



(10) 申请公布号 CN 118891295 A

(43) 申请公布日 2024.11.01

(21) 申请号 202380028021.1

(22) 申请日 2023.03.24

(30) 优先权数据

2022-048312 2022.03.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011699 2023.03.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/182473 JA 2023.09.28

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 市野光太郎 有野恭巨

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 钟海胜 胡玉美

(51) Int.Cl.

C08F 210/18 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

乙烯/ α -烯烃/5-乙炔基-2-降冰片烯共聚物、包含该共聚物的组合物和交联体

(57) 摘要

本发明的目的在于获得一种能够适用于LIM成形或其他广泛的成形方法、且适于获得机械强度优异的成形体的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯共聚物。本发明涉及一种乙烯/ α -烯烃/5-乙炔基-2-降冰片烯共聚物,其特征在于满足下述要件(i)~(vi)。(i)重均分子量为1,000~50,000的范围。(ii)通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的分子量分布(M_w/M_n , M_w :重均分子量, M_n :数均分子量)为2.7以下。(iii) ^{13}C -NMR光谱的强度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 为0.0~0.1。(iv)源自5-乙炔基-2-降冰片烯的结构单元的含量为0.1~20.0质量%的范围。(v)源自5-乙炔基-2-降冰片烯的结构单元包含endo体结构和exo体结构、且endo体结构/exo体结构之比为2.5以下。(vi)在135°C十氢化萘中测定的特性粘度(η)为0.01~0.8dl/g的范围。

1. 一种乙烯/ α -烯烃/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物,其特征在於,满足下述要件(i) ~ (vi);

(i) 重均分子量为1,000 ~ 50,000的范围,

(ii) 通过凝胶渗透色谱即GPC测定的分子量分布即 M_w/M_n 为2.7以下,其中 M_w 为重均分子量, M_n 为数均分子量,

(iii) ^{13}C -NMR光谱的强度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 为0.0 ~ 0.1,

(iv) 源自5-乙烯基-2-降冰片烯的结构单元的含量为0.1 ~ 20.0质量%的范围, (v) 源自5-乙烯基-2-降冰片烯的结构单元包含endo体结构和exo体结构、且endo体结构/exo体结构之比为2.5以下,

(vi) 在135°C十氢化萘中测定的特性粘度(η)为0.01 ~ 0.8dl/g的范围。

2. 根据权利要求1所述的共聚物,下述式(i)所表示的B值为1.10以上,

$$B\text{值} = ([\text{EX}] + 2[\text{Y}]) / (2 \times [\text{E}] \times ([\text{X}] + [\text{Y}])) \cdot \cdot (i)$$

这里, [E]、[X]和[Y]分别表示乙烯、 α -烯烃和5-乙烯基-2-降冰片烯的摩尔分率, [EX]表示乙烯- α -烯烃二单元组链分率。

3. 一种共聚物组合物,其含有权利要求1所述的乙烯/ α -烯烃/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物而成。

4. 一种交联体,将权利要求1 ~ 3中任一项所述的共聚物组合物交联而得。

5. 一种乙烯/ α -烯烃/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物的制造方法,其特征在於,包含在烯烃聚合催化剂的存在下将乙烯、 α -烯烃和5-乙烯基-2-降冰片烯进行共聚的工序,所述烯烃聚合催化剂包含:

(a) 下述通式[I]所表示的交联金属茂化合物;以及

(b) 选自由有机金属化合物(b-1)、有机铝氧化合物(b-2)和与上述交联金属茂化合物(a)反应而形成离子对的化合物(b-3)组成的组中的至少一种化合物(b),

所述乙烯/ α -烯烃/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物满足下述要件(i) ~ (vi):

(i) 重均分子量为1,000 ~ 50,000的范围,

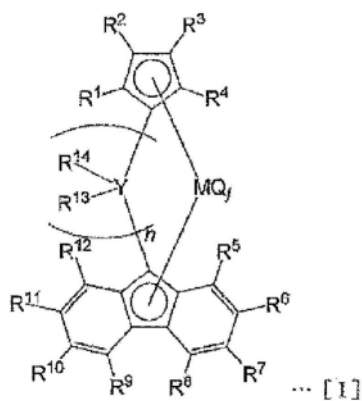
(ii) 通过凝胶渗透色谱即GPC测定的分子量分布即 M_w/M_n 为2.7以下,其中 M_w 为重均分子量, M_n 为数均分子量,

(iii) ^{13}C -NMR光谱的强度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 为0.0 ~ 0.1,

(iv) 源自5-乙烯基-2-降冰片烯的结构单元的含量为0.1 ~ 20.0质量%的范围, (v) 源自5-乙烯基-2-降冰片烯的结构单元包含endo体结构和exo体结构、且endo体结构/exo体结构之比为2.5以下,

(vi) 在135°C十氢化萘中测定的特性粘度(η)为0.01 ~ 0.8dl/g的范围,

[化1]



式[I]中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 为选自由氢原子、碳原子数1~20的烃基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤原子和含卤素基团组成的组中的原子或取代基,分别可以相同也可以不同,

R^{13} 和 R^{14} 中的任一者为芳基或取代芳基,另一者为选自由氢原子、碳原子数1~20的烃基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤原子和含卤素基团组成的组中的原子或取代基,

R^1 至 R^{14} 中相邻的取代基可以互相结合而形成环,

Y选自第14族原子,M为钛原子、锆原子或铪原子,

Q从卤原子、碳原子数1~20的烃基、阴离子配位体和能够以孤电子对配位的中性配位体中以相同或不同的组合来选择, n 为1~4的整数, j 为1~4的整数。

6. 根据权利要求5所述的乙烯/ α -烯烃/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物的制造方法, R^{13} 和 R^{14} 中的另一者为碳原子数1~20的烷基。

乙烯/ α -烯烃/5-乙炔基-2-降冰片烯共聚物、包含该共聚物的组合物和交联体

技术领域

[0001] 本发明涉及乙烯/ α -烯烃/5-乙炔基-2-降冰片烯共聚物、包含该共聚物的组合物和交联体。

背景技术

[0002] 近年来,LIM(Liquid Injection Molding,液体注射成型)、即液态橡胶的注射成形正在广泛普及。特别是最近,由于能够进行短时间自动成形、与塑料的复合成形(嵌入成形)这样的优点而成为备受关注的成形加工法。作为LIM成形的特征,可列举:(1)能够实现材料输送、计量、混合、注射等工序的连续自动化、所用动力的降低;(2)通过高速固化可实现成形周期的缩短化;(3)没有反应副产物;(4)没有异物的混入;(5)由于材料的流动性低压成形、固化温度范围宽,因此除了嵌入成形以外还能够进行复合成型;等。

[0003] 作为能够进行LIM成形的组合物,例如提出了几种包含乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯共聚物的组合物(专利文献1~3)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第43433870号公报

[0007] 专利文献2:日本专利第3908001号公报

[0008] 专利文献3:日本专利第3901599号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 然而,以往提出的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯共聚物虽然流动性优异,能够适用于LIM成形或其他广泛的成形方法,但机械强度不能满足固化材料的机械强度。

[0011] 本发明的目的在于获得一种能够适用于LIM成形或其他广泛的成形方法、且适于获得机械强度优异的成形体的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯共聚物。

[0012] 用于解决课题的方法

[0013] 本申请发明人等进行了深入研究,结果发现:具有特定结构的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯共聚物能够适用于LIM成形或其他广泛的成形方法,且可获得机械强度优异的成形体,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明涉及下述[1]~[6]。

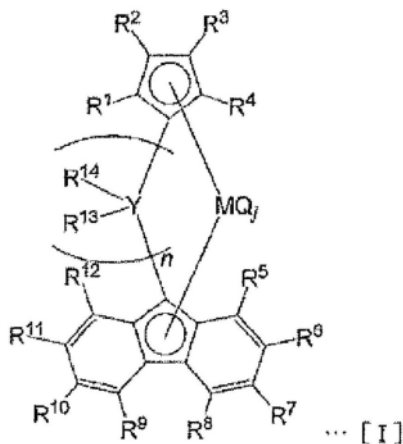
[0015] [1]一种乙烯/ α -烯烃/5-乙炔基-2-降冰片烯共聚物,其特征在于,满足下述要件(i)~(vi);

[0016] (i)重均分子量为1,000~50,000的范围。

[0017] (ii)通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的分子量分布(M_w/M_n , M_w :重均分子量, M_n :数均分子量)为2.7以下。

- [0018] (iii) ^{13}C -NMR光谱的强度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 为0.0~0.1。
- [0019] (iv) 源自5-乙烯基-2-降冰片烯的结构单元的含量为0.1~20.0质量%的范围。
- [0020] (v) 源自5-乙烯基-2-降冰片烯的结构单元包含endo体结构和exo体结构、且endo体结构/exo体结构之比为2.5以下。
- [0021] (vi) 在135℃十氢化萘中测定的特性粘度(η)为0.01~0.8dl/g的范围。
- [0022] [2]根据项[1]所述的共聚物,下述式(i)所表示的B值为1.10以上。
- [0023] $B\text{值} = ([\text{EX}] + 2[\text{Y}]) / (2 \times [\text{E}] \times ([\text{X}] + [\text{Y}])) \cdot \cdot \cdot$ (i)
- [0024] (这里,[E]、[X]和[Y]分别表示乙烯、 α -烯烃和5-乙烯基-2-降冰片烯的摩尔分率,[EX]表示乙烯- α -烯烃二单元组链分率。)
- [0025] [3]一种共聚物组合物,其含有项[1]所述的乙烯/ α -烯烃/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物而成。
- [0026] [4]一种交联体,将项[1]~[3]中任一项所述的共聚物组合物交联而获得。
- [0027] [5]一种乙烯/ α -烯烃/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物的制造方法,其特征在于,包含在烯烃聚合催化剂的存在下将乙烯、 α -烯烃和5-乙烯基-2-降冰片烯进行共聚的工序,所述烯烃聚合催化剂包含:
- [0028] (a) 下述通式[I]所表示的交联金属茂化合物;以及
- [0029] (b) 选自由有机金属化合物(b-1)、有机铝氧化合物(b-2)和与上述交联金属茂化合物(a)反应而形成离子对的化合物(b-3)组成的组中的至少一种化合物(b),
- [0030] 所述乙烯/ α -烯烃/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物满足下述要件(i)~(vi):
- [0031] (i) 重均分子量为1,000~50,000的范围。
- [0032] (ii) 通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的分子量分布(M_w/M_n , M_w :重均分子量, M_n :数均分子量)为2.7以下。
- [0033] (iii) ^{13}C -NMR光谱的强度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 为0.0~0.1。
- [0034] (iv) 源自5-乙烯基-2-降冰片烯的结构单元的含量为0.1~20.0质量%的范围。
- [0035] (v) 源自5-乙烯基-2-降冰片烯的结构单元包含endo体结构和exo体结构、且endo体结构/exo体结构之比为2.5以下。
- [0036] (vi) 在135℃十氢化萘中测定的特性粘度(η)为0.01~0.8dl/g的范围。
- [0037] [化1]

[0038]



[0039] (式[I]中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 为选自由氢原子、碳原子数1~

20的烃基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤原子和含卤素基团组成的组中的原子或取代基,分别可以相同也可以不同,

[0040] R^{13} 和 R^{14} 中的任一者为芳基或取代芳基,另一者为选自由氢原子、碳原子数1~20的烃基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤原子和含卤素基团组成的组中的原子或取代基,

[0041] R^1 至 R^{14} 中相邻的取代基可以互相结合而形成环,

[0042] Y选自第14族原子,M为钛原子、锆原子或铪原子,

[0043] Q从卤原子、碳原子数1~20的烃基、阴离子配位体和能够以孤电子对配位的中性配位体中以相同或不同的组合来选择,n为1~4的整数,j为1~4的整数。)

[0044] [6]根据权利要求5所述的乙烯/ α -烯炔/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物的制造方法, R^{13} 和 R^{14} 中的另一者为碳原子数1~20的烷基。

[0045] 发明效果

[0046] 本发明的乙烯/ α -烯炔/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物由于源自5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)的结构单元的交联效率高,因此即使共聚的VNB少,所获得的成形品也能够实现高强度,交联物性与未交联时的加工性的平衡良好。

具体实施方式

[0047] <乙烯/ α -烯炔/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物>

[0048] 本发明的乙烯/ α -烯炔/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物(以下,有时称为“共聚物”)是满足下述要件(i)~(vi)的共聚物。

[0049] <要件(i)>

[0050] 重均分子量为1,000~50,000,优选为1,500~35,000,更优选为2,000~30,000,最优选为2,300~10,000的范围。

[0051] 如果本发明的共聚物为该范围的分子量,则能够流动性良好地进行低压成形,且所获得的成形品的机械强度高。

[0052] <要件(ii)>

[0053] 通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的分子量分布(M_w/M_n , M_w :重均分子量, M_n :数均分子量)为2.7以下,优选为2.6以下。

[0054] 如果本发明的共聚物具有这样的分子量分布,则所获得的成形品的机械强度高。

[0055] 使用凝胶渗透色谱HLC-8321GPC/HT型(东曹公司制),求出 M_w 、 M_n 、 M_w/M_n (分子量分布)。主要的测定条件如下所述。

[0056] 检测器:示差折射率计

[0057] 色谱柱:TSKgel GMH6-HT×2根+TSKgel GMH6-HTL×1根

[0058] (每一根均为内径7.8mmφ×长度300mm)

[0059] 温度:140℃

[0060] 流动相:邻二氯苯(含有0.025%BHT)

[0061] 注入量:400μL

[0062] 试样浓度:ca 0.15%(w/v)

[0063] 试样过滤:利用孔径1.0μm烧结过滤器进行过滤

[0064] 色谱柱校准:单分散聚苯乙烯(东曹公司制)

[0065] 分子量换算:考虑了EPR换算/粘度的校准法

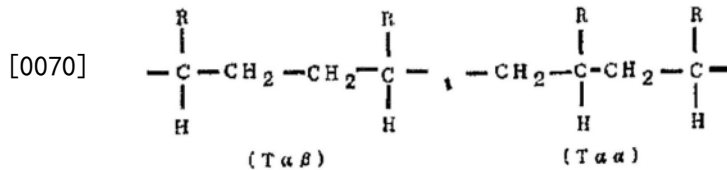
[0066] 测定16点东曹公司制的单分散标准聚苯乙烯(分子量2060万~580),制作三次多项式的通用校准曲线(Universal Calibration Curve)。

[0067] EPR换算参数K:0.000403、 α :0.700

[0068] 〈要件(iii)〉

[0069] ^{13}C -NMR光谱的强度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 为0.0~0.1,优选为0~0.05,进一步优选为0~0.01。这里,如以下所示, $T_{\alpha\beta}$ 表示 ^{13}C -NMR光谱中在 α 位和 β 位具有支链的碳原子的峰强度, $T_{\alpha\alpha}$ 表示在两个 α 位具有支链的碳原子的峰强度。

[化2]



[0071] 如果强度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 为该范围,则由乙烯/ α -烯烃/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物获得的成形品在强度方面优异。

[0072] 〈要件(iv)〉

[0073] 源自5-乙烯基-2-降冰片烯(以下,有时称为“VNB”)的结构单元的含量为0.1~20.0质量%,优选为0.5~15.0质量%,更优选为1.0~10.0质量%的范围。

[0074] 如果源自VNB的结构单元的含量为上述范围,则通过高速固化可实现成形周期的缩短化,所获得的成形品的机械强度高。

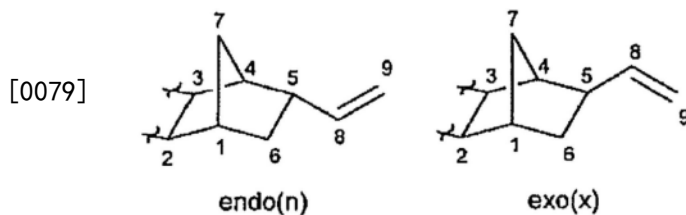
[0075] 〈要件(v)〉

[0076] 源自VNB的结构单元包含endo体结构和exo体结构、且endo体结构/exo体结构之比为2.5以下,优选为2.4以下,进一步优选为2.3以下。

[0077] 如果endo体结构/exo体结构之比为该范围,则由乙烯/ α -烯烃/VNB共聚物获得的成形品的机械强度高。

[0078] endo体表示在 ^{13}C -NMR光谱中的114ppm附近的碳原子的峰强度(9n),exo体表示在 ^{13}C -NMR光谱中的111.5ppm附近的碳原子的峰强度(9x)。

[化3]



[0080] 〈强度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 和endo体结构/exo体结构比的测定〉

[0081] 强度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 、endo体结构/exo体结构比可以如下操作求出。

[0082] 例如使用日本电子(株)制的400MHzNMR测定装置测定共聚物的 ^{13}C -NMR光谱。测定是使用以使试样浓度成为5重量%的方式调制的六氯丁二烯/d6-苯=2/1(体积比)的混合溶液,以67.8MHz、25°C、d6-苯(128ppm)基准进行。按照Lindeman Adams的提案(Analysis Chemistry 43,p1245(1971))、J.C.Randall(Review Macromolecular Chemistry

Physics, C29, 201 (1989)) 对测得的¹³C-NMR光谱进行解析。

[0083] 〈要件(vi)〉

[0084] 在135℃十氢化萘中测定的特性粘度(η)为0.01~0.8dl/g, 优选为0.03~0.6dl/g, 更优选为0.05~0.5dl/g, 最优选为0.05~0.4dl/g的范围。

[0085] 如果特性粘度 $[\eta]$ 处于上述范围, 则能够共聚物的流动性良好地进行低压成形, 且所获得的成形品的机械强度高。

[0086] 本发明的乙烯/ α -烯炔/VNB共聚物除了满足上述要件(i)~(vi)以外, 还优选满足下述要件(v)。

[0087] 〈要件(v)〉

[0088] 下述式(i)所表示的B值为1.10以上, 更优选为1.10~1.40, 最优选为1.14~1.37的范围。

[0089] $B值 = ([EX] + 2[Y]) / (2 \times [E] \times ([X] + [Y])) \cdot \cdot (i)$

[0090] 这里, [E]、[X]和[Y]分别表示乙烯(a1)、碳原子数3~20的 α -烯炔(a2)和VNB(c)的摩尔分率, [EX]表示乙烯(a1)-碳原子数3~20的 α -烯炔(a2)二单元组链分率。

[0091] B值满足上述范围的乙烯/ α -烯炔/VNB共聚物的低温特性优异。

[0092] 关于上述B值的测定, 将邻二氯苯-d₄/苯-d₆ (4/1[v/v]) 设为测定溶剂, 在测定温度120℃测定¹³C-NMR光谱(100MHz, 日本电子制ECX400P), 基于上述式(i)算出。

[0093] 本发明的乙烯/ α -烯炔/VNB共聚物中, 来源于乙烯(a1)的结构单元与来源于碳原子数3~20的 α -烯炔(a2)的结构单元的摩尔比[(a1)/(a2)]通常为40/60~99.9/0.1, 优选为50/50~90/10, 更优选为55/45~85/15, 进一步优选为55/45~78/22。

[0094] 通过使用满足这样要件的共聚物, 能够获得橡胶弹性、机械强度和柔软性优异的成形体。

[0095] 需要说明的是, 共聚物中的乙烯量(来源于乙烯(a1)的结构单元的含量)和 α -烯炔量(来源于 α -烯炔(a2)的结构单元的含量)可以通过¹³C-NMR来求出。

[0096] 〈 α -烯炔(a2)〉

[0097] 作为上述碳原子数3~20的 α -烯炔(a2), 可列举丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-二十碳烯等。它们之中, 优选1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等碳原子数3~8的 α -烯炔, 特别优选丙烯和1-丁烯。这样的 α -烯炔由于原料成本比较便宜, 所获得的共聚物显示优异的机械性质, 进一步能够获得具有橡胶弹性的成形体, 因此优选。

[0098] 上述 α -烯炔(a2)可以单独使用一种, 也可以使用两种以上。

[0099] 乙烯(a1)、 α -烯炔(a2)、5-乙炔基-2-降冰片烯也可以分别来源于生物质。

[0100] <乙烯/ α -烯炔/VNB共聚物的制造方法>

[0101] 乙烯/ α -烯炔/5-乙炔基-2-降冰片烯共聚物(以下, 有时简称为“共聚物”)可以通过以下的制造方法来制造。

[0102] 可以通过如下制造方法来制造, 该制造方法的特征在于, 包含在烯炔聚合催化剂的存在下将乙烯、 α -烯炔与5-乙炔基-2-降冰片烯进行共聚的工序, 所述烯炔聚合催化剂包含:

[0103] (a) 下述通式[I]所表示的交联金属茂化合物; 以及

[0104] (b) 选自由有机金属化合物 (b-1)、有机铝氧化合物 (b-2) 和与上述交联金属茂化合物 (a) 反应而形成离子对的化合物 (b-3) 组成的组中的至少一种化合物 (b)。

[0105] 通过这样的制造方法能够制造满足下述要件 (i) ~ (vi) 的乙烯/ α -烯烃/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物。

[0106] (i) 重均分子量为1,000 ~ 50,000的范围。

[0107] (ii) 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测定的分子量分布 (M_w/M_n , M_w : 重均分子量、 M_n : 数均分子量) 为2.7以下。

[0108] (iii) ^{13}C -NMR光谱的强度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 为0.0 ~ 0.1。

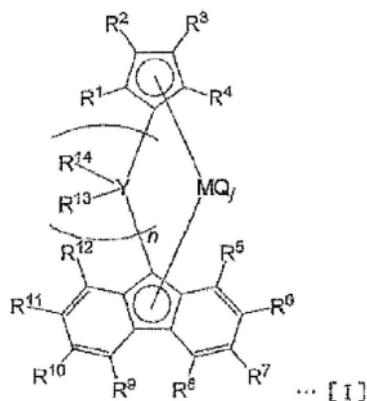
[0109] (iv) 源自5-乙烯基-2-降冰片烯的结构单元的含量为0.1 ~ 20.0质量%的范围。

[0110] (v) 源自5-乙烯基-2-降冰片烯的结构单元包含endo体结构和exo体结构、且endo体结构/exo体结构之比为2.5以下。

[0111] (vi) 在135°C十氢化萘中测定的特性粘度(η)为0.01 ~ 0.8dl/g的范围。

[化 4]

[0112]



[0113] (式[I]中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 为选自由氢原子、碳原子数1 ~ 20的烷基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤原子和含卤素基团组成的组中的原子或取代基, 分别可以相同也可以不同,

[0114] R^{13} 和 R^{14} 中的任一者为芳基或取代芳基, 另一者为选自由氢原子、碳原子数1 ~ 20的烷基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤原子和含卤素基团组成的组中的原子或取代基,

[0115] R^1 至 R^{14} 中的相邻取代基可以互相结合而形成环,

[0116] Y选自第14族原子, M为钛原子、锆原子或铪原子,

[0117] Q从卤原子、碳原子数1 ~ 20的烷基、阴离子配位体和能够以孤电子对配位的中性配位体中以相同或不同的组合来选择, n为1 ~ 4的整数, j为1 ~ 4的整数。)

[0118] 上述通式[I]所表示的交联金属茂化合物 (a) 中, 优选 R^{13} 和 R^{14} 中的任一者为芳基或取代芳基, 另一者为碳原子数1 ~ 20的烷基。这里, 一者、另一者是指在 R^{13} 和 R^{14} 的关系中, 如果一者为 R^{13} 则另一者为 R^{14} , 或如果一者为 R^{14} 则另一者为 R^{13} 。

[0119] 《化合物 (b)》

[0120] 上述化合物 (b) 为选自 (b-1) 有机金属化合物、(b-2) 有机铝氧化合物和 (b-3) 离子化离子性化合物中的至少一种化合物, 优选至少包含上述有机金属化合物 (b-1)。

[0121] (b-1) 有机金属化合物

[0122] 作为上述有机金属化合物 (b-1), 例如可使用下述通式[VII] ~ [IX]那样的周期表

第1、2族和第12、13族的有机金属化合物。

[0123] (b-1a) 通式： $R_m^a Al(OR^b)_n H_p X_q \cdot \cdot \cdot [VII]$ 所表示的有机铝化合物。

[0124] (式[VII]中, R^a 和 R^b 相互可以相同也可以不同,表示碳原子数为1~15、优选为1~4的烃基, X 表示卤原子, m 为 $0 < m \leq 3$ 、 n 为 $0 \leq n < 3$ 、 p 为 $0 \leq p < 3$ 、 q 为 $0 \leq q < 3$ 的数,且 $m+n+p+q=3$.)。

[0125] 作为这样的化合物,可以例示三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝等三烷基铝;三环烷基铝、异丁基二氯化铝、二乙基氯化铝、乙基二氯化铝、乙基倍半氯化铝、甲基二氯化铝、二甲基氯化铝、二异丁基氯化铝。

[0126] (b-1b) 通式： $M^2 Al R_4^a \cdot \cdot \cdot [VIII]$ 所表示的周期表第1族金属与铝的络合烷基化合物。

[0127] (式[VIII]中, M^2 表示Li、Na或K, R^a 是碳原子数为1~15、优选为1~4的烃基。)

[0128] 作为这样的化合物,可以例示 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 等。

[0129] (b-1c) 通式： $R^a R^b M^3 \cdot \cdot \cdot [IX]$ 所表示的具有周期表第2族或第12族金属的二烷基化合物。

[0130] (式[IX]中, R^a 和 R^b 相互可以相同也可以不同,表示碳原子数为1~15、优选为1~4的烃基, M^3 为Mg、Zn或Cd。)

[0131] 在上述有机金属化合物(b-1)中,优选为三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝等有机铝化合物。另外,这样的有机金属化合物(b-1)可以单独使用一种,也可以组合两种以上来使用。

[0132] (b-2) 有机铝氧化合物

[0133] 上述有机铝氧化合物(b-2)可以是以往公知的铝氧烷,另外也可以是日本特开平2-78687号公报所例示那样的苯不溶性的有机铝氧化合物。

[0134] 以往公知的铝氧烷可以通过例如下述那样的方法来制造,通常作为烃溶剂的溶液而获得。(1) 向含有吸附水的化合物或含有结晶水的盐类例如氯化镁水合物、硫酸铜水合物、硫酸铝水合物、硫酸镍水合物、氯化亚铈水合物等的烃介质悬浮液中添加三烷基铝等有机铝化合物,使吸附水或结晶水与有机铝化合物反应的方法。(2) 在苯、甲苯、乙醚、四氢呋喃等介质中,使水、冰或水蒸气直接作用于三烷基铝等有机铝化合物的方法。(3) 在癸烷、苯、甲苯等介质中,使二甲基氧化锡、二丁基氧化锡等有机锡氧化物与三烷基铝等有机铝化合物反应的方法。

[0135] 需要说明的是,上述铝氧烷也可以含有少量的有机金属成分。另外,也可以从所回收的上述铝氧烷的溶液中将溶剂或未反应有机铝化合物蒸馏除去后,使其再溶解于溶剂中或悬浮于铝氧烷的不良溶剂中。

[0136] 作为调制铝氧烷时使用的有机铝化合物,可以列举与作为属于上述(b-1a)的有机铝化合物所例示的有机铝化合物同样的有机铝化合物。

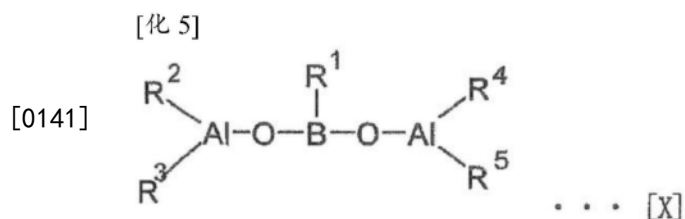
[0137] 它们之中,优选为三烷基铝、三环烷基铝,其中,特别优选为三甲基铝、三异丁基铝。

[0138] 上述那样的有机铝化合物可以单独使用一种或两种以上组合来使用。

[0139] 另外,作为本发明中可使用的有机铝氧化合物(b-2)的一个方式的苯不溶性的有机铝氧化合物,优选为溶解于60°C的苯中的Al成分以Al原子换算计相对于苯100重量%通

常为10重量%以下、优选为5重量%以下、特别优选为2重量%以下的化合物,即,相对于苯为不溶性或难溶性的化合物。

[0140] 作为本发明中可使用的有机铝氧化合物(b-2),还可以列举下述通式[X]所表示的包含硼的有机铝氧化合物。



[0142] (式[X]中, R^1 表示碳原子数为1~10的烃基, $R^2 \sim R^5$ 相互可以相同也可以不同,表示氢原子、卤原子、碳原子数为1~10的烃基。)

[0143] 上述通式[X]所表示的包含硼的有机铝氧化合物可以通过将如下通式所表示的烷基硼酸与有机铝化合物在非活性气体气氛下,在非活性溶剂中以 $-80^\circ\text{C} \sim$ 室温的温度进行1分钟~24小时反应来制造。

[0144] 通式: $R^1\text{-B(OH)}_2 \cdots$ [XI]

[0145] (式[XI]中, R^1 表示与上述通式[X]中的 R^1 相同的基团。)

[0146] 作为上述通式[XI]所表示的烷基硼酸,可列举甲基硼酸、乙基硼酸、异丙基硼酸、正丙基硼酸、正丁基硼酸、异丁基硼酸、正己基硼酸、环己基硼酸、苯基硼酸、3,5-二氟苯基硼酸、五氟苯基硼酸、3,5-双(三氟甲基)苯基硼酸等。

[0147] 它们中,优选为甲基硼酸、正丁基硼酸、异丁基硼酸、3,5-二氟苯基硼酸、五氟苯基硼酸。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0148] 作为与这样的烷基硼酸反应的有机铝化合物,可以列举与作为属于上述(b-1a)的有机铝化合物所例示的有机铝化合物同样的有机铝化合物。这些之中,优选为三烷基铝、三环烷基铝,特别优选为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝。

[0149] 上述那样的有机铝氧化合物(b-2)可以单独使用一种或组合使用两种以上。

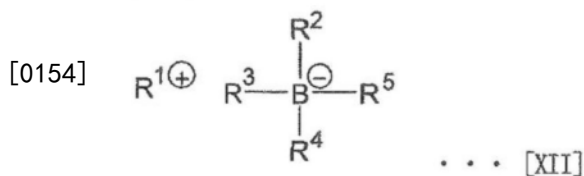
[0150] (b-3) 离子化离子性化合物

[0151] 作为上述离子化离子性化合物(b-3),可以列举日本特表平1-501950号公报、日本特表平1-502036号公报、日本特开平3-179005号公报、日本特开平3-179006号公报、日本特开平3-207703号公报、日本特开平3-207704号公报、USP5321106号等中记载的路易斯酸、离子性化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物等。进一步,也可以列举杂多化合物和异多化合物。这样的离子化离子性化合物(b-3)可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0152] 具体地说,作为路易斯酸,可列举 BR_3 (R为可以具有氟、甲基、三氟甲基等取代基的苯基或氟)所示的化合物,例如可列举三氟硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(4-氟甲基苯基)硼、三(五氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼、三(邻甲苯基)硼、三(3,5-二甲基苯基)硼等。

[0153] 作为离子性化合物,例如可列举下述通式[XII]所表示的化合物。

[化 6]



[0155] (式[XII]中,作为 R^{1+} ,可列举 H^+ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯基阳离子、具有过渡金属的二茂铁鎓阳离子等。 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ 相互可以相同也可以不同,是有机基团,优选为芳基或取代芳基。)

[0156] 作为上述碳鎓阳离子,具体地说,可列举三苯基碳鎓阳离子、三(甲基苯基)碳鎓阳离子、三(二甲基苯基)碳鎓阳离子等三取代碳鎓阳离子等。

[0157] 作为上述铵阳离子,具体地说,可列举三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三丙基铵阳离子、三丁基铵阳离子、三(正丁基)铵阳离子等三烷基铵阳离子;

[0158] N,N-二甲基苯胺鎓阳离子、N,N-二乙基苯胺鎓阳离子、N,N,2,4,6-五甲基苯胺鎓阳离子等N,N-二烷基苯胺鎓阳离子;

[0159] 二(异丙基)铵阳离子、二环己基铵阳离子等二烷基铵阳离子等。

[0160] 作为上述磷阳离子,具体地说,可列举三苯基磷阳离子、三(甲基苯基)磷阳离子、三(二甲基苯基)磷阳离子等三芳基磷阳离子等。

[0161] 作为 R^{1+} ,优选为碳鎓阳离子、铵阳离子等,特别优选为三苯基碳鎓阳离子、N,N-二甲基苯胺鎓阳离子、N,N-二乙基苯胺鎓阳离子。

[0162] 另外,作为离子性化合物,还可以列举三烷基取代铵盐、N,N-二烷基苯胺鎓盐、二烷基铵盐、三芳基磷盐等。

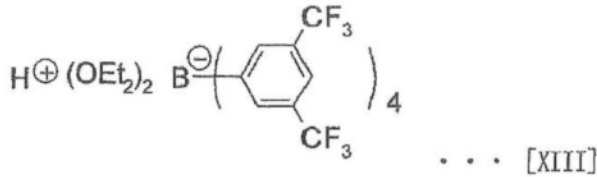
[0163] 作为三烷基取代铵盐,具体地说,例如可列举三乙基铵四(苯基)硼、三丙基铵四(苯基)硼、三(正丁基)铵四(苯基)硼、三甲基铵四(对甲苯基)硼、三甲基铵四(邻甲苯基)硼、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼、三丙基铵四(邻,对-二甲基苯基)硼、三(正丁基)铵四(N,N-二甲基苯基)硼、三(正丁基)铵四(对三氟甲基苯基)硼、三(正丁基)铵四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼、三(正丁基)铵四(邻甲苯基)硼等。

[0164] 作为N,N-二烷基苯胺鎓盐,具体地说,例如可列举N,N-二甲基苯胺鎓四(苯基)硼、N,N-二乙基苯胺鎓四(苯基)硼、N,N,2,4,6-五甲基苯胺鎓四(苯基)硼等。

[0165] 作为二烷基铵盐,具体地说,例如可列举二(1-丙基)铵四(五氟苯基)硼、二环己基铵四(苯基)硼等。

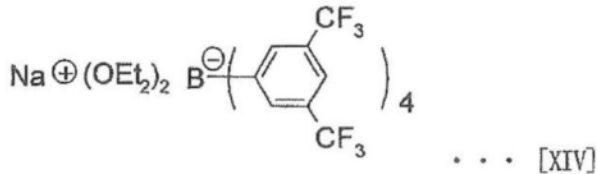
[0166] 进一步,作为离子性化合物,还可以列举三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐、二茂铁鎓四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓五苯基环戊二烯基络合物、N,N-二乙基苯胺鎓五苯基环戊二烯基络合物、下述式[XIII]或[XIV]所表示的硼化合物等。需要说明的是,下述式中,Et表示乙基。

[化 7]



[0167]

[化 8]



[0168] 作为硼烷化合物,具体地说,例如可列举:癸硼烷;双(三(正丁基)铵)壬硼酸盐、双(三(正丁基)铵)癸硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十一硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十二硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十氯癸硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十二氯十二硼酸盐等阴离子的盐;三(正丁基)铵双(十二氢化十二硼酸盐)钴酸盐(III)、双(三(正丁基)铵)双(十二氢化十二硼酸盐)镍酸盐(III)等金属硼烷阴离子的盐等。

[0169] 作为碳硼烷化合物,具体地说,例如可列举:4-碳壬硼烷、1,3-二碳壬硼烷、6,9-二碳癸硼烷、十二氢化-1-苯基-1,3-二碳壬硼烷、十二氢化-1-甲基-1,3-二碳壬硼烷、十一氢化-1,3-二甲基-1,3-二碳壬硼烷、7,8-二碳十一硼烷、2,7-二碳十一硼烷、十一氢化-7,8-二甲基-7,8-二碳十一硼烷、十二氢化-11-甲基-2,7-二碳十一硼烷、三(正丁基)铵-1-碳癸硼酸盐、三(正丁基)铵-1-碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵-1-碳十二硼酸盐、三(正丁基)铵-1-三甲基甲硅烷基-1-碳癸硼酸盐、三(正丁基)铵溴-1-碳十二硼酸盐、三(正丁基)铵-6-碳癸硼酸盐、三(正丁基)铵-7-碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵-7,8-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵-2,9-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十二氢化-8-甲基-7,9-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十一氢化-8-乙基-7,9-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十一氢化-8-丁基-7,9-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十一氢化-8-烯丙基-7,9-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十一氢化-9-三甲基甲硅烷基-7,8-二碳十一硼酸盐、三(正丁基)铵十一氢化-4,6-二溴-7-碳十一硼酸盐等阴离子的盐;

[0170] 三(正丁基)铵双(九氢化-1,3-二碳壬硼酸盐)钴酸盐(III)、三(正丁基)铵双(十一氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)铁酸盐(III)、三(正丁基)铵双(十一氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)钴酸盐(III)、三(正丁基)铵双(十一氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)镍酸盐(III)、三(正丁基)铵双(十一氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)铜酸盐(III)、三(正丁基)铵双(十一氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)金酸盐(III)、三(正丁基)铵双(九氢化-7,8-二甲基-7,8-二碳十一硼酸盐)铁酸盐(III)、三(正丁基)铵双(九氢化-7,8-二甲基-7,8-二碳十一硼酸盐)铬酸盐(III)、三(正丁基)铵双(三溴八氢化-7,8-二碳十一硼酸盐)钴酸盐(III)、三(三(正丁基)铵)双(十一氢化-7-碳十一硼酸盐)铬酸盐(III)、双(三(正丁基)铵)双(十一氢化-7-碳十一硼酸盐)锰酸盐(IV)、双(三(正丁基)铵)双(十一氢化-7-碳十一硼酸盐)钴酸盐(III)、双(三(正丁基)铵)双(十一氢化-7-碳十一硼酸盐)镍酸盐(IV)等金属碳硼烷阴离子的盐等。

[0171] 杂多化合物包含选自硅、磷、钛、锆、铈和锡的原子以及选自钒、铌、钼和钨的一种或两种以上的原子。具体地说,可以使用磷钒酸、锆钒酸、铈钒酸、磷铌酸、锆铌酸、硅钼酸、

磷钼酸、钛钼酸、锆钼酸、砷钼酸、锡钼酸、磷钨酸、锆钨酸、锡钨酸、磷钼钒酸、磷钨钒酸、锆钨钒酸、磷钼钨钒酸、锆钼钨钒酸、磷钼钨酸、磷钼钨酸、和这些酸的盐；与例如周期表第1族或2族的金属具体地说为锂、钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡等的盐；三苯基乙基盐等有机盐，但不限于此。

[0172] 在离子化离子性化合物 (b-3) 中，优选为上述离子性化合物，其中，更优选为三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐。

[0173] 在本发明中，如果使用包含上述交联金属茂化合物 (a) 以及三异丁基铝等有机金属化合物 (b-1)、甲基铝氧烷等有机铝氧化合物 (b-2) 和三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐等离子化离子性化合物 (b-3) 的金属茂催化剂作为聚合催化剂，则在共聚物的制造时能够显示非常高的聚合活性。

[0174] (c) 粒子状载体

[0175] 在本发明中，根据需要使用的 (c) 粒子状载体是无机化合物或有机化合物，是颗粒状或微粒状的固体。

[0176] 作为无机化合物，优选为多孔质氧化物、无机卤化物、粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物。作为它们的具体例，可列举W02015/122495号公报所记载的化合物。

[0177] 本发明中使用的粘土、粘土矿物、离子交换性层状化合物可以直接使用，另外也可以在进行了球磨、筛分等处理后使用。另外，也可以在重新添加吸附水、或进行加热脱水处理后使用。进一步，可以单独使用，也可以组合两种以上来使用。

[0178] 这些之中，优选的是粘土或粘土矿物，特别优选的是蒙脱石、蛭石、锂蒙脱石、带云母和合成云母。

[0179] 作为有机化合物，可以列举粒径处于10~300 μm 范围的颗粒状或微粒状固体。具体地说，可以例示以乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等碳原子数为2~14的 α -烯烃作为主成分而生成的(共)聚合物或以乙烯基环己烷、苯乙烯作为主成分而生成的(共)聚合物、以及它们的改性体。

[0180] 本发明中使用的聚合催化剂也可以在包含金属茂化合物 (a)、选自有机金属化合物 (b-1)、有机铝氧化合物 (b-2) 和离子化离子性化合物 (b-3) 的至少一种化合物 (b)、以及根据需要使用的载体 (c) 的同时，进一步根据需要包含特定的有机化合物成分 (d)。

[0181] (d) 有机化合物成分

[0182] 在本发明中，可以根据需要以提高聚合性能和生成聚合物的物性为目的而使用上述有机化合物成分 (d)。作为这样的有机化合物，可列举醇类、酚性化合物、羧酸、磷化合物和磺酸盐等，但不限于此。

[0183] 《共聚物的制造方法和条件》

[0184] 本发明的共聚物通过将乙烯、 α -烯烃和VNB进行共聚来制造。

[0185] 在使这样的单体共聚时，构成上述聚合催化剂的各成分的使用方法、添加顺序可任意地选择，可例示下述(1)~(5)那样的方法。(1)将交联金属茂化合物(a)单独添加于聚合器的方法。(2)将交联金属茂化合物(a)和化合物(b)以任意的顺序添加于聚合器的方法。(3)将载体(c)上担载有交联金属茂化合物(a)的催化剂成分、化合物(b)以任意的顺序添加于聚合器的方法。(4)将载体(c)上担载有化合物(b)的催化剂成分、交联金属茂化合物(a)以任意的顺序添加于聚合器的方法。(5)将载体(c)上担载有交联金属茂化合物(a)和化合

物(b)的催化剂成分添加于聚合器的方法。

[0186] 在上述(2)~(5)的各方法中,交联金属茂化合物(a)、化合物(b)、载体(c)中的至少两个可以预先接触。

[0187] 在担载有化合物(b)的上述(4)、(5)的各方法中,可以根据需要以任意的顺序添加未被担载的化合物(b)。在该情况下,化合物(b)与担载于载体(c)上的化合物(b)可以相同也可以不同。

[0188] 另外,关于上述载体(c)上担载有交联金属茂化合物(a)的固体催化剂成分、载体(c)上担载有交联金属茂化合物(a)和化合物(b)的固体催化剂成分,可以与烯烃进行预聚合,也可以在预聚合后的固体催化剂成分上进一步担载催化剂成分。

[0189] 本发明的共聚物可以通过在上述那样的聚合催化剂的存在下将乙烯、 α -烯烃和VNB共聚而适当地获得。

[0190] 在使用上述那样的聚合催化剂来进行乙烯、 α -烯烃和VNB的聚合时,交联金属茂化合物(a)以相对于反应容积1升通常成为 10^{-12} ~ 10^{-2} 摩尔、优选成为 10^{-10} ~ 10^{-8} 摩尔那样的量来使用。

[0191] 化合物(b-1)以化合物(b-1)与交联金属茂化合物(a)中的全部过渡金属原子(M)的摩尔比((b-1)/M)通常成为0.01~50000、优选成为0.05~10000那样的量来使用。化合物(b-2)以化合物(b-2)中的铝原子与交联金属茂化合物(a)中的全部过渡金属(M)的摩尔比((b-2)/M)通常成为10~50000、优选成为20~10000那样的量来使用。化合物(b-3)以化合物(b-3)与交联金属茂化合物(a)中的过渡金属原子(M)的摩尔比((b-3)/M)通常成为1~20、优选成为1~15那样的量来使用。

[0192] 在本发明中,关于制造共聚物的方法,溶液(溶解)聚合、悬浮聚合等液相聚合法或气相聚合法中的任一者都能够实施,没有特别限定,但优选具有下述获得聚合反应液的工序。

[0193] 获得聚合反应液的工序是指:使用脂肪族烃作为聚合溶剂,在上述交联金属茂化合物(a)存在下将乙烯、 α -烯烃和VNB进行共聚而获得共聚物的聚合反应液的工序。

[0194] 作为聚合溶剂,例如可列举脂肪族烃、芳香族烃等。具体地说,可列举丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、煤油等脂肪族烃,环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环族烃,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃,氯乙烯、氯苯、二氯甲烷等卤代烃,可以单独使用一种、或组合两种以上来使用。另外,也可以将烯烃本身作为溶剂使用。需要说明的是,它们之中,从与所获得的共聚物的分离、精制的观点考虑,优选为己烷。

[0195] 另外,聚合温度通常为-50~+200℃,优选为0~+150℃的范围,更优选为+70~+110℃的范围,取决于所使用的金属茂催化剂体系的最终分子量、聚合活性,但从催化剂活性、共聚性和生产率的观点考虑,期望为更高温(+70℃以上)。

[0196] 聚合压力通常为常压~10MPa表压,优选为1.1~5MPa表压,更优选为1.2~2.0MPa表压的条件下,聚合反应通过间歇式、半连续式、连续式的任一方法都可以进行。进一步也能够使聚合分为反应条件不同的2个阶段以上来进行。在本发明中,其中,优选采用将乙烯和非共轭多烯连续地供给至反应器而进行共聚的方法。

[0197] 反应时间(在通过连续法实施共聚的情况下为平均滞留时间)根据催化剂浓度、聚合温度等条件而不同,但通常为0.5分钟~5小时,优选为5分钟~3小时,更优选为10分钟~

2小时。

[0198] 所获得的共聚物的分子量也可以通过使聚合体系内存在氢、或使聚合温度发生变化来调节。进一步,也可以根据所使用的化合物(b)的量来调节。具体地说,可列举三异丁基铝、甲基铝氧烷、二乙基锌等。在添加氢的情况下,相对于1kg烯烃,其量为0.001~100NL左右是适当的。

[0199] 在本发明中,优选在上述聚合催化剂的存在下进行共聚的工序(1)之后,包括添加催化剂失活剂以进行上述聚合催化剂的失活的工序(2)。

[0200] 作为上述催化剂失活剂,可以使用醇类,优选为甲醇或乙醇,特别优选为乙醇。

[0201] 在上述工序(2)中,通过以相对于上述有机金属化合物(b-1)优选为0.05~3.0mol倍、更优选为0.06~2.5mol倍、进一步优选为0.08~2.0mol倍的量添加上述催化剂失活剂,从而少量地生成被乙醇等催化剂失活剂改性的催化剂,使低分子量成分适度聚合,结果能够获得分子量分布适度宽的共聚物。另一方面,如果催化剂失活剂的添加量过多,则几乎不会生成改性催化剂,几乎不会进行低分子量成分的聚合,因此存在所获得的共聚物的分子量分布变窄的倾向。另外,如果不添加催化剂失活剂、或者添加量过少,则会生成大量的改性催化剂而使低分子量成分大量聚合,因此存在所获得的共聚物的低分子量成分的含量变得过多的倾向。

[0202] <乙烯/ α -烯烃/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物的用途>

[0203] 在将本发明的共聚物应用于LIM成形或其他广泛的成形方法时,也可以含有选自交联剂、交联助剂、硫化助剂、填料、软化剂、抗老化剂、加工助剂、活性剂、耐热稳定剂、耐候稳定剂、抗静电剂、着色剂、润滑剂和增粘剂等中的至少一种。另外,各添加剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0204] <交联剂、交联助剂和硫化助剂>

[0205] 作为交联剂,可列举有机过氧化物、酚醛树脂、氢有机硅系化合物、氨基树脂、醌或其衍生物、胺系化合物、偶氮系化合物、环氧系化合物、异氰酸酯系化合物等在使橡胶交联时通常使用的交联剂。其中,有机过氧化物是适合的。

[0206] 作为有机过氧化物,例如可列举二枯基过氧化物(DCP)、二叔丁基过氧化物、2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、3,1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸酯、过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、二乙酰过氧化物、过氧化月桂酰、叔丁基枯基过氧化物。

[0207] 在使用有机过氧化物作为交联剂的情况下,其配合量相对于共聚物100质量份通常为0.1~20质量份,优选为0.2~15质量份,进一步优选为0.5~10质量份。如果有机过氧化物的配合量为上述范围内,则所获得的成形体表面上没有起霜,共聚物组合物显示优异的交联特性,因此是适合的。

[0208] 在使用有机过氧化物作为交联剂的情况下,优选并用交联助剂。作为交联助剂,例如可列举:硫;对醌二脲等醌二脲系交联助剂;乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等丙烯酸系交联助剂;邻苯二甲酸二烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯等烯丙基系交联助剂;马来酰亚胺系交联助剂;二乙烯基苯;氧化锌(例如,ZnO#1/氧化锌两种(JIS标准

(K-1410)), HAKUSUI TECH(株)制)、氧化镁、活性锌白(例如,“META-Z102”(商品名;井上石灰工业(株)制)等氧化锌)等金属氧化物。

[0209] 在使用交联助剂的情况下,共聚物组合物中的交联助剂的配合量相对于有机过氧化物1摩尔通常为0.5~10摩尔,优选为0.5~7摩尔,更优选为1~6摩尔。

[0210] 作为硫化助剂,例如可列举氧化锌(例如,ZnO#1/氧化锌两种,HAKUSUI TECH(株)制)、氧化镁、活性锌白(例如,“META-Z102”(商品名;井上石灰工业(株)制)等氧化锌)。

[0211] 在使用硫化助剂的情况下,硫化助剂的配合量相对于共聚物100质量份通常为1~20质量份。

[0212] 〈填料〉

[0213] 本发明涉及的填料是橡胶组合物等中配合的公知的橡胶增强剂,通常是炭黑、被称为无机增强剂的无机物。

[0214] 作为本发明涉及的填料,具体地说,可列举旭#55G、旭#60UG(以上均为旭碳(株)制)、SEAST(V、S0、116、3、6、9、SP、TA等)的炭黑(东海碳素(株)制)、将这些炭黑用硅烷偶联剂等进行表面处理而得的物质、以及二氧化硅、活化碳酸钙、微粉滑石、微粉硅酸、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、滑石、粘土等。

[0215] 这些填料可以为单独的,也可以为两种以上的混合物。

[0216] 作为本发明涉及的填料,优选使用炭黑、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、滑石、粘土等。

[0217] 在包含填料的情况下,只要相对于共聚物100质量份通常以50~300质量份、优选以80~250质量份的范围配合即可。

[0218] 〈软化剂〉

[0219] 作为软化剂,例如可列举工艺油、润滑油、石蜡油、液体石蜡、石油沥青、凡士林等石油系软化剂;煤焦油等煤焦油系软化剂;蓖麻油、亚麻籽油、菜籽油、大豆油、椰子油等脂肪油系软化剂;蜜蜡、巴西棕榈蜡等蜡类;环烷酸、松油、松香或其衍生物;萜烯树脂、石油树脂、苯并呋喃茛树脂等合成高分子物质;邻苯二甲酸二辛酯、己二酸二辛酯等酯系软化剂;以及微晶蜡、液状聚丁二烯、改性液状聚丁二烯、烃系合成润滑油、妥尔油、硫化油膏(油膏),其中,优选为石油系软化剂,特别优选为工艺油。

[0220] 在含有软化剂的情况下,软化剂的配合量相对于乙烯系共聚物100质量份通常为2~100质量份,优选为10~100质量份。

[0221] 〈抗老化剂(稳定剂)〉

[0222] 通过在本发明的共聚物组合物中配合抗老化剂(稳定剂),能够延长由其形成的密封衬垫的寿命。作为这样的抗老化剂,有以往公知的抗老化剂例如胺系抗老化剂、酚系抗老化剂、硫系抗老化剂等。

[0223] 作为抗老化剂,例如有苯基丁胺、N,N-二-2-萘基-对苯二胺等芳香族仲胺系抗老化剂;二丁基羟基甲苯、四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯]甲烷等酚系抗老化剂;双[2-甲基-4-(3-正烷基硫代丙酰氧基)-5-叔丁基苯基]硫醚等硫醚系抗老化剂;二丁基二硫代氨基甲酸镍等二硫代氨基甲酸盐系抗老化剂;2-巯基苯甲酰咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑的锌盐、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二硬脂酯等硫系抗老化剂等。

[0224] 在含有抗老化剂的情况下,抗老化剂的配合量相对于共聚物100质量份通常为0.3

~10质量份,优选为0.5~7.0质量份。如果抗老化剂的配合量为上述范围内,则所获得的成形体的表面没有起霜,进一步能够抑制硫化阻碍的发生。

[0225] 〈加工助剂〉

[0226] 作为加工助剂,可以广泛使用通常作为加工助剂而配合在橡胶中的物质。具体地说,可列举蓖麻油酸、硬脂酸、棕榈酸、月桂酸、硬脂酸钡、硬脂酸锌、硬脂酸钙、月桂酸锌或酯类。这些之中,优选为硬脂酸。

[0227] 在含有加工助剂的情况下,相对于共聚物100质量份,通常可以以1~3质量份的量适当配合。如果加工助剂的配合量为上述范围内,则混炼加工性、挤出加工性、注射成形性等加工性优异,因此是适合的。

[0228] 上述加工助剂可以为单独一种,也可以为两种以上。

[0229] 〈活性剂〉

[0230] 作为活性剂,例如可列举二正丁胺、二环己胺、单乙醇胺等胺类;二乙二醇、聚乙二醇、卵磷脂、偏苯三酸三烯丙酯、脂肪族羧酸或芳香族羧酸的锌化合物等活性剂;过氧化锌调整物;十八烷基三甲基溴化铵、合成水滑石、特殊季铵化合物。

[0231] 在含有活性剂的情况下,活性剂的配合量相对于共聚物100质量份通常为0.2~10质量份,优选为0.3~5质量份。

[0232] 〈包含乙烯/ α -烯炔/5-乙炔基-2-降冰片烯共聚物的共聚物组合物〉

[0233] 本发明的包含乙烯/ α -烯炔/5-乙炔基-2-降冰片烯共聚物的共聚物组合物(以下,有时称为“共聚物组合物”)中,包含上述交联剂的共聚物组合物可以适合于例如密封材料、涂布材料、灌封材料、粘接剂的用途。需要说明的是,这里,密封材料是指密封(封印、密封)的材料。因此,在机械、电气、化学等各种工业中,为了接合部、接触部的水密、气密而使用的材料也是广义的密封材料。密封材料可以是糊状的也可以是定型的。关于密封材料,如果需要可以参照“建筑用密封材料-基础和正确的使用方法-”(第1版,日本密封材料工业会,(株)耕文社)p141。这里,可以特别优选地例示填充于间隙等中后使其固化的形式的密封材料、或涂抹于物体与物体之间后使其固化的形式的密封材料。

[0234] 以下对具体的用途进行说明。

[0235] 本发明的共聚物组合物可用于电气/电子部件、运输机、土木/建筑、医疗或休闲的用途等。

[0236] 作为电气/电子部件的用途,具体地说,可列举重电部件、弱电部件、电气/电子设备的电路、基板的密封材料、灌封材料、涂布材料或者粘接材料;电线被覆的修补材料;电线接缝部件的绝缘密封材料;OA设备用辊;振动吸收剂;或者凝胶或电容器的封入材料等。

[0237] 上述密封材料适合用作例如冷藏库、冷冻库、洗衣机、煤气表、微波炉、蒸气熨斗、漏电断路器用的密封材料。

[0238] 上述灌封材料适合用于灌封例如变压器高压电路、印刷基板、带可变电阻部的高电压用变压器、电绝缘部件、半导体部件、导电部件、太阳能电池或电视用回扫变压器。

[0239] 上述涂布材料适合用于涂布例如高电压用厚膜电阻器或者混合IC等各种电路元件;HIC、电绝缘部件;半导体部件;导电部件;模块;印刷电路;陶瓷基板;二极管、晶体管或者接合线等缓冲材料;半导体体元件;或光通信用光纤。

[0240] 上述粘接剂适合用于粘接例如显像管楔、颈部、电绝缘部件、半导体部件或导电部

件。

[0241] 作为上述运输机的用途,有汽车、船舶、飞机或铁路车辆的用途。

[0242] 作为汽车的用途,例如可列举汽车发动机的垫圈、电装部件或者滤油器的密封材料;点火器HIC或者汽车用混合IC的灌封材料;汽车车身、汽车用窗玻璃、发动机控制基板的涂布材料;或者油盘或同步带罩等垫圈、嵌条(モール)、前照灯透镜、汽车天窗密封件、反射镜用的粘接剂等。

[0243] 作为船舶的用途,例如可列举配线连接分支箱、电气系统部件或者电线用的密封材料;电线或者玻璃用的粘接剂等。

[0244] 作为上述土木建筑的用途,例如可列举商业用大楼的玻璃幕墙工法的对接接缝、玻璃周围与窗框之间的接缝、厕所、盥洗室或者陈列柜等的内饰接缝、浴缸周围接缝、预制装配式住宅用的外壁伸缩接缝、施胶板用接缝中使用的建材用密封胶;多层玻璃用密封材料;用于道路修补的土木用密封胶;金属、玻璃、石材、石板、混凝土或者瓦用的涂料/粘接剂;或粘着片、防水片或者防振片等。

[0245] 作为上述医疗的用途,例如可列举医疗用橡胶塞、注射器垫圈、减压血管用橡胶塞等。

[0246] 作为上述休闲的用途,例如可列举泳帽、潜水面罩、耳塞等游泳构件;运动鞋、棒球手套等凝胶缓冲构件等。

[0247] 本发明的共聚物组合物可以适合用作电气/电子部件、运输机、土木建筑、休闲等用途中的密封材料(密封材)、灌封材料、涂布材料、粘接剂。

[0248] 实施例

[0249] 以下,基于实施例进一步具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0250] 实施例和比较例中使用的共聚物通过以下的制造方法来制造。

[0251] 作为实施例的聚合例中使用的金属茂催化剂的[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆通过W02015/147215号中记载的方法来合成。

[0252] 需要说明的是,实施例1~4中示出的(a)~(t)等符号是下述表1所示的各单元的量。

[0253] (实施例1~4)

[0254] 向容积136升的连续聚合器的一个供给口以(a)升/h的比例供给经脱水精制的正己烷,从其他供给口以(c)升/h的比例连续地供给[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆(ZD)的己烷溶液((b)毫摩尔/升),以(d)升/h的比例连续地供给三异丁基铝的己烷溶液(5毫摩尔/升),以(f)升/h的比例连续地供给N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐的己烷浆料((e)毫摩尔-B/升),以(g)g/h的比例连续地供给5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)(合计己烷(h)升/hr)。同时向聚合器的另一供给口以(i)kg/h的比例连续供给乙烯、以(j)kg/h的比例连续供给1-丁烯、以(k)NL/h的比例连续供给氢,在聚合温度(l) $^{\circ}$ C、总压(m)MPaG、滞留时间(n)分钟的条件下进行连续溶液聚合。

[0255] 聚合器中生成的乙烯/1-丁烯/VNB共聚物的己烷溶液经由设置于聚合器侧壁部的排出口连续地排出,并导入至夹套部被8kg/cm²蒸汽加热的连接管。在带蒸汽夹套的连接管内加热至约170 $^{\circ}$ C的乙烯/1-丁烯/VNB共聚物的己烷溶液通过设置于连接管终端部的液位控制阀的开度调节以维持聚合槽内溶液量约28升,通过被10kg/cm²蒸汽加热的双重配管内

管连续地输送到闪蒸槽。需要说明的是,在液位控制阀之后,附设注入作为催化剂失活剂的甲醇的供给口,作为1.0vol%己烷稀释溶液以12升/h的速度注入并与该己烷溶液合流。在向闪蒸槽内的输送中,进行溶液温度和压力调节阀开度设定,以使闪蒸槽内的压力维持0.05MPaG、闪蒸槽内的蒸汽部的温度维持180℃。

[0256] 其结果,以(p)kg/h的生产速度获得了乙烯/1-丁烯/VNB共聚物。乙烯-二烯共聚物的聚合Mileage为(q)kg/mmol-Zr,乙烯/1-丁烯/VNB共聚物的特性粘度 $[\eta]$ 为(r)d1/g,乙烯含量为(s)质量%,VNB含量为(t)质量%。

[0257] [表1]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
		共聚物 1	共聚物 2	共聚物 3	共聚物 4
a (C6)	L/h	23	23	23	23
b (ZD)	mmol/L	1.4	1.4	1.4	1.4
c (ZD)	L/h	0.019	0.021	0.071	0.071
d (TiBA)	L/h	0.40	0.40	0.40	0.40
e (CB-4)	mmol-B/L	0.3	0.3	0.3	0.3
f (CB-4)	L/h	0.36	0.40	1.33	1.33
g (VNB)	g/h	260	260	260	400
h (T-C6)	L/h	25	25	25	25
i (C2 ^{''})	Kg/h	4.2	4.2	4.2	4.2
j (C4 ^{''})	kg/h	2.8	2.8	3.7	3.2
k (H2)	NL/h	1800	1300	1500	1100
l (聚合温度)	℃	115	115	115	115
m (聚合压力)	MPaG	3.3	3.3	3.3	3.3
n (H. T.)	min	49	49	49	49
p (装载量)	kg/h	3.3	3.0	3.6	4.9
q (Mileage)	kg/mmol-Z r	123	109	73	49
r ($[\eta]$)	d1/g	0.15	0.19	0.17	0.08
s (C2 ^{''})	质量%	76.3	76.5	71.7	59.6
t (VNB)	质量%	2.0	2.0	3.4	4.1
Mw		6280	6980	6210	2750
Mn		2650	2970	2470	1140
Mw/Mn		2.37	2.35	2.52	2.41
T α β / T α α		0	0	0	0
endo/exo 比		1.9	2.0	2.1	2.2
B值					1.19

[0259] (比较例1、2)

[0260] 比较例1和比较例2中示出的乙烯/丙烯/5-乙烯基-2-降冰片烯共聚物通过以下的制造方法来制造。

[0261] (制造例1)

[0262] 使用具备搅拌叶片的实质内容积100L的不锈钢制聚合器(搅拌转速=250rpm),连续地进行乙烯、丙烯与5-乙烯基-2-降冰片烯的三元共聚。从聚合器侧部向液相将己烷以每小时45.5L的速度、将乙烯以每小时1.4kg的速度、将丙烯以每小时6.8kg的速度、将5-乙烯基-降冰片烯以每小时70g的速度连续地供给,另外将氢以每小时500NL的速度、将催化剂VO(OEt)Cl₂以每小时16mmol的速度、将Al(Et)_{1.5}Cl_{1.5}以每小时112mmol的速度连续地供给。

[0263] 在上述条件下进行共聚反应时,以均匀的溶液状态获得作为无规共聚物的乙烯/

丙烯/5-乙炔基-降冰片烯共聚物(A-1)。

[0264] 然后,向从聚合器下部连续取出的聚合溶液中添加少量的甲醇使聚合反应停止,通过蒸汽汽提处理将共聚物从溶剂中分离后,在55℃进行48小时真空干燥。

[0265] 将获得的乙烯/丙烯/5-乙炔基-降冰片烯共聚物(A-1)的物性示于表2中。

[0266] (制造例2)

[0267] 使用具备搅拌叶片的实质内容积100L的不锈钢制聚合器(搅拌转速=250rpm),连续地进行乙烯、丙烯与5-乙炔基-2-降冰片烯的共聚。从聚合器侧部向液相将己烷以每小时45.5L的速度、将乙烯以每小时1.4kg的速度、将丙烯以每小时6.8kg的速度、将5-乙炔基-降冰片烯以每小时400g的速度连续地供给,另外将氢以每小时1000NL的速度、将催化剂VO(OEt)Cl₂以每小时16mmol的速度、将Al(Et)_{1.5}Cl_{1.5}以112mmol的速度连续地供给。

[0268] 在上述条件下进行共聚反应时,以均匀的溶液状态获得乙烯/丙烯/5-乙炔基-降冰片烯共聚物(A-2)。

[0269] 然后,向从聚合器下部连续取出的聚合溶液中添加少量的甲醇使聚合反应停止,通过蒸汽汽提处理将共聚物从溶剂中分离后,在55℃进行48小时真空干燥。

[0270] 将获得的乙烯/丙烯/5-乙炔基-降冰片烯共聚物(A-2)的物性示于表2中。

[0271] [表2]

共聚物		比较例 1 (A-1)	比较例 2 (A-2)
r ([η])	dl/g	0.18	0.08
s (C2")	质量%	50.0	50.0
t (VNB)	质量%	2.0	11.0
Mw		6510	2810
Mn		1950	950
Mw/Mn		3.34	2.95
Tαβ/Tαα		1.5	1.2
endo/exo 比		2.9	3.4

[0272] (比较例3、4、和实施例5)

[0274] 使用上述制造例1和制造例2中获得的乙烯/丙烯/5-乙炔基-降冰片烯共聚物(A-1)和乙烯/丙烯/5-乙炔基-降冰片烯共聚物(A-2)、以及实施例2中获得的共聚物2,相对于共聚物:100质量份,作为第一阶段,使用脱泡可调节混合器消泡炼太郎((株)THINKY公司制,AR-250,自转/公转无螺旋桨混合方式),按照表3所示的量配合表3所示的作为氧化锌的“META-Z102”(商品名;井上石灰工业(株)制)、作为有机过氧化物的二枯基过氧化物(化药AKZO(株)制,商品名三井DCP-40C)、和作为交联助剂的异氰脲酸三烯丙酯(商品名TAIC(株)新菱制),在室温下混炼10分钟。接着,作为第二阶段,将第一阶段中获得的配合物卷绕于三辊研磨机(AIMEX(株)公司制,BR-230BV,辊尺寸φ86.5×230mmL),在室温下混炼10分钟而获得各例的未交联组合物。

[0275] 对于获得的未交联组合物,依据JIS K6300-2,根据在各表所示的交联温度和交联时间下测定的交联曲线,求出以下值。测定使用RPA2000P(Alpha Technology制)。

[0276] “S'_{max}”(dNm):最大转矩值S'_{max}。

[0277] “ S'_{\min} ” (dNm) :最小转矩值 S'_{\min} 。

[0278] “ tc_{x_1} ” (min) :从最小转矩值 S'_{\min} 到达相当于“ $S'_{\max} - S'_{\min}$ ”的 $x_1\%$ 的转矩值与最低转矩值 S'_{\min} 之和所相当的转矩值为止的时间。例如“ tc_{10} ”是从最小转矩值 S'_{\min} 到达相当于“ $S'_{\max} - S'_{\min}$ ”的10%的转矩值与最低转矩值 S'_{\min} 之和所相当的转矩值为止的时间。

[0279] “Peak Rate” (dNm/min) :交联曲线中的转矩的最大变化率。

[0280] 接着,使用压制成形机,在模具内将各例的未交联组合物在170℃压制20分钟,获得厚度2mm的片状的交联成形体。

[0281] 对于获得的交联片,按照下述方法进行拉伸试验。

[0282] 拉伸试验:依据JIS K-6251,在测定温度23℃、拉伸速度500mm/分钟的条件下进行拉伸试验,测定交联片断裂时的拉伸强度TB和拉伸伸长率EB。

[0283] 将结果示于表3中。

[0284] [表3]

[0285]

共聚物		比较例3	比较例4	实施例5
		A-1	A-2	共聚物 2
[η]	dl/g	0.18	0.08	0.19
C2"含量	质量%	50.0	50.0	76.5
VNB含量	质量%	2.0	11.0	2.0
<配合>				
共聚物		100	100	100
氧化锌		3	3	3
二枯基过氧化物		6	6	6
交联助剂		1	1	1
合计		110	110	110
<未交联橡胶物性>				
170℃×20分钟				
tc_{10}	min	3.6	0.2	2.9
tc_{90}	min	13.4	15.1	12.8
S'_{\max}	dNm	1.6	0.5	3.2
Peak Rate	dNm/min	0.4	0.7	0.6
<交联组合物物性>				
硬度(HA)		30	70	80
TB	MPa	0.4	0.8	3.5
EB	%	150	30	65