下。

【0054】從使成型體的耐熱性良好之觀點而言，橡膠組成物，可進一步含有胺系抗老化劑(以下，也稱為「成分(B)」)以及/或是硫系抗老化劑(以下，也稱為「成分(C)」)。

“耐熱性良好”是指，老化試驗後的抗拉強度或是拉伸的變化率小，或者硬度的變化小的意思。

【0055】

(胺系抗老化劑)

作為成分(B)者，可以使用通常橡膠組成物中所使用的胺系抗老化劑。作為胺系抗老化劑的具體例者，可以列舉：苯基- α -萘基胺、苯基- β -萘基胺等萘基胺系抗老化劑；p-(p-甲苯磺醯胺)二苯基胺、4,4'-雙(α , α -二甲基苄基)二苯基胺、烷基化二苯基胺(例如，辛基化二苯基胺)、二辛基化二苯基胺(例如，4,4'-二辛基二苯基胺)、二苯基胺與丙酮的高溫反應生成物、二苯基胺與丙酮的低溫反應生

成物、二苯基胺與苯胺與丙酮的低溫反應生成物、二苯基胺與二異丁烯的反應生成物等二苯基胺系抗氧化劑；
 N,N'-二苯基-p-苯二胺、N-異丙基-N'-苯基-p-苯二胺、
 N,N'-二-2-萘基-p-苯二胺、N-環己基-N'-苯基-p-苯二胺、
 N-苯基-N'-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙基)-p-苯二胺、
 N,N'-雙(1-甲基庚基)-p-苯二胺、N,N'-雙(1,4-二甲基戊基)-p-苯二胺、
 N,N'-雙(1-乙基-3-甲基戊基)-p-苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-苯二胺、
 N-己基-N'-苯基-p-苯二胺、N-辛基-N'-苯基-p-苯二胺等 p-苯二胺系
 抗氧化劑。此等可以單獨使用或是組合使用。

【0056】此等之中，係以二苯基胺系抗氧化劑為佳，
 以 4,4'-雙(α , α -二甲基苄基)二苯基胺、N,N'-二苯基-p-
 苯二胺、N,N'-二-2-萘基-p-苯二胺為更佳。

【0057】當將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量設成
 100 質量份時，橡膠組成物中之胺系抗氧化劑的含量較佳
 是 0.1 質量份以上 20 質量份以下，胺系抗氧化劑的含量是
 0.1 質量份以上時，可使成型體的耐熱性提高。胺系抗氧化
 劑的含量是 20 質量份以下時，成型體有可以維持在更良好
 的耐寒性之傾向。從同樣的觀點而言，胺系抗氧化劑的含
 量，更佳是 1 質量份以上 15 質量份以下，再更佳是 2 質量
 份以上 13 質量份以下。

【0058】

(硫系抗氧化劑)

作為成分(C)者，可以使用通常橡膠組成物中所使用的

硫系抗老化劑。作為硫系抗老化劑的具體例者，可以列舉：2-巰基苯並咪唑、2-巰基苯並咪唑的鋅鹽、2-巰基甲基苯並咪唑、2-巰基甲基苯並咪唑的鋅鹽、2-巰基甲基咪唑的鋅鹽等咪唑系抗老化劑；硫代二丙酸二肉荳蔻酯、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二硬脂酯、硫代二丙酸二-十三烷酯、新戊四醇-肆(β -月桂基-硫代丙酸酯)等脂肪族硫醚系抗老化劑。此等可以單獨使用或是組合使用。

【0059】此等之中，係以咪唑系抗老化劑為佳，以2-巰基苯並咪唑、2-巰基苯並咪唑的鋅鹽、2-巰基甲基苯並咪唑、2-巰基甲基苯並咪唑的鋅鹽、或是此等的組合為特佳。

【0060】當將乙烯- α -烯烴系共聚物的含量設成100質量份時，橡膠組成物中之硫系抗老化劑之含量較佳是0.1質量份以上20質量份以下。硫系抗老化劑的含量是0.1質量份以上時，成型體的耐熱性會有提高之傾向。硫系抗老化劑的含量是20質量份以下時，成型體有可以維持更良好的耐寒性之傾向。更佳是1質量份以上15質量份以下，再更佳是2質量份以上13質量份以下。

【0061】從可使成型體的耐熱性更提高並可以更防止耐寒性的降低之觀點而言，橡膠組成物係以含有胺系抗老化劑以及硫系抗老化劑兩者為佳。此情形，胺系抗老化劑的含量與硫系抗老化劑的含量的質量比(胺系抗老化劑的含量/硫系抗老化劑的含量)，係以0.1以上10以下為佳，以0.2以上5以下為更佳。

【0062】橡膠組成物，也可以進一步含有上述成分(B)以及成分(C)以外的抗老化劑。作為成分(B)以及成分(C)以外的抗老化劑者，可以列舉：苯乙烯化苯酚、2,6-二-第三丁基酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、2,6-二-第三丁基-4-乙基酚、2,4,6-三-第三丁基酚、丁基羥基苯甲醚、1-羥基-3-甲基-4-異丙基苯、單-第三丁基-p-甲酚、單-第三丁基-m-甲酚、2,4-二甲基-6-第三丁基酚、丁基化雙酚 A、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-第三丁基酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、2,2'-亞異丁基-雙(4,6-二甲基酚)、4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基酚)、4,4'-亞甲基-雙(2,6-二-第三丁基酚)、2,2'-硫代-雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、4,4'-硫代-雙(3-甲基-6-第三丁基酚)、4,4'-硫代-雙(2-甲基-6-丁基酚)、4,4'-硫代-雙(6-第三丁基-3-甲基酚)、雙(3-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯)硫化物、2,2'-硫代[二乙基-雙 3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基酚)丙酸酯]、雙[3,3-雙(4-羥基-3-第三丁基酚)酪酸]二醇酯、雙[2-(2-羥基-5-甲基-3-第三丁基苯)-4-甲基-6-第三丁基苯基]對苯二甲酸酯、1,3,5-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)三聚異氰酸酯、N,N'-六亞甲基-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基-氫肉桂醯胺)、正十八烷基-3-(4-羥基-3,5-二-第三丁基酚)丙酸酯、肆[亞甲基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、1,1'-雙(4-羥基苯基)環己烷、單(α -甲基苯)酚、二(α -甲基苄基)酚、三(α -甲基苄基)酚、2,6-雙(2-羥基-3-第三丁基-5-甲基苄基)-4-甲基酚、3,9-雙[2-{3-(3-第

三丁基-4-羥基-5-甲基苄基)丙醯氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺環[5.5]十一烷、2,5-二-第三戊基氫醌、2,6-二-第三丁基- α -二甲基胺基-p-甲酚、2,5-二-第三丁基氫醌、3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基磷酸的二乙基酯、磷苯二酚、氫醌、2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉聚合物等。此等可以單獨使用或是組合使用。

【0063】當將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量設成100質量份時，橡膠組成物中之上述成分(B)以及成分(C)以外的抗老化劑之含量較佳是0.1質量份以上15質量份以下，更佳是0.5質量份以上10質量份以下。

【0064】

(其他添加劑)

本實施形態的橡膠組成物，除了上述成分之外，也可以含有：補強劑、軟化劑、加硫劑、加硫促進劑、加硫助劑、加工助劑、矽烷偶合劑、或是成分(A)以外的橡膠成分等添加劑。

【0065】補強劑是如便覽橡膠/塑膠調配藥品(1981年4月20日 Rubber Digest 股份有限公司發行)中所記載，藉由在橡膠中調配，而提高橡膠的加硫物之機械物性的添加劑。作為補強劑者，可以列舉：碳黑、乾式法二氧化矽、濕式法二氧化矽、合成矽酸鹽系二氧化矽、膠態二氧化矽、鹼性碳酸鎂、活性化碳酸鈣、重質碳酸鈣、輕質碳酸鈣、雲母、矽酸鎂、矽酸鋁、木質素、氫氧化鋁、以及氫氧化鎂等。此等可以單獨使用或是組合使用。

【0066】當將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量設成 100 質量份時，橡膠組成物中之補強劑含量較佳是 20 質量份以上 250 質量份以下，更佳是 30 質量份以下 200 質量份以上，再更佳是 40 質量份以上 180 質量份以下。

【0067】作為軟化劑者，可以列舉：操作油、潤滑油、石臘、流動石臘等石臘系油、環烷系油、石油瀝青、凡士林油、煤瀝青、蓖麻油、亞麻油、油膏(factice)、蜂蠟、蓖麻油酸等。此等可以單獨使用或是組合使用。

【0068】在橡膠組成物中含有軟化劑的情形，當將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量設定成 100 質量份時，軟化劑的含量較佳是 5 質量份以上 250 質量份以下，更佳是 5 質量份以上 150 質量份以下，再更佳是 5 質量份以上 80 質量份以下。

【0069】作為加硫劑者，可以列舉：硫、硫系化合物以及有機過氧化物等。加硫劑，較佳是含有有機過氧化物。此等可以單獨使用或是組合使用。硫可以是粉末硫、沉澱硫、膠態硫、表面處理硫、或是不溶性硫等。當將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量設成 100 質量份時，橡膠組成物中之硫以及硫系化合物的含量較佳是 0.01 至 10 質量份，更佳是 0.1 至 5 質量份。

【0070】作為有機過氧化物者，可以列舉：二異丙苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己炔-3、二-第三丁基過氧化物、二-第三丁基

過氧化物-3,3,5-三甲基環己烷、以及第三丁基氫過氧化物等。較佳是二異丙苯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、二-第三丁基過氧化物-3,3,5-三甲基環己烷，更佳是二異丙苯基過氧化物。當將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量設成 100 質量份時，有機過氧化物的調配量較佳是 0.1 至 15 質量份，更佳是 1 至 8 質量份。

【0071】作為加硫促進劑者，可以列舉：四甲基秋蘭姆單硫化物(tetramethylthiuram monosulfide)、四甲基秋蘭姆二硫化物、四乙基秋蘭姆二硫化物、四丁基秋蘭姆二硫化物、二-五亞甲基秋蘭姆單硫化物、二-五亞甲基秋蘭姆二硫化物、二-五亞甲基秋蘭姆四硫化物、N,N'-二甲基-N,N'-二苯基秋蘭姆二硫化物、N,N'-二-十八烷基-N,N'-二異丙基秋蘭姆二硫化物、N-環己基-2-苯並噻唑-次磺醯胺、N-氧基二乙烯-2-苯並噻唑-次磺醯胺、N,N-二異丙基-2-苯並噻唑次磺醯胺、2-巰基苯並噻唑、2-(2,4-二硝基苯基)巰基苯並噻唑、2-(2,6-二乙基-4-嗎啉基硫基)苯並噻唑、二苯並噻唑基二硫化物、二苯基胍、三苯基胍、二磷甲苯基胍、磷甲苯基-雙胍、二苯基胍-磷苯二甲酸酯、正丁基醛苯胺、六亞甲基四胺、乙醛氨、2-巰基咪唑啉、二苯硫脲(thiocarbanilide)、二乙基硫脲、二丁基硫脲、三甲基硫脲、二磷甲苯基硫脲、二甲基二硫代胺基甲酸鋅、二乙基硫代胺基甲酸鋅、二-正丁基二硫代胺基甲酸鋅、乙基苯基二硫代胺基甲酸鋅、丁基苯基二硫代胺基甲酸鋅、二甲基二硫代胺基甲酸鈉、二甲基二硫代胺基甲酸硒、二乙基二硫代

胺基甲酸碲、二丁基黃原酸鋅、以及乙烯硫脲等。此等可以單獨使用或是組合使用。

【0072】當將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量設成100質量份時，橡膠組成物中之加硫促進劑的含量較佳是0.05質量份以上20質量份以下，更佳是0.1質量份以上8質量份以下。

【0073】作為加硫助劑者，可以列舉：三烯丙基三聚異氰酸酯、N,N'-m-伸苯基雙馬來醯亞胺、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、聚丙二醇單甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、磷酸甲基丙烯酸醯氧基乙酯、1,4-丁烷二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙

烷三甲基丙烯酸酯、烯丙基環氧丙基醚、N-經甲基甲基丙烯酸醯胺、2,2-雙(4-甲基丙烯酸醯氧基多乙氧基苯基)丙烷、甲基丙烯酸鋁、甲基丙烯酸鋅、甲基丙烯酸鈣、甲基丙烯酸鎂、以及甲基丙烯酸 3-氯-2-羥基丙酯、氧化鋅、以及氧化鎂等。此等可以單獨使用或是組合使用。

【0074】當將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量設定為 100 質量份時，橡膠組成物中之加硫助劑的含量較佳是 0.05 質量份以上 15 質量份以下，更佳是 0.1 質量份以上 8 質量份以下。

【0075】作為加工助劑者，例如，可以列舉：油酸、棕櫚酸以及硬脂酸等脂肪酸；月桂酸鋅、硬脂酸鋅、硬脂酸鋇以及硬脂酸鈣等脂肪酸金屬鹽；脂肪酸酯；乙二醇以及聚乙二醇等二醇。此等可單獨使用或是組合使用。當將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量設成 100 質量份時，橡膠組成物中之加工助劑的含量較佳是 0.2 質量份以上 10 質量份以下，更佳是 0.3 質量份以上 8 質量份以下。

【0076】作為矽烷偶合劑者，可以列舉：矽烷系矽烷偶合劑、乙烯基系矽烷偶合劑、甲基丙烯酸系矽烷偶合劑、環氧系矽烷偶合劑、巰基系矽烷偶合劑、硫系矽烷偶合劑、胺基系矽烷偶合劑、脲基系矽烷偶合劑以及異氰酸酯系矽烷偶合劑等。此等可以單獨使用或是組合使用。

【0077】當將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量設成 100 質量份時，橡膠組成物中之矽烷偶合劑的含量較佳是 0.1 質量份以上 10 質量份以下，更佳是 0.5 質量份以上 8

質量份以下。

【0078】橡膠組成物可以含有的成分(A)以外的橡膠成分之橡膠成分，例如，可以列舉：天然橡膠、異戊二烯橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁基橡膠等。當將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的含量設成 100 質量份時，橡膠組成物中之成分(A)以外的橡膠成分之含量較佳是 10 質量份以上 40 質量份以下，更佳是 15 質量份以上 30 質量份以下。

【0079】

[成型體]

由本實施形態之橡膠組成物製造成型體的方法，可以含有使橡膠組成物成型並形成成型體、與將橡膠組成物加硫。可一面形成成型體且一面將橡膠組成物加硫，亦可在形成成型體之後，將形成成型體之橡膠組成物加硫。

【0080】橡膠組成物，例如，可藉由混練含有乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠、與可視需要而加入之其他成分之混合物來得到。混練可以使用攪拌器、捏合機以及雙軸擠出機等密閉式混練機來進行。混練係以進行直到各成分均勻混合為止為佳。混練時間是以 1 分鐘以上 60 分鐘以下為佳。混練溫度是以 40℃ 以上 200℃ 以下為佳。

【0081】將由混練步驟所得到的可加硫之橡膠組成物，例如，以射出成型機、壓縮成型機、熱空氣加硫裝置等成型機，在 120℃ 以上 250℃ 以下，較佳是在 140℃ 以上 220℃ 以下加熱 1 分鐘以上 60 分鐘以下的同時成型，藉此

可以得到經加硫的成型體。

【0082】使用以如此方法得到的成型體，藉由通常的方法，可以製造：引擎安裝座(engine mount)、消音器吊架、支撐桿安裝座、扭轉阻尼器、變速桿安裝座、離合器用扭轉橡膠、中心襯套(centering bush)、阻尼管(tube damper)、扭矩襯套、懸掛系統襯套、車身安裝座、駕駛室安裝座、構件安裝座(member mount)、支撐桿/墊、張力桿/襯套、臂襯套(arm bush)、下環襯套、散熱器支撐架、阻尼器滑輪(damper pulley)、機架安裝座、排放控制軟管、燃料軟管、空調軟管、動力轉向軟管、剎車軟管、離合器軟管、剎車助力軟管、CVJ(等速接頭)用罩(boot)、齒條和小齒輪罩、確動皮帶(timing belt)、雨刷片、以及乾洗用洗滌機軟管等各種製品。

(實施例)

【0083】以下，雖根據實施例更具體地說明本發明，但本發明並不侷限於此等。

【0084】(測定/評估方法)

(1) 乙烯單元的含量以及丙烯單元的含量

將共聚物橡膠藉由熱壓機成型為厚度約 0.1mm 的薄膜，藉由紅外線分光光度計(日本分光公司製 IR-810)測定該薄膜的紅外線吸收光譜。由該紅外線吸收光譜，根據文獻(依紅外線吸收光譜的聚乙烯之定性 高山、宇佐美等人著作，或是 Die Makromolekulare Chemie, 177, 461(1976) Mc Rae, M.A., Maddam S, W.F. 等人著作)記載的方法，求取乙烯單

元的含量以及丙烯單元的含量。

【0085】(2)碘價

根據「JIS K0070-1992 6.碘價」，分別將不同碘價的三種乙烯-丙烯-5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物橡膠，藉由熱壓機成型為厚度約 0.2mm 的薄膜。藉由紅外線分光光度計(日本分光股份有限公司製 IR-700)，測定各薄膜的源自 5-亞乙基-2-降冰片烯的波峰(1686 cm^{-1} 之吸收波峰)與基礎波峰(1664 至 1674 cm^{-1} 的吸收波峰)，藉由下述式(I)算出 IR 指數。A 是基礎波峰的穿透率，B 是源自 5-亞乙基-2-降冰片烯的波峰穿透率，D(mm)是薄膜的厚度。

$$\text{IR 指數} = \text{Log}(A/B)/D \cdot \cdot \cdot \text{式(I)}$$

由該 IR 指數與上述已知的碘價，得到下述式(II)所示的碘價檢量線。

$$\text{碘價} = \alpha \times \text{IR 指數} + \beta \cdot \cdot \cdot \text{式(II)}$$

式(II)中之 α 以及 β 分別是常數。

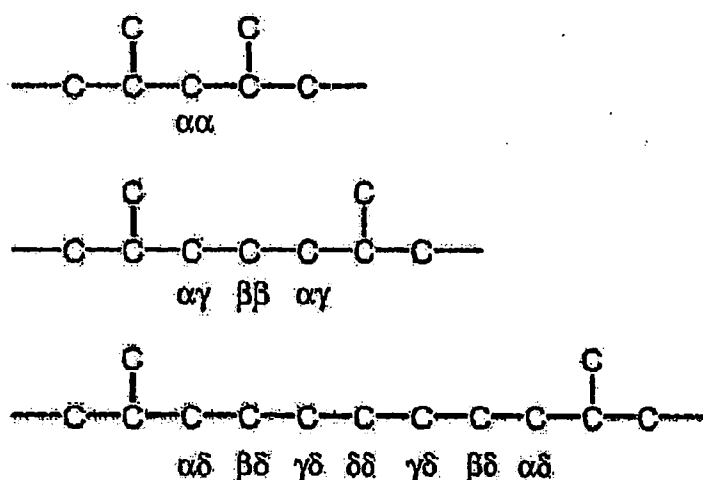
【0086】(3)單體反應性比之積

於下述的條件下，測定 ^{13}C -NMR，以 Kakugo 等人，Macromolecules 15 1150-1152(1982)記載的方法決定單體反應性比之積。

- 機器：Bruker 公司製 Avance 600 (10 mm CryoProbe)
- 測定溶媒：1,2-二氯苯/1,2-二氯苯-d4(80/20 容積比)
- 測定溫度：130°C
- 測定方法：Powergate 質子去偶法
- 脈衝寬度：45 度

- 脈衝重覆時間：4 秒鐘
- 累積次數：1,000 次
- 化學位移值基準：四甲基矽烷

【0087】以下，顯示實施例 1 所合成的乙烯-丙烯共聚物橡膠中之單體反應性比之積的決定方法來作為例子。將共聚物中的亞甲基之碳原子，藉由根據從其兩側中最近的 3 級碳原子起之距離選擇之希臘文字，分類成如 $\alpha\alpha$ 、 $\alpha\delta$ 、 $\beta\delta$ 、 $\delta\delta$ 以及 $\gamma\delta$ 等。 α 、 β 以及 γ 分別表示從在分子鏈中最近的 3 級碳原子起之第 1 個、第 2 個以及第 3 個原子的位置。 δ 表示從在分子鏈中最近的 3 級碳原子起之第 4 個以後的原子的位置。下述圖是表示依此等符號之亞甲基的碳原子分類之例子。此圖係以省略氫原子之形式來表示共聚物的部分構造。



【0088】將源自各個種類的亞甲基之碳原子之 ^{13}C -NMR 的波峰以如第 1 圖所示之方式鑑定。由 ^{13}C -NMR 光譜，求取 $\alpha\alpha$ 的碳原子之波峰面積 $S_{\alpha\alpha}$ 、 $\alpha\gamma$ 的碳原子之波峰面積 $S_{\alpha\gamma}$ 、 $\alpha\delta$ 的碳原子之波峰面積 $S_{\alpha\delta}$ 、

$\beta \delta$ 的碳原子之波峰面積 $S_{\beta \delta}$ 、 $\delta \delta$ 的碳原子之波峰面積 $S_{\delta \delta}$ 。由第 1 圖的光譜求得之各個之波峰面積是如以下。

$$S_{\alpha \alpha} : 35.0$$

$$S_{\alpha \gamma} : 90.8$$

$$S_{\alpha \delta} : 145.5$$

$$S_{\beta \delta} : 126.9$$

$$S_{\delta \delta} : 106.6$$

$$S_{\gamma \delta} : 76.5$$

藉由下述式來求取由源自以丙烯單元-丙烯單元的順序而單體單元結合的部分之波峰面積 PP、源自以丙烯單元-乙炔單元的順序而單體單元結合的部分之波峰面積 PE、源自以乙炔單元-乙炔單元的順序而單體單元結合的部分之波峰面積 EE。

$$PP = S_{\alpha \alpha}$$

$$PE = S_{\alpha \gamma} + S_{\alpha \delta}$$

$$EE = 1/2(S_{\beta \delta} + S_{\delta \delta}) + 1/4S_{\gamma \delta}$$

藉由下述式(III)來算出乙炔-丙烯共聚物橡膠的單體反應性比之積(乙炔反應性比 r_1 與丙烯反應性比 r_2 之積) $r_1 r_2$ 。

$$r_1 r_2 = EE \{ PP / (PE/2)^2 \} \quad \text{式(III)}$$

【0089】共聚物橡膠含有丙烯單元以外之 α -烯烴單元時以及共聚物含有 2 種以上的 α -烯烴單元時皆同樣地由 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜求取 $S_{\alpha \alpha}$ 、 $S_{\alpha \gamma}$ 、 $S_{\alpha \delta}$ 、 $S_{\beta \delta}$ 、 $S_{\delta \delta}$ 、

以及 $S_{\gamma\delta}$ ，並使用此等而可以求得反應性比之積。反映 α -烯烴單元的種類之差異，例如觀測到 $\alpha\alpha$ 位置的碳原子之波峰有複數個時，將此等的合計面積設成 $S_{\alpha\alpha}$ ，可以計算單體反應性比之積。

【0090】(4)極限黏度(單位：dl/g)

使用烏氏(Ubbelohde)黏度計，在 135°C 的四氫萘中，測定濃度為既知之共聚物溶液的還原黏度(黏度數)。由此測定結果依「高分子溶液，高分子實驗學 11」(1982 年，共立出版股份公司刊)第 491 頁記載的計算方法求取共聚物橡膠的極限黏度。

【0091】(5)分子量分布

藉由凝膠滲透層析(GPC)法，在下述的條件中，測定重量平均分子量(M_w)與數量平均分子量(M_n)的標準聚苯乙烯換算值。

- GPC 裝置：Tosoh 股份有限公司製，商品名 HLC-8121GPC/HT

- 管柱：Tosoh 股份有限公司製，商品名 TSK gel GMHHR-H(S)HT

- 分子量標準物質：分子量 500 以上 20,000,000 以下的聚苯乙烯

- 溶出溶媒流速：1.0 mL/min

- 試料濃度：1mg/mL

- 測定溫度：140°C

- 溶出溶媒：磷二氯苯

- 注入量：500 μ L
- 檢測器：示差折射計

【0092】(6)壓縮永久變形

使用壓縮裝置，將依 JIS K 6262-1997 規定的圓柱狀小型試驗片(直徑：29.0mm，厚度：12.5mm)在常溫下壓縮到 25% 之變形。於此狀態下，將試驗片在設定成環境溫度為 -30°C 的溫度之齒輪烘箱(gear oven)中 22 小時，繼續壓縮該小型試驗片。經過 22 小時後，於環境溫度 -30°C 下解放小型試驗片的壓縮，於此溫度中放置 30 分鐘後，測定試驗片中央部的厚度，求得殘留之變形(%)。求取此變形相對於初期變形 25% 之比率，當作試驗片的殘留變形率(%)。此殘留變形率愈低，係表示耐寒性優良之意思。

【0093】(7)TGIC 分析

藉由 TGIC 分析乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠。TGIC 分析，係藉由具備 TREF 管柱之交叉分級層析(CFC)法來進行。以下表示具體的分析程序與分析條件。

<分析程序>

(a)將乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠溶解到磷二氯苯中，調製試料溶液。

(b)將試料溶液注入 CFC 裝置的 TREF 管柱(溫度： 165°C)中，維持 20 分鐘。

(c)將 TREF 管柱的溫度，以 20°C /分鐘的速度，降溫到 -15°C ，在 -15°C 保持 30 分鐘，藉由紅外線分光光度計測定 -15°C 的溶出量(質量%)。

(d)將 TREF 管柱的溫度，以 40°C /分鐘的速度，自 -15°C 階段地昇溫到 160°C 為止，在各溶出溫度分別維持既定的時間(約 19 分鐘)，藉由紅外線分光光度計測定各溶出溫度的溶出量(質量%)。溶出溫度，係設成以下所示之 37 個階段。

<分析條件>

裝置：Polymer ChAR 公司製 Automated 3D analyzer CFC-2

TREF 管柱：Thermo Fisher Scientific 公司製超曲線管柱高溫用(50×10mm，35005-059046)

GPC 管柱：Tosoh 製 GMHHR-H(S) 3 根

檢測器：Polymer ChAR 公司製紅外線分光光度計 IR 5

溶離液：磷二氯苯(高效液相層析用)

試料濃度：20 mg/20 mL

注入量：0.5 mL

流量：1.0 mL/min.

溶出溫度：-15、-10、-5、0、4、8、12、16、20、24、28、32、36、40、43、46、49、52、55、58、61、64、67、70、73、76、79、82、85、90、95、100、110、120、140、150、160°C。

(i)波峰高度及波峰頂部溫度

藉由 TGIC 測定乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的 -15°C 至 160°C 之範圍中之溶出量，並藉由累積由 -15°C 到各溶出溫度 T 為止的溶出量，算出積分溶出量 W，作成表示積分溶

出量 W 與溶出溫度 T 的關係之 W - T 曲線。藉由將 W - T 曲線上的積分溶出量 W 以溶出溫度 T 微分，算出 dW/dT ，作成表示 dW/dT 與溶出溫度 T 的關係之 dW/dT - T 曲線(縱軸： dW/dT ，橫軸：溶出溫度)。求取得到的 dW/dT - T 曲線中之最大波峰的波峰頂部溫度、以及波峰頂部溫度中之 dW/dT 的最大值(波峰高度)。波峰頂部溫度，係 dW/dT 表示最大值時的溶出溫度。第 2 圖，係表示共聚物橡膠-A 的 dW/dT - T 曲線之圖表。

(ii) 40°C 的積分溶出量相對於全溶出量之比率

根據所測定之 -15°C 至 160°C 的範圍中之溶出量，作成表示溶出量與溶出溫度的關係之溶出溫度-溶出量曲線(縱軸：溶出量，橫軸：溶出溫度)。算出當將全溶出量設成 100% 時，從 -15°C 到 40°C 為止的積分溶出量相對於全溶出量之比率。藉由將得到的比率自 100% 減去，求得在比 40°C 高溫區域的溶出量之比率。全溶出量是指，在溶出溫度-溶出量曲線中之自 -15°C 到 160°C 為止的積分值之意思。

(iii) $T(80)$ - $T(20)$

求取當將全溶出量設成 100% 時，積分溶出量相對於全溶出量的比率變成 80% 的溫度($T(80)$ °C)、與積分溶出量相對於全溶出量的比率變成 20% 的溫度($T(20)$ °C)，並求得其溫度差($T(80)$ - $T(20)$)。

【0094】(8)耐熱性

將橡膠組成物，藉由 100 噸壓機(商品名：PSF-B010，關西 ROLL 股份有限公司製)，於設定溫度 170°C 中壓縮成

型 20 分鐘，同時進行成型與加硫，製作厚度 2mm 的成型體。耐熱性是根據 JIS K 6257 的基準，用以下程序之正常烘箱法而評估。

(a)由製作的成型體，製作在 JIS K6251 中記載的啞鈴狀 3 號型試驗片。

(b)將製作的試驗片在 180°C 中熱處理 360 小時。

(c)將熱處理前的試驗片以及熱處理後的試驗片之斷裂伸度，藉由上島製作所公司製 QUICK READER P-57(商品名)，在環境溫度 23°C 以及拉伸速度 500 mm/min.的條件下測定，依據下述式，算出由熱處理所致之斷裂伸度的變化率。

$$\text{斷裂伸度的變化率(\%)} = \frac{\text{熱處理後的試驗片之斷裂伸度(\%)}}{\text{熱處理前的試驗片之斷裂伸度(\%)}} \times 100 - 100$$

此變化率愈接近 0，則耐熱性愈良好。

【0095】

[實施例 1]

(共聚物橡膠的製造)

在具備攪拌機之不銹鋼製的第 1 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 637.6g/(hr·L)、乙烯以 20.5g/(hr·L)、丙烯以 174.9g/(hr·L)的速度供給。將 VOCl_3 以 25.9mg/(hr·L)、乙醇以 12.4mg/(hr·L)的速度，一面將此等以線攪拌機混合以及攪拌，一面供給到該聚合槽中。將乙基鋁倍半氯化物(ethyl aluminium

sesquichloride ; EASC)以 155.3 mg/(hr · L)、氫氣以 0.018 NL/(hr · L)的速度供給到該聚合槽中。聚合槽的溫度是維持在 38°C 中。在該聚合槽，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，生成 26g/(hr · L)的乙烯-丙烯共聚物橡膠(以下，也稱為「共聚物橡膠-A」)。

【0096】將共聚物橡膠-A 中的乙烯單元之含量與丙烯單元之含量的合計設成 100 質量%時的乙烯單元之含量為 44 質量%，丙烯單元之含量為 56 質量%。共聚物橡膠的單體反應性比之積是 0.34。

【0097】(橡膠組成物的調製)

將共聚物橡膠-A 100 質量份、作為成分(B)的 4,4'-雙(α , α -二甲基苄基)二苯基胺(大內新興化學工業公司製，商品名「NOCRAC CD」)2 質量份、作為成分(C)的 2-巰基苯並咪唑(川口化學工業公司製，商品名「Antage MB」)8 質量份、作為其他添加劑的以下添加劑，使用經調整成開始溫度在 70°C 之 1700mL 的班布里混合機(Banbury mixer)(神戶製鋼公司製)，以轉子旋轉數 60 rpm 混練 5 分鐘。

(其他添加劑)

• 碳黑(Asahi Carbon 公司製，商品名「旭 # 50G」)：40 質量份

• 氧化鋅(正同化學工業公司製，商品名「氧化鋅 2 種」)：5 質量份

• 硬脂酸(新日本理化公司製，商品名「硬脂酸 50S」)：

1 質量份

【0098】之後，使用 8 吋的開放滾筒(open roll)(關西 ROLL 公司製)，添加作為加硫劑之二異丙苯基過氧化物(日油公司製「PERCUMYL D-40」)6.75 質量份、作為加硫助劑的乙二醇二甲基丙烯酸酯(三菱 RAYON 公司製

「ACRYESTER ED」)2 質量份並混練，可得橡膠組成物。

【0099】(成型體的製造)

將得到的橡膠組成物，使用 100 噸壓機(商品名：PSF-B010，關西 ROLL 股份公司製)，在設定溫度 170°C 中壓縮成型 20 分鐘，同時進行成型與加硫，製作成型體作為依 JIS K6262-1997 規定之小型試驗片。該試驗片的評估結果，係與橡膠組成物的調配比率共同在下述表 2 中表示。

將得到的橡膠組成物之成型體的耐熱性以上述的方法評估時，由熱處理所致之成型體的斷裂伸度之變化率係 -31%。

【0100】

[實施例 2]

在橡膠組成物的調製中，使用共聚物橡膠-A 100 質量份、作為成分(B)的 4,4'-雙(α , α -二甲基苄基)二苯基胺(大內新興化學工業股份有限公司製，商品名「NOCRAC CD」)2 質量份、作為成分(C)的 2-巰基苯並咪唑(川口化學工業股份有限公司製，商品名「Antage MB」)8 質量份、作為其他添加劑之碳黑(Asahi Carbon 股份有限公司製，商品名「旭 # 50G」)95 質量份、操作油(出光興產公司製，

商品名「Diana Process Oil PW-380」)40 質量份、氧化鋅(正同化學工業股份有限公司製，商品名「氧化鋅 2 種」)5 質量份、硬脂酸(新日本理化股份有限公司製，商品名「硬脂酸 50S」)1 質量份。除此之外與實施例 1 同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

將得到的橡膠組成物之成型體的耐熱性以上述的方法評估時，由熱處理所致之成型體的斷裂伸度之變化率係 -32%。

【0101】

[實施例 3]

(共聚物橡膠的製造)

在具備攪拌機的不銹鋼製第 1 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 $625.0\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙烯以 $18.7\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、丙烯以 $189.4\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給。將 VOCl_3 以 $36.8\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙醇以 $17.7\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度，一面將此等以線攪拌機混合以及攪拌，一面供給到該聚合槽中。將乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 $221.0 \text{ mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。維持聚合槽的溫度在 38°C 。於該聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，生成 $28\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的乙烯-丙烯共聚物橡膠(以下，也稱為「共聚物橡膠-B」)。

【0102】將得到的共聚物橡膠-B 中的乙烯單元之含量與丙烯單元之含量的合計設成 100 質量%時的乙烯單元之含量係 36 質量%，丙烯單元之含量係 64 質量%。共聚物

橡膠-B 的單體反應性比之積是 0.34。

【0103】(橡膠組成物的調製以及成型體的製造)

除了使用共聚物橡膠-B 取代共聚物橡膠-A 之外，其餘與實施例 1 之(橡膠組成物的調製)以及(成型體的製造)同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

將得到的橡膠組成物的成型體之耐熱性以上述的方法評估時，由熱處理所致的成型體之斷裂伸度之變化率係 -24%。

【0104】

[實施例 4]

(共聚物橡膠的製造)

在具備攪拌機之不銹鋼製的第 1 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 $418.9\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙烯以 $30.5\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、丙烯以 $275.6\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給，將 VOCl_3 以 $41.1\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙醇以 $19.7\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度，用線攪拌機混合以及攪拌後，供給到該聚合槽中。將乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 $234.5\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、氫氣以 $0.006\text{NL}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。進一步將 5-亞乙基-2-降冰片烯以 $3.1\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。聚合槽的溫度是維持在 40°C 。於該聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，生成 $35\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的乙烯-丙烯-5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物橡膠(以下，也稱為「共聚物橡膠-C」)。

【0105】將得到的共聚物橡膠-C 中的乙烯單元之含量

與丙烯單元之含量的合計設成 100 質量%時的乙烯單元之含量係 47 質量%，丙烯單元之含量係 53 質量%。共聚物橡膠-C 的單體反應性比之積是 0.36。

【0106】(橡膠組成物的調製以及成型體的製造)

除了使用共聚物橡膠-C 取代共聚物橡膠-A 之外，其餘是與實施例 2 的(橡膠組成物的調製)以及(成型體的製造)同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

【0107】

[實施例 5]

(共聚物橡膠的製造)

在具備攪拌機之不銹鋼製的第 1 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 352.3g/(hr · L)、乙烯以 27.2g/(hr · L)、丙烯以 218.0g/(hr · L)的速度供給。將 VOCl_3 以 31.0mg/(hr · L)、乙醇以 14.9mg/(hr · L)的速度，用線攪拌機混合以及攪拌之後，供給到該聚合槽中。將乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 176.7mg/(hr · L)、氫氣以 0.140NL/(hr · L)的速度供給到該聚合槽中。進一步將 5-亞乙基-2-降冰片烯以 2.8g/(hr · L)的速度供給到該聚合槽中。聚合槽的溫度是維持在 42°C 中。於該聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，生成 31g/(hr · L)的乙烯-丙烯-5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物橡膠(以下，也稱為「共聚物橡膠-L」)。

【0108】將得到的共聚物橡膠-L 中的乙烯單元之含量與丙烯單元之含量的合計設成 100 質量%時的乙烯單元之

含量係 48 質量%，丙烯單元之含量係 52 質量%。共聚物橡膠-L 的單體反應性比之積是 0.34。

【0109】 (橡膠組成物的調製以及加硫成型體的製造)

除了使用共聚物橡膠-L 取代共聚物橡膠-A 之外，其餘是與實施例 2 的(橡膠組成物的調製)以及(成型體的製造)同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

【0110】

[實施例 6]

(共聚物橡膠的製造)

在具備攪拌機之不銹鋼製的第 1 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 $882.3\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙烯以 $19.5\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、丙烯以 $93.8\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給。將 VOCl_3 以 $54.8\text{ mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙醇以 $26.3\text{ mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度，用線攪拌機混合以及攪拌之後，供給到該聚合槽中。將乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 $312.2\text{ mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、氫氣以 $0.030\text{ NL}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。進一步將 5-亞乙基-2-降冰片烯以 $4.6\text{ g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。聚合槽的溫度是維持在 42°C 。於該聚合槽中，相對於每單位時間以每單位聚合槽容積，生成 $31\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的乙烯-丙烯-5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物橡膠(以下，也稱為「共聚物橡膠-M」)。

【0111】 將得到的共聚物橡膠-M 中的乙烯單元之含量與丙烯單元之含量的合計設成 100 質量%時的乙烯單元之含量係 48 質量%，丙烯單元之含量係 52 質量%。共聚物

橡膠-M 的單體反應性比之積是 0.36。

【0112】(橡膠組成物的調製以及加硫成型體的製造)

除了使用共聚物橡膠-M 取代共聚物橡膠-A 之外，其餘是與實施例 2 的(橡膠組成物的調製)以及(成型體的製造)同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

【0113】

[比較例 1]

(共聚物橡膠的製造)

在具備攪拌機之不銹鋼製的第 1 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 $448.3\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙烯以 $12.9\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、丙烯以 $64.6\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給。將 VOCl_3 以 $26.3\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 $68.5\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、氫氣以 $0.020\text{NL}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。將該聚合槽的溫度維持在 41°C 。

【0114】在與第 1 聚合槽同容積的具備攪拌機之不銹鋼製第 2 聚合槽中，供給從第 1 聚合槽取出的聚合溶液。在第 2 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 $132.6\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙烯以 $7.4\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、丙烯以 $53.0\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給。將 VOCl_3 以 $16.6\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 $33.3\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到第 2 聚合槽中。將第 2 聚合槽的溫度維持在 45°C 。於第 2 聚合槽，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，生成 $34\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的乙烯-丙烯共聚物橡膠(以下，也稱為「共聚物橡膠-D」)。

【0115】分析從第 2 聚合槽取出的聚合溶液之結果，將得到的共聚物橡膠-D 中的乙烯單元之含量與丙烯單元之含量的合計設成 100 質量%時的乙烯單元之含量係 48 質量%，丙烯單元之含量係 52 質量%。共聚物橡膠-D 的單體反應性比之積是 0.74。

【0116】(橡膠組成物的調製以及成型體的製造)

除了使用共聚物橡膠-D 取代共聚物橡膠-A 之外，其餘是與實施例 1 的(橡膠組成物的調製)以及(成型體的製造)同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

【0117】

[比較例 2]

除了使用共聚物橡膠-D 取代共聚物橡膠-A 之外，其餘是與實施例 2 的(橡膠組成物的調製)以及(成型體的製造)同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

【0118】

[比較例 3]

(共聚物橡膠的製造)

在具備攪拌機之不銹鋼製的第 1 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 $491.0\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙烯以 $18.5\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、丙烯以 $45.4\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給。將 VOCl_3 以 $15.5\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 $93.1\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、氫氣以 $0.03\text{NL}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。進一步，將 5-亞乙基-2-降冰片烯以 $0.3\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。

將該聚合槽的溫度維持在 45°C。

【0119】在與第 1 聚合槽同容積的具備攪拌機之不銹鋼製的第 2 聚合槽中，供給由第 1 聚合槽取出的聚合溶液。在第 2 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 131.8g/(hr·L)、乙烯以 10.9g/(hr·L)、丙烯以 38.2g/(hr·L)的速度供給。將 VOCl_3 以 15.8 mg/(hr·L)、乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 47.3 mg/(hr·L)的速度供給到第 2 聚合槽中。進一步將 5-亞乙基-2-降冰片烯以 4.0g/(hr·L)的速度供給到第 2 聚合槽中。將第 2 聚合槽的溫度維持在 56°C。於第 2 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，生成 43g/(hr·L)的乙烯-丙烯-5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物橡膠(以下，也稱為「共聚物橡膠-E」)。

【0120】分析由第 2 聚合槽取出的聚合溶液之結果，將得到的共聚物橡膠-E中之乙烯單元的含量與丙烯單元的含量之合計設成 100 質量%時的乙烯單元之含量係 68 質量%，丙烯單元之含量係 32 質量%。共聚物橡膠-E的單體反應性比之積是 0.50。

【0121】(橡膠組成物的調製以及成型體的製造)

除了使用共聚物橡膠-E取代共聚物橡膠-A之外，其餘是與實施例 1 的(橡膠組成物的調製)以及(成型體的製造)同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

【0122】

[比較例 4]

(共聚物橡膠的製造)

在具備攪拌機之不銹鋼製的第 1 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 $425.5\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙烯以 $19.8\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、丙烯以 $49.3\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給。將 VOCl_3 以 $30.0\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 $150.2\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、氫氣以 $0.029\text{NL}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。進一步，將 5-亞乙基-2-降冰片烯以 $1.2\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。將該聚合槽的溫度維持在 54°C 。

【0123】在與第 1 聚合槽同容積的具備攪拌機之不銹鋼製的第 2 聚合槽中，供給由第 1 聚合槽取出的聚合溶液。在第 2 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 $124.9\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙烯以 $12.3\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、丙烯以 $42.9\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給。將 VOCl_3 以 $20.2\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 $40.4\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到第 2 聚合槽中。進一步，將 5-亞乙基-2-降冰片烯以 $0.3\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到第 2 聚合槽中。第 2 聚合槽的溫度維持在 59°C 。於第 2 聚合槽，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，生成 $47\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的乙烯-丙烯-5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物橡膠(以下，也稱為「共聚物橡膠-F」)。

【0124】分析由第 2 聚合槽取出的聚合溶液之結果，將得到的共聚物橡膠-F中之乙烯單元的含量與丙烯單元的含量之合計設成 100 質量%時的乙烯單元之含量係 69 質量%，丙烯單元之含量係 31 質量%。共聚物橡膠-F 的單體反應性比之積是 0.40。

【0125】(橡膠組成物的調製以及成型體的製造)

除了使用共聚物橡膠-F 取代共聚物橡膠-A 之外，其餘是與實施例 2 的(橡膠組成物的調製)以及(成型體的製造)同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

【0126】

[比較例 5]

(共聚物橡膠的製造)

在具備攪拌機之不銹鋼製的第 1 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 $332.1\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙烯以 $18.3\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、丙烯以 $71.2\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給。將 VOCl_3 以 $41.2\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 $247.5\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、氫氣以 $0.028\text{NL}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。進一步，將 5-亞乙基-2-降冰片烯以 $1.7\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。將該聚合槽的溫度維持在 41°C 。

【0127】 在與第 1 聚合槽同容積的具備攪拌機之不銹鋼製的第 2 聚合槽中，供給由第 1 聚合槽取出的聚合溶液。在第 2 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 $110.7\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙烯以 $10.5\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、丙烯以 $57.9\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給。將 VOCl_3 以 $27.8\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 $83.5\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到第 2 聚合槽中。進一步將 5-亞乙基-2-降冰片烯以 $0.5\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到第 2 聚合槽中。將第 2 聚合槽的溫度維持在 46°C 。於第 2 聚合槽中，相對於每單位時間以及

每單位聚合槽容積，生成 $49\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的乙烯-丙烯-5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物橡膠(以下，也稱為「共聚物橡膠-G」)。

【0128】分析由第 2 聚合槽取出的聚合溶液的結果，將得到的共聚物橡膠-G 中之乙烯單元的含量與丙烯單元的含量之合計設成 100 質量%時的乙烯單元之含量係 52 質量%，丙烯單元之含量係 48 質量%。共聚物橡膠-G 的單體反應性比之積是 0.53。

【0129】(橡膠組成物的調製以及成型體的製造)

除了使用共聚物橡膠-G 取代共聚物橡膠-A 之外，其餘是與實施例 2 的(橡膠組成物的調製)以及(成型體的製造)同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

將得到的橡膠組成物之成型體的耐熱性以上述的方法評估時，由熱處理所致之斷裂伸度之變化率係 -96%。

【0130】

[比較例 6]

(共聚物橡膠的製造)

在具備攪拌機之不銹鋼製的第 1 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 $458.6\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙烯以 $14.1\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、丙烯以 $56.0\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給。將 VOCl_3 以 $31.9\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、乙基鋁倍半氯化物(EASC)以 $127.6\text{mg}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 、氫氣以 $0.030\text{NL}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。進一步將 5-亞乙基-2-降冰片烯以 $3.2\text{g}/(\text{hr} \cdot \text{L})$ 的速度供給到該聚合槽中。將該聚合槽的溫度

維持在 41°C。

【0131】在與第 1 聚合槽同容積的具備攪拌機之不銹鋼製的第 2 聚合槽中，供給由第 1 聚合槽取出之聚合溶液。在第 2 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，將己烷以 123.7 g/(hr·L)、乙烯以 8.3g/(hr·L)、丙烯以 47.3g/(hr·L)的速度供給。將 VOCl_3 以 31.0mg/(hr·L)、乙基鋁倍半氯化物(EASC) 以 62.0 mg/(hr·L)的速度供給到第 2 聚合槽中。進一步將 5-亞乙基-2-降冰片烯以 1.0 g/(hr·L)的速度供給到第 2 聚合槽中。將第 2 聚合槽的溫度維持在 49°C。於第 2 聚合槽中，相對於每單位時間以及每單位聚合槽容積，生成 43g/(hr·L)的乙烯-丙烯-5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物橡膠(以下，也稱為「共聚物橡膠-H」)。

【0132】分析由第 2 聚合槽取出之聚合溶液的結果，將得到的共聚物橡膠-H 中之乙烯單元的含量與丙烯單元的含量之合計設成 100 質量%時之乙烯單元的含量係 55 質量%，丙烯單元的含量係 45 質量%。共聚物橡膠-H 的單體反應性比之積是 0.56。

【0133】(橡膠組成物的調製以及成型體的製造)

除了使用共聚物橡膠-H 取代共聚物橡膠-A 之外，其餘是與實施例 2 的(橡膠組成物的調製)以及(成型體的製造)同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

【0134】

[比較例 7]

準備三井化學公司製，商品名「三井 EPT 9090M」的

共聚物橡膠作為共聚物橡膠-I。在(橡膠組成物的調製)中，除了使用共聚物橡膠-I 100 質量份、作為成分(C)的 2-巰基苯並咪唑(川口化學工業股份有限公司製，商品名「Antage MB」)1 質量份、碳黑(Asahi Carbon 股份有限公司製，商品名「旭 # 50G」)100 質量份、操作油(出光興產股份有限公司製，商品名「Diana Process Oil PW-380」)60 質量份、2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉聚合物(川口化學工業股份有限公司製，商品名「Antage RD」)0.5 質量份、氧化鋅(正同化學工業股份有限公司製，商品名「氧化鋅 2 種」)5 質量份、硬脂酸(新日本理化股份有限公司製，商品名「硬脂酸 50S」)1 質量份之外，其餘是與實施例 1 同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

【0135】

[比較例 8]

準備三井化學股份有限公司製，商品名「三井 EPT 8030M」的共聚物橡膠作為共聚物橡膠-J。除了使用共聚物橡膠-J 取代共聚物橡膠-I 之外，其餘是與比較例 7 同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

【0136】

[比較例 9]

準備 ExxonMobil 公司製，商品名「Vistalon 8600」的共聚物橡膠作為共聚物橡膠-K。除了使用共聚物橡膠-K 取代共聚物橡膠-I 之外，其餘是與比較例 7 同樣地操作，製作成型體的小型試驗片。

【0137】將在實施例以及比較例所使用的共聚物橡膠之詳細內容，在下述表 1 中表示。將實施例以及比較例的橡膠組成物的調配比率(單位：質量份)、以及由該橡膠組成物所形成的成型體之耐寒性的評估結果，在下述表 2 以及表 3 中表示。

【0138】

[表 1]

	項目	丙烯單元之含量 (質量%)	單體反應性 比之積	碘價 (g/100g)	極限黏度 (dl/g)	Mw/Mn	波峰頂部 溫度(°C)	波峰高度 (dW/dT)	比40°C高溫區域 的溶出量之比率 (質量%)	T(00)-T(20) (°C)
成分(A)	共聚物橡膠-A	56	0.34	0	2.18	2.1	21.5	5.3	6.7	13.5
	共聚物橡膠-B	64	0.34	0	2.08	2.1	5.0	4.9	4.1	14.5
	共聚物橡膠-C	53	0.36	9	2.28	2.2	25.0	5.1	7.1	13.5
	共聚物橡膠-L	52	0.34	8	1.51	2.0	29.0	4.9	7.8	14.5
	共聚物橡膠-M	52	0.36	19	1.51	2.3	25.0	4.6	5.1	15.5
代替成分 (A)之成分	共聚物橡膠-D	52	0.74	0	1.89	2.4	25.5	3.2	22.5	36.0
	共聚物橡膠-E	32	0.50	4	2.20	2.2	71.5	5.1	87.1	16.5
	共聚物橡膠-F	31	0.40	10	1.83	2.4	71.5	5.1	87.7	16.5
	共聚物橡膠-G	48	0.53	9	2.26	3.0	39.0	4.4	53.1	23.0
	共聚物橡膠-H	45	0.56	19	1.78	3.3	41.0	4.3	56	17.5
	共聚物橡膠-I	58	1.24	23	1.76	3.1	29.0	4.4	8.9	16.5
	共聚物橡膠-J	53	1.41	20	1.37	3.8	41.0	3.8	45.6	18.5
	共聚物橡膠-K	47	0.35	20	2.08	3.5	31.5	1.8	54.5	38.5

【 0139 】

[表2]

項目	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
共聚物橡膠 - A	100	100	-	-	-	-
共聚物橡膠 - B	-	-	100	-	-	-
共聚物橡膠 - C	-	-	-	100	-	-
共聚物橡膠 - L	-	-	-	-	100	-
共聚物橡膠 - M	-	-	-	-	-	100
成分(A)						
NOCRAC CD	2	2	2	2	2	2
Antage MB	8	8	8	8	8	8
碳黑	40	95	40	95	95	95
操作用油	-	40	-	40	40	40
氧化鋅	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1	1	1
PERCUMYL D-40	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75
ACRYESTER ED	2	2	2	2	2	2
耐寒性 (-30°C壓縮永久變形(%))	45	53	53	54	54	51
評估						
橡膠組成物的調配比率						

【0140】

[表 3]

項目		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	
橡膠組成物的調配比率	代替成分(A) 之成分	共聚物橡膠-D	100	100	—	—	—	—	—	—	
		共聚物橡膠-E	—	—	100	—	—	—	—	—	
		共聚物橡膠-F	—	—	—	100	—	—	—	—	
		共聚物橡膠-G	—	—	—	—	100	—	—	—	
		共聚物橡膠-H	—	—	—	—	—	100	—	—	
		共聚物橡膠-I	—	—	—	—	—	—	100	—	
		共聚物橡膠-J	—	—	—	—	—	—	—	100	
	共聚物橡膠-K	—	—	—	—	—	—	—	—	100	
	成分(B)	NOCRAC CD	2	2	2	2	2	2	—	—	
	成分(C)	Antage MB	8	8	8	8	8	8	1	1	
	其他的 添加劑	碳黑	40	95	40	95	95	95	100	100	100
		操作油	—	40	—	40	40	40	60	60	60
		Antage RD	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5
氯化鋅		5	5	5	5	5	5	5	5	5	
硬脂酸		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
PERCUMYL D-40		6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	
ACRYESTER ED	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
評估	耐寒性 (-30°C壓縮永久變形(%))	69	75	100	97	97	70	64	77	98	

【0141】由表 2 以及表 3 的結果，可以確認到由含有滿足要件(a)以及(b)的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之橡膠組成物所形成之實施例的成型體，與由含有未滿足要件(a)以及/或是(b)的乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠之橡膠組成物所形成之比較例的成型體相比，耐寒性優良。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠，其係含有乙烯單元與碳原子數 3 以上 20 以下的 α -烯烴單元，且滿足下述要件(a)以及(b)，

要件(a)：將乙烯單元的含量與 α -烯烴單元的含量之合計當作 100 質量%時的 α -烯烴單元的含量是 50 質量%以上 70 質量%以下；

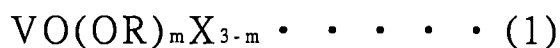
要件(b)：屬於乙烯的反應性比與 α -烯烴的反應性比之積的單體反應性比之積是 0.70 以下，前述單體反應性比之積是由 ^{13}C -NMR 光譜求得的值。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠，其中，藉由溫度梯度相互作用層析法，在使溶出溫度從 -15°C 階段性地昇溫到 160°C 的同時於各溶出溫度測定乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的溶出量時，從 -15°C 到 40°C 為止的積分溶出量相對於全溶出量之比率是 80 % 以上 100% 以下。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠，其係進一步含有非共軛多烯單元。
4. 一種橡膠組成物，係含有申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之橡膠組成物，其係進一步含有胺系抗老化劑以及/或是硫系抗老化劑。
6. 一種乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的製造方法，其中，該乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠係含有乙烯單元以及 α -烯

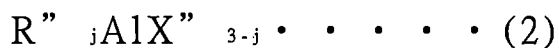
烴單元，且滿足下述要件(a)，

要件(a)：將乙烯單元的含量與 α -烯烴單元的含量之合計當作 100 質量% 時的 α -烯烴單元之含量是 50 質量% 以上 70 質量% 以下；

並且，該乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的製造方法，係具備下述步驟：在使下述式(1)所示的鈮化合物與下述式(2)所示的有機鋁化合物接觸而得到的觸媒存在下，使含有乙烯以及 α -烯烴之單體混合物共聚合的步驟，



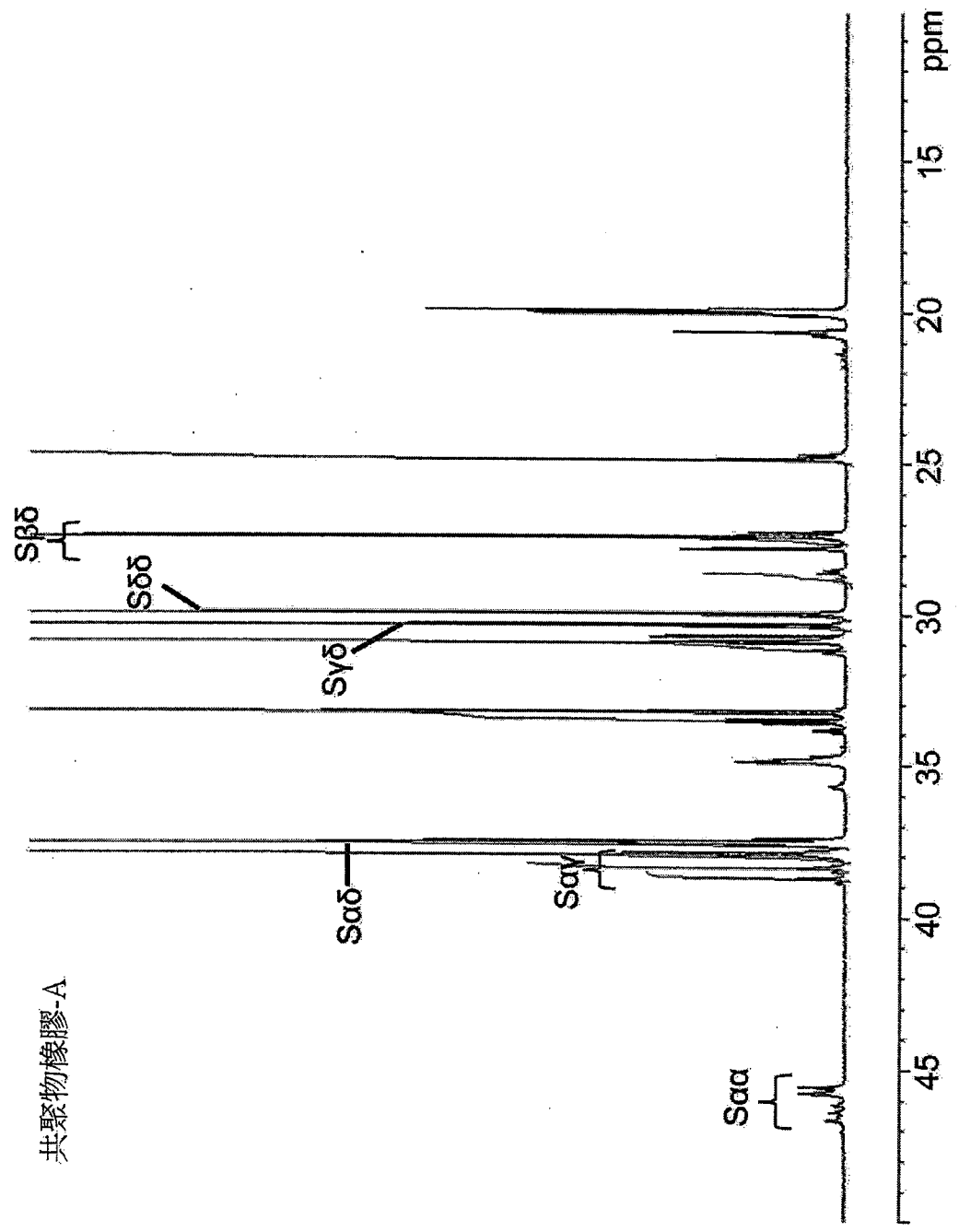
式中，R 是表示碳原子數為 1 以上 8 以下的直鏈狀烴基，X 是表示鹵原子，m 是滿足 $0 < m \leq 3$ 之數；



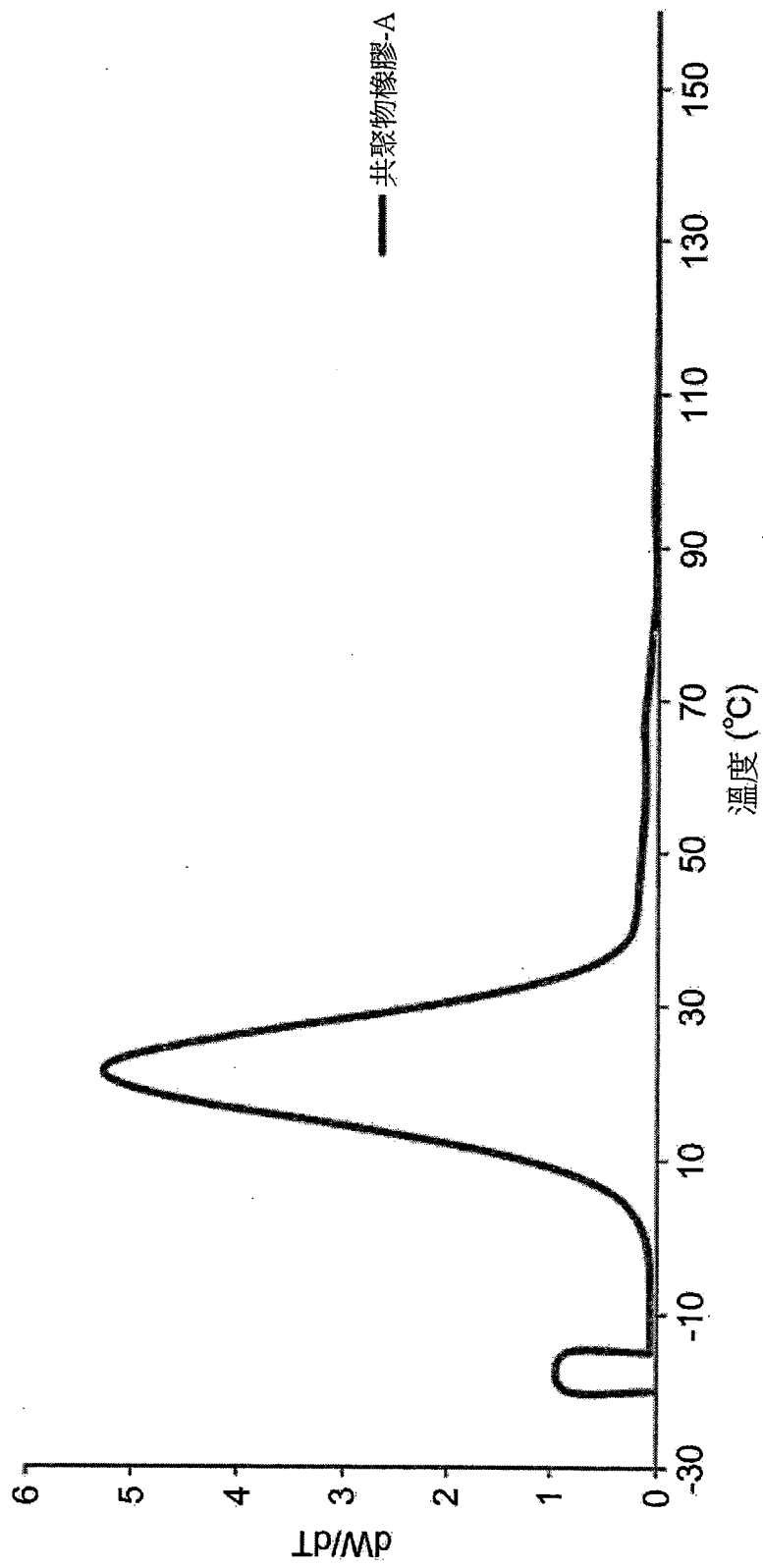
式中，R'' 是表示烴基，X'' 是表示鹵原子，j 是滿足 $0 < j \leq 3$ 之數。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之製造方法，其中，藉由溫度梯度相互作用層析法，在使溶出溫度從 -15°C 階段性地昇溫到 160°C 的同時於各溶出溫度測定該乙烯- α -烯烴系共聚物橡膠的溶出量時，從 -15°C 到 40°C 為止的積分溶出量相對於全溶出量之比率是 80% 以上 100% 以下。

圖式



第1圖



第2圖