

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96132398

C08F >10/00 (2006.01)

※ 申請日期：96/08/31

※IPC 分類：

B3>B >7/00 (2006.01)

C08F >3>108 (2006.01)

C08F >36/06 (2006.01)

C08L >3/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、其組成物及應用

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三井化學股份有限公司 / MITSUI CHEMICALS, INC. (三井化学株式会社)

代表人：(中文/英文)

藤吉建二 / Kenji FUJIYOSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區東新橋一丁目 5 番 2 號

5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 1057117 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 池永成伸 / Shigenobu IKENAGA

(2) 岡田圭司 / Keiji OKADA

(3) 下川床祥城 / Yoshiki SHIMOKAWATOKO

(4) 松田明祐 / Akihiro MATSUDA

(5) 松居成和 / Shigekazu MATSUI

(6) 鹽冶昌弘 / Masahiro ENNA (塩冶昌弘)

國 籍：(中文/英文)

(1)~(6) 日本 / Japan

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006/08/31；2006-236084

2.

3.

4.

5.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體及其組成物，進而關於一種該組成物之用途。詳細而言，係關於一種可進行藉由擠出成形、液態射出成型(Liquid Injection Molding, LIM)成形、射出成形、轉移成形等之成形加工的，兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、及含有其之樹脂組成物以及成形體。

### 【先前技術】

近年來，於電氣·電子零件、傳輸機、土木·建築、醫療、娛樂等各種產業領域中，使用硬化材料作為密封部、塗層、灌注材、或接著用材料。作為此種硬化材料，已知有包含具有含矽基之有機聚合體而成之硬化材料(組成物)。

例如，於日本專利特開平 4-185687 號公報(專利文獻 1)中，揭示有包含分子中具有至少 1 個烯基之化合物、矽氫化觸媒、矽烷偶合劑之組成物。

然而，存在如下情況：上述公報中揭示之組成物，與習知者相比，確實滯留時間短，且接著性亦得到改良，但硬化速度、耐候性、耐熱老化性仍不充分。又，謀求接著性之進一步提升。

於國際公開第 01/98407 號(專利文獻 2)中，提出有包含乙烯· $\alpha$ -烯烴·非共軛多烯無規共聚物與含 SiH 基之化合物的橡膠組成物。該橡膠組成物，於室溫下的交聯速度快，進而生產性、耐候性、耐臭氣性、耐熱老化性、耐壓

壓縮永久性優異，且成形性、接著性優異。

然而，雖接著性優異，但該共聚物橡膠無法表現與分子量相稱的機械物性、尤其拉伸特性，故無法滿足通常硬化材料具備的拉伸特性。

專利文獻 1：日本專利特開平 4-185687 號公報

專利文獻 2：國際公開第 01/98407 號小冊子

### 【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明之課題係提供一種可進行藉由 LIM 成形、射出成形、轉移成形、壓縮成形等之成形加工，且耐酸性、耐透氣性、耐水解性及耐動態疲勞性優異的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體。

又，本發明之課題係提供一種含有該聚合體之熱可塑性樹脂組成物、交聯性樹脂組成物、及機械特性優異的交聯體組成物，進而提供一種使用上述組成物的成形體以及多層積層體。

(解決問題之手段)

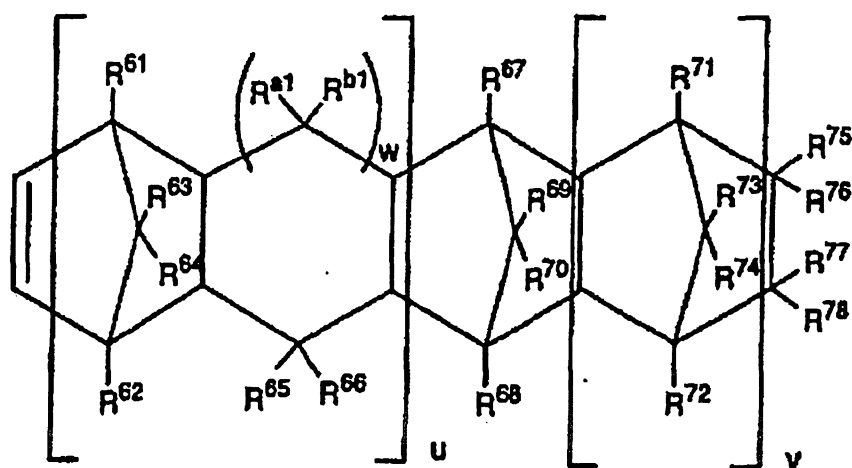
因此，本發明者等人，為解決上述問題而努力研究之結果發現：可提供充分活用聚合體之分子量，具有與其分子量相稱的機械特性之交聯體組成物的於分子鏈之兩末端具有雙鍵之聚烯烴聚合體，最終完成本發明。

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、含有其之組成物或交聯體、及使用上述交聯體之成形體或多層積層體，具體而言，由以下 [1]~[19] 提供。

[1]一種兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其含有來自由乙烯(a)、碳數 3~20 之  $\alpha$ -烯烴(b)、以下述通式 [I]、[II]及 [III]表示之環狀烯烴(c)所組成之群組中選擇的至少一種構成單位，且

- 1)對整個分子鏈之兩末端的末端乙烯化率為 70%以上，
- 2)於 135°C 十氫萘溶液中所測定的極限黏度  $[\eta]$  為 0.01~10 dl/g 之範圍。

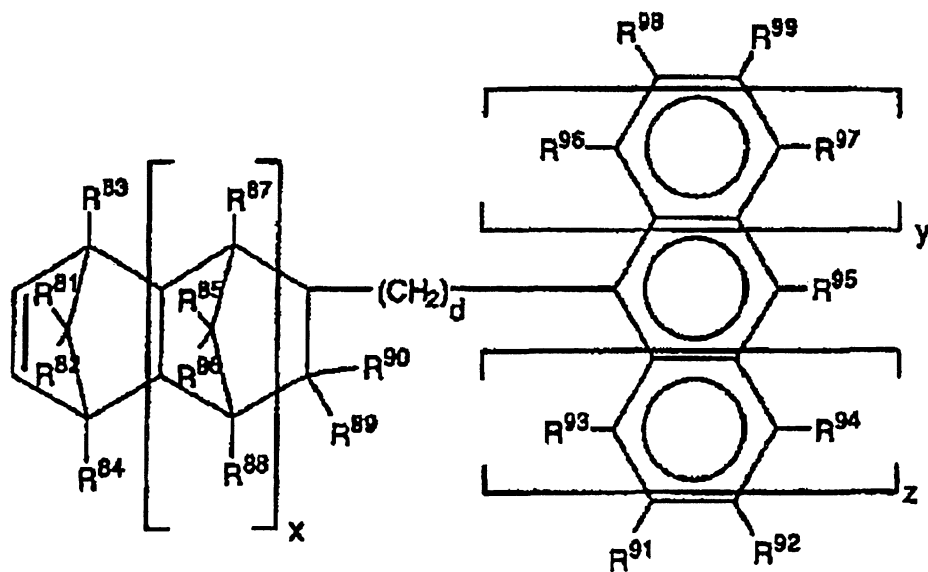
[化 1]



[I]

(式 [I] 中， $u$  為 0 或 1， $v$  為 0 或 1 以上之整數， $w$  為 0 或 1， $R^{61} \sim R^{78}$  以及  $R^{a1}$  及  $R^{b1}$ ，互相可相同亦可不同，為氫原子、鹵原子或烴基， $R^{75} \sim R^{78}$  可互相鍵結形成單環或多環，且該單環或多環可具有雙鍵，又，可由  $R^{75}$  與  $R^{76}$ 、或由  $R^{77}$  與  $R^{78}$  形成亞烷基。)

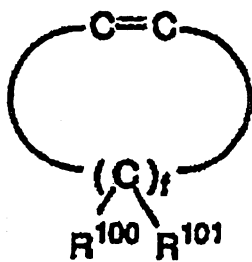
[化 2]



[II]

(式[II]中， $x$ 及 $d$ 為0或1以上之整數， $y$ 及 $z$ 為0、1或2， $R^{81} \sim R^{99}$ 互相可相同亦可不同，為氫原子、鹵原子、脂肪族烴基、芳香族烴基或烷氧基， $R^{89}$ 及 $R^{90}$ 鍵結的碳原子、與 $R^{93}$ 鍵結的碳原子或 $R^{91}$ 鍵結的碳原子，可直接或經由碳原子數為1~3之伸烷基而鍵結，又， $y=z=0$ 時， $R^{95}$ 與 $R^{92}$ 或 $R^{95}$ 與 $R^{99}$ 可互相鍵結形成單環或多環之芳香族環。)

[化 3]



[III]

(式[III]中， $R^{100}$ 、 $R^{101}$  互相可相同亦可不同，表示氫原子或碳原子數為 1~5 之烴基， $f$  為  $1 \leq f \leq 18$  之整數。)

[2]如上述[1]之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，上述  $\alpha$ -烯烴(b)為至少 1 種碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)。

[3]如上述[1]之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，上述  $\alpha$ -烯烴(b)為丙烯(e)。

[4]如上述[3]之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，來自上述[3]中揭示之丙烯(e)之構成單位，滿足以下條件 i)~iii)之任一種：

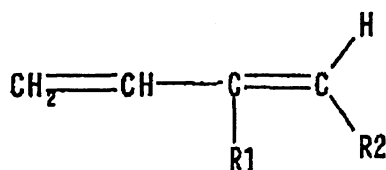
i)根據  $^{13}\text{C}$ -NMR 求得的內消旋三元組分率(mm)為 50%以上，

ii)根據  $^{13}\text{C}$ -NMR 求得的外消旋三元組分率(rr)為 50%以上，或

iii)根據  $^{13}\text{C}$ -NMR 求得的內消旋三元組分率未滿 50%且外消旋三元組分率未滿 50%。

[5]如上述[1]至[4]中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，進而含有來自下述通式[IV]之多烯(d)的構成單位。

[化 4]



[IV]

(式[IV]中， $R^1$ 、 $R^2$  互相可相同亦可不同，為氫原子、碳數 1~8 之烷基或芳基， $R^1$  與  $R^2$  之至少一方為氫。)

[6]如上述[1]至[4]中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a，相對於來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位的莫耳數 b、及來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c 之比( $a/(b+c)$ )為 99/1~50/50 之範圍。

[7]如上述[5]之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a，相對於來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位的莫耳數 b、來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c、及來自多烯(d)之構成單位的莫耳數 d 之比( $a/(b+c+d)$ )為 99/1~50/50 之範圍。

[8]如上述[1]至[4]中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，含有來自丙烯(e)、及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的構成單位，作為來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位，

來自上述丙烯(e)之構成單位的莫耳數 e，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a、來自碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之構成單位的莫耳數 f、及來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c 之比( $e/(a+f+c)$ )為 99/1~50/50 之範圍。

[9]如上述[5]之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，含有來自丙烯(e)、及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的構成單位，作為來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位，

來自上述丙烯(e)之構成單位的莫耳數 e，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a、來自碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的構成單位之莫耳數 f、來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c、及來自多烯(d)之構成單位的莫耳數 d 之比( $e/(a+f+c+d)$ )為 99/1~50/50 之範圍。

[10]如上述[1]至[4]中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，含有來自丙烯(e)、及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之構成單位，作為來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位，

來自上述碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的構成單位之莫耳數 f，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a、來自丙烯(e)之構成單位的莫耳數 e 及來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c 之比( $f/(a+e+c)$ )為 99/1~50/50 之範圍。

[11]如上述[5]之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，含有來自丙烯(e)、及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之構成單位，作為來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位，

來自上述碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的構成單位之莫耳數 f，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a，來自丙烯(e)之構成單位的莫耳數 e，來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c 及來自多烯(d)之構成單位的莫耳數 d 之比( $f/(a+e+c+d)$ )為 99/1~50/50 之範圍。

[12]如上述[5]或[7]中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，上述聚合體含有來自上述  $\alpha$ -烯烴

(b)、環狀烯烴(c)、及多烯(d)之構成單位，

上述  $\alpha$ -烯烴(b)係自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、及 4-甲基-1-戊烯中所選擇的至少 1 種，

環狀烯烴(c)係自上述通式[I]及[II]中所選擇的至少 1 種，

上述多烯(d)係自 5-亞乙基-2-降萜烯、5-乙烯基-2-降萜烯、二環戊二烯、1,3-丁二烯、及異戊二烯中所選擇的至少 1 種。

[13]如上述[9]或[11]中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，上述聚合體含有來自上述丙烯(e)、碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)、環狀烯烴(c)、及多烯(d)之構成單位，

上述  $\alpha$ -烯烴(f)係自 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、及 4-甲基-1-戊烯中所選擇的至少 1 種，

上述環狀烯烴(c)係自上述通式[I]及[II]中所選擇的至少 1 種，

上述多烯(d)係自 5-亞乙基-2-降萜烯、5-乙烯基-2-降萜烯、二環戊二烯、1,3-丁二烯、及異戊二烯中所選擇的至少 1 種。

[14]如上述[12]之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，上述聚合體含有來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)、環狀烯烴(c)、及多烯(d)之構成單位，

上述  $\alpha$ -烯烴(b)係丙烯及/或 1-丁烯，

上述環狀烯烴(c)係自上述通式[I]及[II]中所選擇的

至少 1 種，

上述多烯(d)係 1,3-丁二烯。

[15]一種熱可塑性樹脂組成物，其包含如上述[1]至[14]中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，以及至少一種其他熱可塑性樹脂(A)。

[16]一種交聯性樹脂組成物，其包含：如上述[1]至[14]中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體或如上述[15]之熱可塑性樹脂組成物，以及自硫(B-1)、1 分子中具有至少 2 個以上氫矽烷基之化合物(B-2)、及有機過氧化物(B-3)中所選擇的至少 1 種。

[17]一種交聯體組成物，其係將如上述[16]之組成物之至少一部分交聯而成者。

[18]一種成形體，其係由如上述[1]至[14]中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、如上述[15]之熱可塑性樹脂組成物、如上述[16]之交聯性樹脂組成物、或如上述[17]之交聯體組成物而成。

[19]一種多層積層體，其具有由如上述[1]至[14]中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、

如上述[15]之熱可塑性樹脂組成物、

如上述[16]之交聯性樹脂組成物、或如上述[17]之交聯體組成物形成之至少 1 層。

(發明效果)

本發明可提供：

可藉由 LIM 成形、射出成形、轉移成形、壓縮成形等進

行成形加工的、兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、含有其之熱可塑性樹脂組成物以及交聯性樹脂組成物、機械特性優異的交聯體組成物、及使用上述交聯體組成物之成形體以及多層積層體。

又，本發明可提供：

滿足烯烴系樹脂通常具有的耐酸性、耐透氣性、耐水解性及耐動態疲勞性之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體。

### 【實施方式】

[兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體]

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，係含有來自由乙烯(a)、碳數 3~20 之  $\alpha$ -烯烴(b)、以上述通式 [I]、[II]及 [III]表示之環狀烯烴(c)所組成之群組中所選擇的至少 1 種構成單位之聚合體。

[碳數 3~20 之  $\alpha$ -烯烴(b)]

作為碳數 3~20 之  $\alpha$ -烯烴(b)之具體例，可列舉：丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、4,4-二甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、4-乙基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、1-辛烯、3-甲基-1-丁烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、及 1-二十烯等。

作為上述  $\alpha$ -烯烴(b)，較佳的是碳數 3~10 之  $\alpha$ -烯烴，尤佳的是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯。

該等  $\alpha$ -烯烴(b)，可單獨使用，或亦可組合 2 種以上使用。

又，於組合 2 種以上  $\alpha$ -烯烴(b)而使用之情況下，尤佳的是彼等之 1 種為丙烯(e)，且，其他  $\alpha$ -烯烴(b)為碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)至少 1 種。

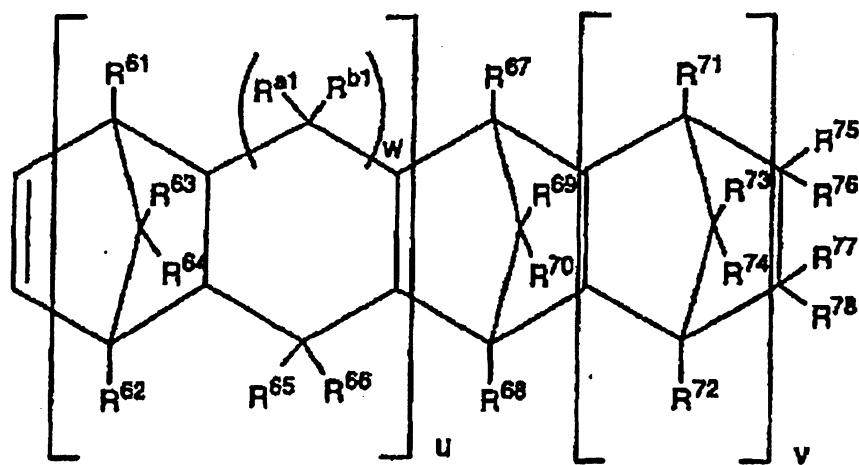
[環狀烯烴]

環狀烯烴(c)係自上述通式[I]、[II]及[III]中所選擇的至少 1 種。

[通式[I]之環狀烯烴]

首先，對以下述通式[I]表示之環狀烯烴加以說明。

[化 5]



[I]

上述式[I]中， $u$  為 0 或 1， $v$  為 0 或 1 以上之整數， $w$  為 0 或 1， $R^{61} \sim R^{78}$  以及  $R^{a1}$  及  $R^{b1}$  為氫原子、鹵原子或烴基，互相可相同亦可不同。

作為上述鹵原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

又，作為上述烴基，可列舉：碳原子數為 1~20 之烷基、

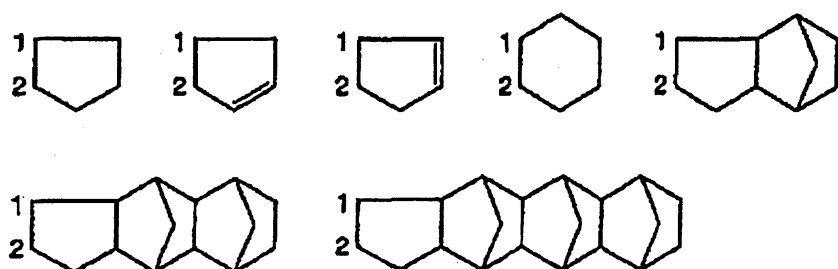
碳原子數為 1~20 之鹵化烷基、碳原子數為 3~15 之環烷基、芳香族烴基、及具有 1 個以上雙鍵之脂肪族不飽和烴基。

作為上述烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基、十八烷基等。作為上述鹵化烷基，可列舉上述烷基之至少 1 個氫原子被鹵原子取代之基團。作為上述環烷基，可列舉環己基等。作為上述芳香族烴基，可列舉苯基、萘基等。作為上述脂肪族不飽和烴基，可列舉乙烯基、烯丙基等。

於上述通式 [I] 中， $R^{75}$  與  $R^{76}$ 、 $R^{77}$  與  $R^{78}$ 、 $R^{75}$  與  $R^{77}$ 、 $R^{76}$  與  $R^{78}$ 、 $R^{75}$  與  $R^{78}$ 、或  $R^{76}$  與  $R^{77}$  分別鍵結（互相共用），可形成單環或多環之基團。如此而形成的單環或多環可具有雙鍵。

作為上述單環或多環之例，可列舉如以下者。

[化 6]



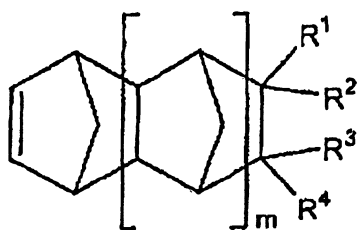
再者，於上述例示中，附有 1 或 2 之編號的碳原子，表示上述通式 [I] 中  $R^{75}$  ( $R^{76}$ ) 或  $R^{77}$  ( $R^{78}$ ) 分別鍵結的碳原子。該等以通式 [I] 表示之化合物中，可以多環少於單環之含量獲得高 Tg 之共聚物，故就耐熱性之方面而言，較好的是多環。又，優點係可以較少的環狀烯烴投入量進行製造。

又，可由  $R^{75}$  與  $R^{76}$ 、或由  $R^{77}$  與  $R^{78}$  形成亞烷基。

上述亞烷基通常係碳原子數為 1~20 之亞烷基。作為此種亞烷基，可列舉：亞甲基 ( $\text{CH}_2=$ )、亞乙基 ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ )、亞丙基 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ) 及異亞丙基 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$ ) 等。

作為以上述通式 [I] 表示之環狀烯烴，可列舉以下述通式 [V] 表示之環狀烯烴。

[化 7]



[V]

上述式 [V] 中， $m$  為 0~2 之整數， $R^1 \sim R^4$  互相可相同亦可不同，表示自由氫原子、鹵原子及烴基所組成之群組中所選擇的原子或基團。

作為上述鹵原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

作為上述烴基，可列舉：碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之鹵化烷基、碳數 3~15 之環烷基、碳數 6~20 之芳香族烴基及具有 1 個以上雙鍵之脂肪族不飽和烴基等。

作為上述烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基、及十八烷基等。作為上述鹵化烷基，可列舉上述烷基之至少 1 個氫原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵原子取代之基團。作為

上述環烷基，可列舉環己基等。作為上述芳香族烴基，可列舉苯基、萘基等。作為上述不飽和烴基，可列舉乙烯基、烯丙基等。

上述  $R^1 \sim R^4$  中之任意 2 個分別鍵結(互相共用)，可形成單環或多環。所謂  $R^1 \sim R^4$  中之任意 2 個，係  $R^1$  與  $R^2$ 、 $R^3$  與  $R^4$ 、 $R^1$  與  $R^3$ 、 $R^2$  與  $R^4$ 、 $R^1$  與  $R^4$ 、或  $R^2$  與  $R^3$ 。進而，該形成之單環或多環可具有雙鍵。

進而，上述式(V)中，可由  $R^1$  與  $R^2$ 、或  $R^3$  與  $R^4$  形成亞烷基。

上述亞烷基通常係碳數 1~20 之亞烷基。作為此種亞烷基，可列舉：亞甲基( $\text{CH}_2=$ )、亞乙基( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ )、亞丙基( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ )及異亞丙基( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$ )等。

以上述式[V]表示之環狀烯烴，較佳的是滿足以下(i)~(iv)之任一者。

(i)  $R^1 \sim R^4$  互相鍵結而形成的單環或多環具有雙鍵

(ii)  $R^1$  與  $R^2$ 、或  $R^3$  與  $R^4$  形成亞烷基

(iii)  $R^1$  與  $R^3$ 、或  $R^2$  與  $R^4$  互相鍵結形成雙鍵

(iv)  $R^1 \sim R^4$  中之至少 1 個係具有 1 個以上雙鍵之脂肪族不飽和烴基

作為上述(i)~(iv)之例，可列舉：

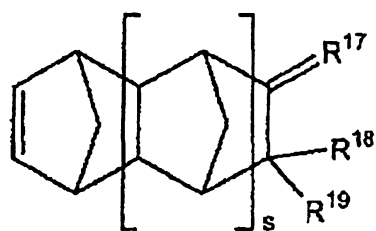
a)  $R^1$  與  $R^2$ 、或  $R^3$  與  $R^4$  形成亞烷基的、以下述式[VI]表示之含有亞烷基之環狀烯烴(c-1)、

b)  $R^1 \sim R^4$  中之任意 2 個互相鍵結而形成具有 1 個以上雙鍵之單環或多環的多環式環狀烯烴(c-2)、

c)  $R^1 \sim R^4$  之至少 1 個係具有 1 個以上雙鍵之 1 價不飽和烴基的含有不飽和烴基之環狀烯烴(c-3)、

d)  $R^1$  與  $R^3$ 、或  $R^2$  與  $R^4$  互相鍵結形成雙鍵，將橋頭碳原子彼此或縮合環之共用碳原子彼此連結之線作為對稱軸，而環具有左右對稱性的環對稱性環狀烯烴(c-4)等。

[化 8]



[VI]

上述式[VI]中，s 為 0~2 之整數、 $R^{17}$  為亞烷基， $R^{18}$  以及  $R^{19}$  互相可相同亦可不同，表示自由氫原子、鹵原子及烴基所組成之群組中所選擇的原子或基團，可由  $R^{18}$  與  $R^{19}$  形成亞烷基。

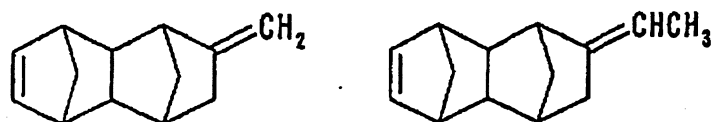
作為上述亞烷基，可列舉：亞甲基、亞乙基、亞丙基、異亞丙基等碳數 1~20 之亞烷基。作為上述鹵原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

又，作為上述烴基，可列舉：碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之鹵化烷基、碳數 3~15 之環烷基及碳數 6~20 之芳香族烴基等。

作為以上述式[VI]表示之含有亞烷基之環狀烯烴(c-1)之具體例，可列舉：5-亞甲基-2-降萜烯、5-亞乙基-2-降

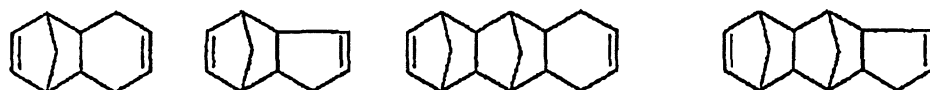
萜烯(ENB)、5-異亞丙基-2-降萜烯及下述化合物等。該等之中較佳的是5-亞乙基-2-降萜烯。

[化 9]



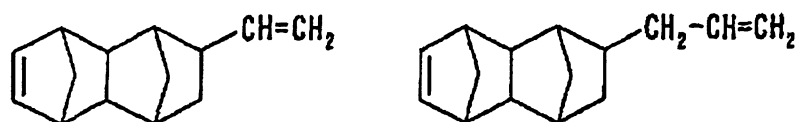
作為多環式環狀烯烴(c-2)之具體例，可列舉：二環戊二烯(DCPD)、二甲基環戊二烯及下述化合物。

[化 10]



作為含有不飽和烴基之環狀烯烴(c-3)之具體例，可列舉5-乙烯基-2-降萜烯(VNB)及下述化合物等。

[化 11]



作為環對稱性環狀烯烴(c-4)之具體例，可列舉下述化合物。

[化 12]

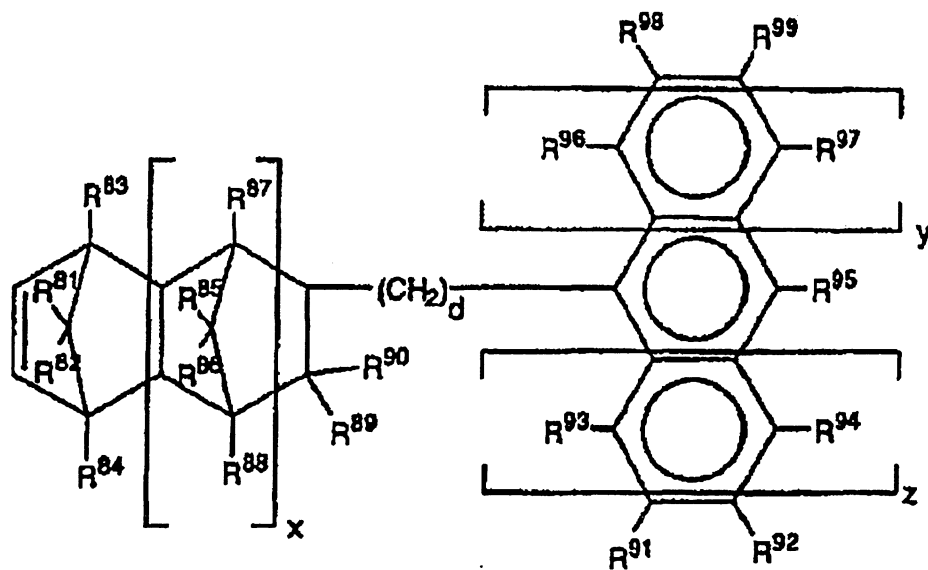


以上述式[V]表示之環狀烯烴中，較佳的是以式[VI]表示之含有亞烷基之多烯、及以(c-3)表示之含有不飽和烴基之環狀烯烴，更佳的是5-乙烯基-2-降萜烯(VNB)。

[通式[II]之環狀烯烴]

繼而，對以通式 [II] 表示之環狀烯烴加以說明。

[化 13]



[II]

上述式 [II] 中， $x$  及  $d$  為 0 或 1 以上之整數， $y$  及  $z$  為 0、1 或 2， $R^{81} \sim R^{99}$  為氫原子、鹵原子、脂肪族烴基、芳香族烴基或烷氧基，互相可相同亦可不同。

作為上述鹵原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

作為上述脂肪族烴基，可列舉碳原子數為 1~20 之烷基或碳原子數為 3~15 之環烷基。作為上述烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基、十八烷基等。作為上述環烷基，可列舉環己基等。

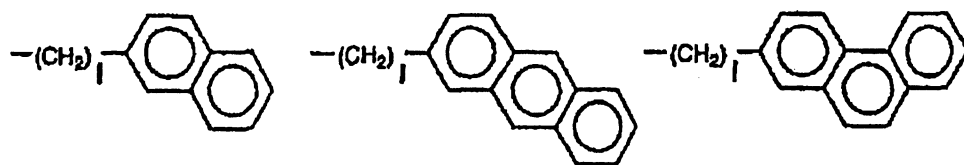
作為上述芳香族烴基，可列舉芳基、芳烷基等。作為上述芳基，可列舉苯基、甲苯基、萘基、苜基等。作為上述芳烷基，可列舉苯基乙基等。

作為上述烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基等。

此處， $R^{89}$  及  $R^{90}$  鍵結的碳原子、與  $R^{93}$  鍵結的碳原子或  $R^{91}$  鍵結的碳原子，可直接或經由碳原子數為 1~3 之伸烷基鍵結。即，於上述二個碳原子經由伸烷基鍵結之情況下， $R^{89}$  與  $R^{93}$ 、或  $R^{90}$  與  $R^{91}$ ，可互相共用，而形成亞甲基 ( $-\text{CH}_2-$ )、伸乙基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) 或伸丙基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) 中之任一伸烷基。

進而，於  $y=z=0$  時， $R^{95}$  與  $R^{92}$  或  $R^{95}$  與  $R^{99}$  可互相鍵結而形成單環或多環芳香族環。作為其例，可列舉由  $R^{95}$  與  $R^{92}$  形成的如以下之芳香族環。下述之基團中， $l$  與上述式 [II] 中之  $d$  相同，為 0 或 1 以上之整數。

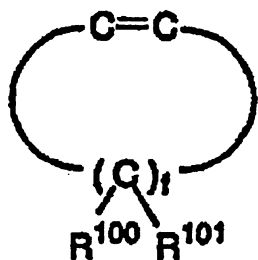
[化 14]



[通式 [III] 之環狀烯烴]

對以下述通式 [III] 表示之環狀烯烴加以說明。

[化 15]



[III]

上述式 [III] 中， $f$  為  $1 \leq f \leq 18$  之整數， $R^{100}$  與  $R^{101}$  為氫原子或碳原子數為 1~5 之烴基，互相可相同亦可不同。

作為上述烴基，較佳的是碳原子數為 1~5 之烷基、碳原子數為 1~5 之鹵化烷基、及碳原子數為 1~5 之環烷基。

作為上述烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、戊基等。作為上述鹵化烷基，可列舉上述烷基的至少 1 個氫原子被鹵原子取代之基團。

作為以上述式 [I] 表示之環狀烯烴，可列舉：三環-3-癸烯衍生物、三環-3-十一烯衍生物、四環-3-十二烯衍生物、五環-4-十五烯衍生物、五環十五烷二烯衍生物、五環-3-十五烯衍生物、五環-4-十六烯衍生物、五環-3-十六烯衍生物、六環-4-十七烯衍生物、七環-5-二十烯衍生物、七環-4-二十烯衍生物、七環-5-二十一烯衍生物、八環-5-二十二烯衍生物、九環-5-二十五烯衍生物、九環-6-二十六烯衍生物；作為以上述式 [II] 表示之環狀烯烴，可列舉：環戊二烯-萘加成物、1,4-亞甲基-1,4,4a,9a-四氫萘衍生物、1,4-亞甲基-1,4,4a,5,10,10a-六氫萘衍生物；作為以上述式 [III] 表示之環狀烯烴，可列舉碳數 3~20 之環烷烴衍生物等。

作為上述 [I] 之化合物的具體例，可列舉：三環 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-癸烯、2-甲基三環 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-癸烯等三環-3-癸烯衍生物，三環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-十一烯、7-甲基三環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-十一烯等三環-3-十一烯衍生物；

四環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、8-甲基四環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、8-乙基四環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、8-丙基四環

- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-丁基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-異丁基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-己基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-環己基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-十八烷基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、5,10-二甲基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、2,10-四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8,9-四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-乙基-9-甲基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、11,12-二甲基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、2,7,9-三甲基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、2,7-二甲基-9-乙基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、9-異丁基-2,7-二甲基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8,11,12-三甲基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-乙基-11,12-二甲基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-異丁基-11,12-二甲基四環
- 環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、2,7,8,9-四甲基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-亞乙基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-亞乙基-9-甲基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-亞乙基-9-乙基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-亞乙基-9-異丙基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-亞乙基-9-丁基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-正亞丙基四環
- [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十二烯、8-正亞丙基-9-甲基四環

$[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8-正亞丙基-9-乙基四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8-正亞丙基-9-異丙基四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8-正亞丙基-9-丁基四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8-異亞丙基四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8-異亞丙基-9-甲基四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8-異亞丙基-9-乙基四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8-異亞丙基-9-異丙基四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8-異亞丙基-9-丁基四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8-氯四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8-溴四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8-氯四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯、8,9-二氯四環  
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯等四環  $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯衍生物；

五環  $[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]$ -4-十五烯、1,3-二甲基五環  
 $[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]$ -4-十五烯、1,6-二甲基五環  
 $[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]$ -4-十五烯、14,15-二甲基五環  
 $[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]$ -4-十五烯等五環  
 $[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]$ -4-十五烯衍生物，五環  
 $[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]$ -3-十五烯、甲基取代五環  
 $[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]$ -3-十五烯等五環  
 $[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]$ -3-十五烯衍生物，五環  
 $[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]$ -4,10-十五烷二烯等五環癸二烯化合物；

五環  $[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]$ -3-十六烯、10-甲基-五環  
 $[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]$ -3-十六烯、10-乙基-五環  
 $[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]$ -3-十六烯、10,11-二甲基-五環  
 $[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]$ -3-十六烯等五環  
 $[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]$ -3-十六烯衍生物，五環  
 $[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]$ -4-十六烯、1,3-二甲基五環  
 $[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]$ -4-十六烯、1,6-二甲基五環  
 $[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]$ -4-十六烯、15,16-二甲基五環  
 $[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]$ -4-十六烯等五環  
 $[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]$ -4-十六烯衍生物；

六環  $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]$ -4-十七烯、11-甲基六  
環  $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]$ -4-十七烯、11-乙基六環  
 $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]$ -4-十七烯、11-異丁基六環  
 $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]$ -4-十七烯、1,6,10-三甲基  
-12-異丁基六環  $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]$ -4-十七烯等  
六環  $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]$ -4-十七烯衍生物；

七環  $[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]$ -5-二十烯等七環  
-5-二十烯衍生物，七環  
 $[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]$ -4-二十烯、二甲基取代  
七環  $[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]$ -4-二十烯等七環  
 $[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]$ -4-二十烯衍生物，七環  
 $[8.8.0.1^{2,9}.1^{10,17}.0^{3,8}.0^{12,17}]$ -5-二十烯，七環  
 $[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]$ -5-二十烯、14-甲基-七環  
 $[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]$ -5-二十烯、三甲基取代七環

[8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-二十烯等七環-5-二十烯衍生物；

八環[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-二十二烯、14-甲基八環[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-二十二烯、14-乙基八環[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-二十二烯等八環[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-二十二烯衍生物，九環[10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>]-5-二十五烯、三甲基取代九環[10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>]-5-二十五烯等九環[10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>]-5-二十五烯衍生物，九環[10.10.1.1<sup>5,8</sup>.1<sup>14,21</sup>.1<sup>165,19</sup>.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>13,22</sup>.0<sup>15,20</sup>]-6-二十六烯等九環[10.10.1.1<sup>5,8</sup>.1<sup>14,21</sup>.1<sup>165,19</sup>.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>13,22</sup>.0<sup>15,20</sup>]-6-二十六烯衍生物。

作為上述[II]之化合物的具體例，可列舉：環戊二烯-萘加成物、14-亞甲基-1,4,4a,9a-四氫萘、1,4-亞甲基-1,4,4a,5,10,10a-六氫蔥、8-苯基-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、8-甲基-8-苯基-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、8-苄基-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、8-甲苄基-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、8-乙基苄基-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、8-異丙基苄基-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、8,9-二苄基-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、8-聯苄基-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、8-(β-萘

基 )-[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十 二 烯 、 8-( $\alpha$ - 萘 基 )-[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- 十 二 烯 、 8- 蒽 基 -[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、於環戊二烯-蒈加成物上進而加成環戊二烯之化合物、11,12-苯并-五環 [6.5.1.1<sup>3,5</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-十五烯、11,12-苯并-五環 [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-十六烯、11-苯基-六環 [6.6.1.1<sup>3,5</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-十七烯、14,15-苯并-七環 [8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>]-5-二十烯等。

作為上述 [III] 之化合物的具體例，可列舉：環丙烯、環丁烯、環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯、環癸烯、環十二烯、環二十烯等。

該等環狀烯烴中，較佳的是降萜烯、5-乙基-2-降萜烯、5-乙烯基-2-降萜烯、四環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯衍生物及六環 [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-十七烯衍生物，更佳的是降萜烯、四環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯(以下，簡稱為 TD。 )。

該等環狀烯烴可單獨使用，或亦可組合 2 種以上使用。將 2 種以上環狀烯烴組合使用之情況下，於以 [I]、[II]、[III] 式表示之環狀烯烴群組中，可將 2 種以上以其中之一式表示之環狀烯烴組合使用，或亦可將 2 種以上以多數式表示之環狀烯烴組合使用。

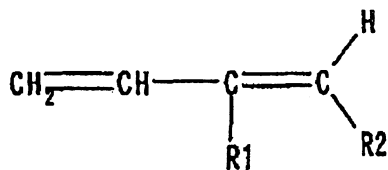
以上述式 [I]、[II] 及 [III] 表示之環狀烯烴，可藉由公知之方法製造。例如，關於上述式 [I]、[II]，可藉由環戊二烯、與具有與目標物質之殘留部分相對應之結構的烯

烴類之狄耳士-阿德爾反應而製造。

[多烯]

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，進而可含有來自以下述通式[IV]表示之多烯(d)的結構單位。

[化 16]



[IV]

上述式[IV]中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  互相可相同亦可不同，為氫原子、碳數 1~8 之烷基、或芳基， $\text{R}^1$  與  $\text{R}^2$  之至少一方為氫。

作為以上述式[IV]表示之多烯，可列舉：1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-庚二烯、1,3-辛二烯、1-苯基-1,3-丁二烯、1-苯基-2,4-戊二烯、異戊二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-丙基-1,3-丁二烯、2-丁基-1,3-丁二烯、2-戊基-1,3-丁二烯、2-己基-1,3-丁二烯、2-庚基-1,3-丁二烯、2-辛基-1,3-丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯等。

該等之中，就共聚性優異之方面而言，尤佳的是 1,3-丁二烯、及異戊二烯。

該等多烯(d)可單獨使用，或亦可組合 2 種以上使用。

進而，本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，可含有來自除上述乙烯(a)、 $\alpha$ -烯烴(b)、環狀烯烴(c)、及多烯(d)以外的其他單體之構成單位。作為上述其他單

體，可列舉：芳香族乙烯化合物、非共軛二烯、不飽和羧酸酯、乙烯酯等。

該等單體之中，就與所獲得的共聚物以外之樹脂的相容性，及容易製造與  $\alpha$ -烯烴(b)、多烯(d)之共聚物之觀點而言，較佳的是芳香族乙烯化合物。

作為上述芳香族乙烯化合物，可列舉：苯乙烯；鄰甲基苯乙烯，間甲基苯乙烯，對甲基苯乙烯，鄰、對-二甲基苯乙烯，鄰乙基苯乙烯，間乙基苯乙烯，對乙基苯乙烯等烷基苯乙烯；甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙酸乙烯基苄酯、羥基苯乙烯、鄰氯苯乙烯、對氯苯乙烯、二乙烯苯等含官能基之苯乙烯衍生物；3-苯基丙烯、4-苯基丁烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等。該等之中，較佳的是苯乙烯及4-甲氧基苯乙烯。

#### [單體之較佳組合]

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，係藉由將上述乙烯(a)、碳數3~20之 $\alpha$ -烯烴(b)、環狀烯烴(c)、多烯(d)進行聚合或共聚合而得之聚合體。

該等(a)、(b)、(c)、及(d)各較佳的單體如上述，作為上述(a)、(b)、(c)、及(d)之單體的組合，較佳的是下述組合。

自上述乙烯(a)、碳數4~20之 $\alpha$ -烯烴(f)、環狀烯烴(c)中所選擇的至少1種單體之組合。

自上述乙烯(a)、丙烯(e)、環狀烯烴(c)中所選擇的至少1種單體之組合。

進而，其他較佳的組合如以下。

(1) 自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、及 4-甲基-1-戊烯中所選擇的至少 1 種  $\alpha$ -烯烴(b)，自 5-亞乙基-2-降萜烯、5-亞乙烯基-2-降萜烯、5-乙烯基-2-降萜烯等以上述通式 [I] 及 [II] 表示之單體中所選擇的至少 1 種環狀烯烴(c)，與自 1,3-丁二烯、及異戊二烯中所選擇的至少 1 種多烯(d)之組合。

(2)  $\alpha$ -烯烴(b)為碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的情況下，係自 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、及 4-甲基-1-戊烯中所選擇的至少 1 種  $\alpha$ -烯烴(f)，自 5-亞乙基-2-降萜烯、5-亞乙烯基-2-降萜烯、5-乙烯基-2-降萜烯等具有降萜烯結構之單體中所選擇的環狀烯烴(c)，與自 1,3-丁二烯、及異戊二烯中所選擇的至少 1 種多烯(d)之組合。

(3) 自丙烯、及 1-丁烯中所選擇的至少 1 種  $\alpha$ -烯烴(b)，自以上述通式 [I] 及 [II] 表示之單體中所選擇的至少 1 種環狀烯烴(c)，與 1,3-丁二烯[多烯(d)]之組合。

(4) 乙烯(a)，自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、及 4-甲基-1-戊烯中所選擇的至少 1 種  $\alpha$ -烯烴(b)，與多烯(d)之組合。

(5) 乙烯(a)，自 5-亞乙基-2-降萜烯、5-亞乙烯基-2-降萜烯、5-乙烯基-2-降萜烯、四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯、六環[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-十七烯衍生物等以上述通式 [I] 及 [II] 表示之單體中所選擇的環狀烯烴(c)，與多烯(d)之組合。

(6) 丙烯(e)及多烯(d)之組合。

[聚合體之特性(1): 末端乙烯化率]

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，對整個分子鏈之兩末端的末端乙烯化率(以下，僅簡稱為末端乙烯化率。)為 70%以上。末端乙烯化率未滿 70%之情況下，存在如下傾向：因交聯時的交聯部位不足，故交聯變得不充分，所獲得之交聯體組成物的機械特性未提升。

末端乙烯化率係，根據：藉由 GPC 而獲得的數量平均分子量、藉由  $^1\text{H-NMR}$  而獲得的每 1000 個碳之乙烯基的個數、及藉由  $^{13}\text{C-NMR}$  而獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體的組成而算出。此處，藉由 GPC 而獲得的數量平均分子量係，於乙烯含量超過 50 mol%之情況下，使用聚乙烯換算分子量，於丙烯含量超過 50 mol%之情況下，使用聚丙烯換算分子量，根據測定結果換算成數量平均分子量。又，藉由 NMR 測定而獲得的化學位移可根據 Makromol. Chem., 192, 第 2591-2601 頁(1991 年)中揭示之化學位移進行歸屬。

[聚合體之結構特性]

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，存在如下情況：其具有來自碳數 3~20 之  $\alpha$ -烯烴(b)、多烯(d)的 1,2 加成體(包括 3,4 加成體)、1,4 加成體之各構成單位，形成於主鏈中的五員環(環戊烷環)之各構成單位以及三員環(環丙烷環)之各構成單位。

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，根據其製

造中所用的單體，具有分別來自上述乙烯(a)、 $\alpha$ -烯烴(b)、環狀烯烴(c)、多烯(d)之構成單位。

又，於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，為含有來自多烯(d)之構成單位的聚合體之情況下，存在如下情況：含有來自多烯(d)之 1,2 加成體(包括 3,4 加成體)、及 1,4 加成體的至少 1 個結構單位，進而，於聚合體之主鏈中含有三員環(環丙烷環)。

進而，於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，為含有來自乙烯(a)或  $\alpha$ -烯烴(b)、及多烯(d)之構成單位的聚合體之情況下，存在如下情況：於聚合體之主鏈中含有五員環(環戊烷環)。

再者，本說明書中，統一表示 1,2 加成體以及 3,4 加成體之情況下，記明為 1,2 加成體(包括 3,4 加成體)。

(1)於本發明之聚合體含有來自多烯(d)之構成單位之情況下，由多烯(d)衍生的 1,2 加成體，於聚合體中之側鏈上形成雙鍵，而 1,4 加成體，於聚合體中之主鏈上形成順或反之雙鍵。

來自上述 1,2 加成體之側鏈上的雙鍵與來自 1,4 加成體之主鏈上的雙鍵之莫耳比(來自 1,2 加成體之側鏈上的雙鍵之莫耳數/來自 1,4 加成體之主鏈上的雙鍵莫耳數)，較佳的是 5/95~99/1，更佳的是 10/90~99/1。進而，例如丁二烯般，於[IV]式中  $R^1$  為氫原子且  $R^2$  為氫原子或烷基之情況下，更佳的是上述莫耳比為 12/88~90/10。又，例如異戊二烯般，於[IV]式中  $R^1$  為烷基且  $R^2$  為氫原子之

情況下，更佳的是上述莫耳比為 20/80~90/10。若上述雙鍵以此種莫耳比存在於共聚物中，則共聚物之耐候性、耐熱性、交聯效率、耐寒性、改質效率提升，故較理想。

(2)於本發明之聚合體含有自乙烯(a)及  $\alpha$ -烯烴(b)中所選擇的至少 1 種單體以及來自多烯(d)之構成單位的情況下，存在如下情況：存在經由其主鏈中所鄰接的至少 2 個碳原子而形成的五員環(環戊烷環)。1,2-加成體與 1,4-加成體之合計的莫耳數，與五員環之莫耳數之比，較佳的是 20/80~90/10。進而，若考慮到所獲得的聚合體之玻璃轉移溫度  $T_g$  與碘價之平衡，則上述莫耳比較佳的是 30/70~80/20。若上述莫耳比處於此種範圍，則存在如下傾向：由含有來自  $\alpha$ -烯烴(b)、多烯(d)之構成單位的聚合體所獲得的成形品之透明性達到良好。

上述五員環有順與反二種。該五員環形成的機制尚不明瞭，但一般認為由  $\alpha$ -烯烴、與 1,3-共軛多烯等多烯(d)形成。

如後述，於含有來自乙烯(a)及  $\alpha$ -烯烴(b)中所選擇的至少 1 種單體、以及多烯(d)之構成單位的聚合體之製造中，首先製造成為其前驅體的、含有來自乙烯(a)及  $\alpha$ -烯烴(b)中所選擇的至少 1 種單體、以及多烯(d)之構成單位的、分子主鏈內具有雙鍵的聚烯烴聚合體。於其前驅體聚合時，存在如下情況：於多烯(d)進行 1,2 加成或 3,4 加成後，乙烯(a)或  $\alpha$ -烯烴(b)進行加成。此時，一般認為產生分子內環化，形成五員環。

於本發明之聚合體含有來自多烯(d)的構成單位之情況下，存在如下情況：其主鏈中存在三員環(環丙烷環)。

一般認為上述三員環(環丙烷環)，係於形成由以 1,3-丁二烯為代表的多烯(d)衍生的 1,2-加成體、3,4-加成體後，藉由分子內環化而形成。

如後述，於含有來自多烯(d)之構成單位的聚合體之製造中，首先製造成為其前驅體的、含有來自多烯(d)之構成單位的、分子主鏈內含有雙鍵的聚烯烴聚合體。於其前驅體聚合時，存在多烯(d)進行 1,2 加成或 3,4 加成之情況。並且，一般認為：該 1,2-加成體、3,4-加成體進行分子內環化，形成三員環。

一般認為該等五員環、及三員環有助於提升對本發明之聚合體以外的聚合體之相容性。

於本發明之聚合體中，形成上述三員環及五員環之兩者的情況下，較佳的是該三員環與五員環的形成莫耳比(三員環之莫耳數/五員環之莫耳數)為 0.1/99.9~50/50，更好的是 0.1/99.9~30/70。

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中所含的上述構成單位，具體而言，藉由以下方法進行確定。

a)<sup>1</sup>H-NMR測定，係使用直徑為 5 mm 之 NMR 樣品管以 400 MHz 之日本電子公司製造之 NMR(EX400)進行測定。

b)<sup>1</sup>H-NMR 測定之條件如以下。

樣品濃度：20 mg/0.5 ml

測定溶劑：氘化 1,2-二氯苯

測定溫度：120°C

脈衝序列：單脈衝

點數：32768

脈衝寬度：45°

脈衝間隔：7 秒

累計次數：128 次

視窗函數：指數

化學位移基準：將主訊號(長鏈 CH<sub>2</sub>)設為 1.2 ppm。

c) <sup>13</sup>C-NMR 係使用直徑為 5 mm 之 NMR 樣品管以 125 MHz 之日本電子公司製造之 NMR(ECP500)進行測定。

d) <sup>13</sup>C-NMR 測定之條件如以下。

樣品濃度：70 mg/0.5 ml

測定溶劑：氘化 1, 1, 2, 2-四氯甲烷

測定溫度：120°C

脈衝序列：單脈衝 <sup>1</sup>H 寬帶去耦

點數：32768

脈衝寬度：45°

脈衝間隔：5.5 秒

累計次數：8000~10000 次

視窗函數：指數

化學位移基準：將長鏈 CH<sub>2</sub>( $\delta$ )訊號設為 29.73 ppm。

以下，以乙烯/丙烯/1, 3-丁二烯共聚物為具體例表示算出方法。乙烯/丙烯/1, 3-丁二烯共聚物之組成，根據 <sup>1</sup>H-NMR 以及 <sup>13</sup>C-NMR 藉由下式分別算出。此處 Ia 表示訊號

a 之相對積分強度。再者， $^1\text{H-NMR}$  之訊號的歸屬表示於表 A， $^{13}\text{C-NMR}$  之訊號的歸屬表示於表 B。

$$\text{乙烯 (mol\%)} = E / (E + P + BD) \times 100$$

$$\text{丙烯 (mol\%)} = P / (E + P + BD) \times 100$$

$$\text{1,3-丁二烯 (mol\%)} = BD / (E + P + BD) \times 100$$

< $^1\text{H-NMR}$ >

$$E = [\sum H - I_o \times 2R - 5I_q / 2 - 6(I_s / 2 + I_t) + I_u] / 4$$

$$P = (I_o \times R) / 3 + I_q / 2$$

$$BD = I_s / 2 + I_t$$

此處， $R = I_d / (I_a + I_d)$ ，根據  $^{13}\text{C-NMR}$  求得。

$^1\text{H-NMR}$  中，因來自 1,3-丁二烯(1,2 加成)之環結構的訊號與主鏈之訊號重疊，故將 1,3-丁二烯(1,2 加成)之一部分(環結構)看作乙烯而確定乙烯/丙烯/1,3-丁二烯共聚物之組成。

< $^{13}\text{C-NMR}$ >

$$E = [\sum C - 3(I_d + I_h) - 2I_l - 4I_j - 2\{(I_g \text{ 或 } I_e) + I_f\} - 2(I_b + I_c)] / 2$$

$$P = I_d + I_h$$

$$BD = I_l / 2 + I_j + \{(I_g \text{ 或 } I_e) + I_f\} / 2 + (I_b + I_c) / 2$$

此處，1,3-丁二烯(1,2 加成)結構之具體內容(雙鍵/五員環/三員環)係，根據  $^{13}\text{C-NMR}$  之測定結果，藉由下式算出。

$$\text{雙鍵 (\%)} = I_j / 1,3\text{-丁二烯 (1,2 加成)}$$

$$\text{五員環 (\%)} = [\{(I_g \text{ 或 } I_e) + I_f\} / 2] / 1,3\text{-丁二烯 (1,2 加)}$$

成)

三員環(%) =  $\{(I_b + I_c)/2\}/1, 3\text{-丁二烯}(1, 2\text{ 加成})$

$1, 3\text{-丁二烯}(1, 2\text{ 加成}) = I_j + \{(I_g \text{ 或 } I_e) + I_f\}/2 + (I_b + I_c)/2$

此處，雙鍵數係根據  $^1\text{H-NMR}$  以及  $^{13}\text{C-NMR}$  之測定結果，藉由下式分別算出。

$\langle ^1\text{H-NMR} \rangle$

$1, 4\text{ 加成雙鍵數}(\text{個}/1000\text{C}) = 500I_s/\text{總碳數}$

$1, 2\text{ 加成雙鍵數}(\text{個}/1000\text{C}) = 1000I_t/\text{總碳數}$

$\text{乙烯基數}(\text{個}/1000\text{C}) = 1000I_u/\text{總碳數}$

$\text{亞乙烯基數}(\text{個}/1000\text{C}) = 500I_q/\text{總碳數}$

$\text{總碳數} = [\sum H + I_q/2 + I_u + I_s + 2I_t]/2$

$\langle ^{13}\text{C-NMR} \rangle$

$1, 4\text{ 加成雙鍵數}(\text{個}/1000\text{C}) = 500I_l/\sum C$

$1, 2\text{ 加成雙鍵數}(\text{個}/1000\text{C}) = 1000I_j/\sum C$

$\text{乙烯基數}(\text{個}/1000\text{C}) = 1000(I_i + I_k)/\sum C$

$\text{亞乙烯基數}(\text{個}/1000\text{C}) = 1000I_h/\sum C$

此處，末端甲基數係根據  $^{13}\text{C-NMR}$  之測定結果，藉由下式算出。

$\text{末端甲基數}(\text{個}/1000\text{C}) = 1000I_a/\sum C$

[表 1]

表 A

訊號	化學位移 (ppm)	歸屬
o	0.0~0.9	甲基(丙烯、末端)(3H)
p	0.9~2.4	次甲基、亞甲基
q	4.5~4.8	亞乙烯基(2H)
r	4.8~5.0	乙烯基、1,2 加成(2H)
s	5.2~5.4	1,4 加成(2H)
t	5.4~5.6	1,2 加成(1H)
u	5.6~5.8	乙烯基(1H)

[表 2]

表 B

訊號	化學位移 (ppm)	歸屬
a	14.0	末端甲基
b	16.1	三員環次甲基(順, 2C)
c	19.0	三員環次甲基(反, 2C)
d	19.3~22.2	甲基(丙烯)
e	35.4~35.8	五員環亞甲基(反, 2C)
f	42.6~43.1	五員環次甲基(順, 2C)
g	46.0~46.3	五員環次甲基(反, 2C)
h	109.7	亞乙烯基亞甲基
i	111.5	乙烯基亞甲基( $\alpha$ 位分支)
j	113.4	1,2 加成亞甲基
k	114.0~114.1	乙烯基亞甲基
l	130.3~130.7	1,4 加成次甲基(2C)

[聚合體之特性(2)：極限黏度]

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，於 135°C 十氫萘溶液中所測定的極限黏度  $[\eta]$  為 0.01~10 dl/g。作為極限黏度，較佳的是 0.05~7.0 dl/g，更佳的是 0.07~5.0 dl/g。極限黏度處於上述範圍內之情況下，由該聚合體獲得的交聯物之機械特性優異，且聚合體本身之耐酸性、耐透氣性、耐水解性、耐動態疲勞性良好，可進行 LIM 成形、射出成形、轉移成形、壓縮成形等成形加工。

[來自單體之構成單位之莫耳比]

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，較佳的是以如下之莫耳比含有來自乙烯(a)、碳數 3~20 之  $\alpha$ -烯烴(b)、環狀烯烴(c)、多烯(d)、丙烯(e)、及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的構成單位。

(1)於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，為含有來自乙烯(a)、 $\alpha$ -烯烴(b)、及環狀烯烴(c)之各構成單位的聚合體之情況下，來自上述乙烯(a)之構成單位之莫耳數 a，相對於來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位之莫耳數 b、及來自環狀烯烴(c)之構成單位之莫耳數 c 的比 ( $a/(b+c)$ )，較佳的是處於 99/1~50/50 之範圍，更佳的是處於 99/1~55/45 之範圍，更佳的是處於 97/3~60/40 之範圍。若上述莫耳比超過 99/1，則所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體存在柔軟性差之傾向。若上述莫耳比未滿 50/50，則所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體存在低溫特性差之傾向。

(2)於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，為含有來自乙烯(a)、 $\alpha$ -烯烴(b)、環狀烯烴(c)、及多烯(d)之各構成單位的聚合體之情況下，來自上述乙烯(a)之構成單位之莫耳數 a，相對於來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位之莫耳數 b、來自環狀烯烴(c)之構成單位之莫耳數 c、及來自多烯(d)之構成單位之莫耳數 d 的比 ( $a/(b+c+d)$ )，較佳的是處於 99/1~50/50 之範圍，更佳的是處於 99/1~55/45 之範圍，更佳的是處於 97/3~60/40 之範圍。

圍。若上述莫耳比超過 99/1，則所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體存在柔軟性差之傾向。若上述莫耳比未滿 50/50，則所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體存在低溫特性差之傾向。

(3)於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，為含有來自乙烯(a)、環狀烯烴(c)、丙烯(e)及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之各構成單位的聚合體之情況下，來自上述丙烯(e)之構成單位之莫耳數 e，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位之莫耳數 a、來自碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之構成單位之莫耳數 f、及來自環狀烯烴(c)之構成單位之莫耳數 c 的比( $e/(a+f+c)$ )，較佳的是處於 99/1~50/50 之範圍，更佳的是處於 99/1~55/45 之範圍，更佳的是處於 97/3~60/40 之範圍。若上述莫耳比超過 99/1，則所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體存在柔軟性差之傾向。若上述莫耳比未滿 50/50，則所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體存在硬度差之傾向。

(4)於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，為含有來自乙烯(a)、環狀烯烴(c)、多烯(d)、丙烯(e)及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之各構成單位的聚合體之情況下，來自上述丙烯(e)之構成單位之莫耳數 e，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位之莫耳數 a、來自碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之構成單位之莫耳數 f、來自環狀烯烴(c)之構成單位之莫耳數 c、及來自多烯(d)之構成單位之莫耳數 d 的比( $e/(a+f+c+d)$ )，較佳的是處於 99/1~

50/50 之範圍，更佳的是處於 99/1~55/45 之範圍，更佳的是處於 97/3~60/40 之範圍。若上述莫耳比超過 99/1，則所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體存在柔軟性差之傾向。若上述莫耳比未滿 50/50，則所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體存在硬度差之傾向。

(5)於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，為含有來自乙烯(a)、環狀烯烴(c)、丙烯(e)及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之各構成單位的聚合體之情況下，來自上述碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之構成單位之莫耳數 f，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位之莫耳數 a、來自丙烯(e)之構成單位之莫耳數 e、及來自環狀烯烴(c)之構成單位之莫耳數 c 的比( $f/(a+e+c)$ )，較佳的是處於 99/1~50/50 之範圍，更佳的是處於 99/1~55/45 之範圍，更佳的是處於 97/3~60/40 之範圍。若上述莫耳比超過 99/1，則所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體存在柔軟性差之傾向。若上述莫耳比未滿 50/50，則所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體存在硬度差之傾向。

(6)於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，為含有來自乙烯(a)、環狀烯烴(c)、多烯(d)、丙烯(e)及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之各構成單位的聚合體之情況下，來自上述碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之構成單位之莫耳數 f，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位之莫耳數 a、來自丙烯(e)之構成單位之莫耳數 e、來自環狀烯烴(c)之構成單位之莫耳數 c、及來自多烯(d)之構成單位之莫耳

數  $d$  的比 ( $f/(a+e+c+d)$ )，較佳的是處於 99/1~50/50 之範圍，更佳的是處於 99/1~55/45 之範圍，更佳的是處於 97/3~60/40 之範圍。若上述莫耳比未滿 50/50，則所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體存在硬度差之傾向。

[聚合體之特性(3)：立體規則性]

於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體含有來自丙烯(e)之構成單位的情況下，較佳的是來自丙烯(e)之構成單位之立體規則性，滿足以下條件 i)~iii)之任一個：

i)根據  $^{13}\text{C}$ -NMR 求得的內消旋三元組分率(mm)為 50%以上，

ii)根據  $^{13}\text{C}$ -NMR 求得的外消旋三元組分率(rr)為 50%以上，或

iii)根據  $^{13}\text{C}$ -NMR 求得的內消旋三元組分率未滿 50%，且外消旋三元組分率未滿 50%。

再者， $^{13}\text{C}$ -NMR 之測定裝置，與求得聚合體之特性(1)(末端乙烯化率)之情況相同。

內消旋三元組分率(mm)為 50%以上之情況下，本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中的來自丙烯(e)之構成單位的立體規則性係整規，耐熱性、硬度優異。又，外消旋三元組分率(rr)為 50%以上之情況下，本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中的來自丙烯(e)之構成單位的立體規則性係間規，耐熱性、透明性、柔軟性優異。

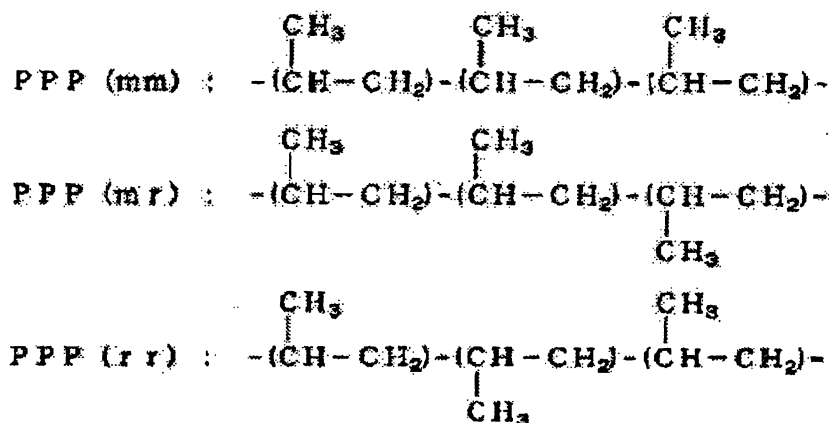
又，內消旋三元組分率未滿 50% 及外消旋三元組分率未滿 50% 之情況下，本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體合體中的來自丙烯(e)之構成單位的立體規則性係非規，透明性、柔軟性優異。

於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體含有來自丙烯(e)之構成單位的情況下，來自丙烯(e)之構成單位的內消旋三元組分率(mm)，根據含有頭-尾鍵之丙烯單位鏈部之三元組規正性而求得。該三元組規正性，根據<sup>13</sup>C-NMR 光譜藉由下述式求得。

[化 17]

$$\text{三元組規正性}(\%) = \frac{\text{PPP}(\text{mm})}{\text{PPP}(\text{mm}) + \text{PPP}(\text{mr}) + \text{PPP}(\text{rr})} \times 100$$

式中，PPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr)，表示來自分別以



表示之以頭-尾鍵結的丙烯單位 3 鏈中之第 2 單位之甲基的波峰面積。

同樣，外消旋三元組分率(rr)，藉由下述式而求得。

$$\text{外消旋三元組分率}(\%) = \{ \text{PPP}(\text{rr}) / (\text{PPP}(\text{mm}) + \text{PPP}(\text{mr}) + \text{PPP}(\text{rr})) \} \times 100$$

具體測定方法如以下。

1) 於 NMR 試樣管 (5 mm  $\phi$ ) 中使 50~70 mg 樣品完全溶解於溶劑中，該溶劑係於約 0.5 ml 之六氯丁二烯、鄰二氯苯或者 1,2,4-三氯苯中添加約 0.05 ml 之作為鎖定溶劑的氘化苯而成者。其後，於 120°C 下藉由質子完全去偶法測定  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜。

2) 測定條件，選擇回轉角 45°、脈衝間隔 3.4  $T_1$  以上 (將甲基之自旋晶格鬆弛時間中的最長值設為  $T_1$ )。亞甲基及次甲基之  $T_1$  比甲基短，故該條件下的磁化之恢復達到 99% 以上。化學位移係，將來自頭-尾鍵結之丙烯單位 5 鏈之第 3 單位的甲基之波峰值設定為 21.59 ppm 之基準波峰值。

繼而，如以下算出波峰之歸屬以及各分率。

3) 將甲基碳區域 (16~23 ppm) 之光譜分類成以下之第 1 區域 (21.2~21.9 ppm)、第 2 區域 (20.3~21.0 ppm) 及第 3 區域 (19.5~20.3 ppm)、及第 4 區域 (16.5~17.5 ppm)。再者，光譜中之各波峰，參考文獻 (Polymer, 30(1989)1350) 進行歸屬。

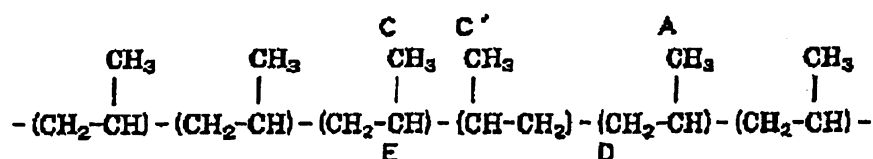
4) 第 1 區域中，以 PPP(mm) 表示之丙烯單位 3 鏈中之第 2 單位的甲基產生共振。第 2 區域中，以 PPP(mr) 表示之丙烯單位 3 鏈之第 2 單位的甲基、及所鄰接單位為丙烯單位及乙烯單位之丙烯單位的甲基 (以下，稱為 PPE-甲基) 產生共振 (20.7 ppm 附近)。

5) 第 3 區域中，以 PPP(rr) 表示之丙烯單位 3 鏈之第 2

單位的甲基、及所鄰接單位均為乙烯單位之丙烯單位的甲基(以下，稱為 EPE-甲基)產生共振(19.8 ppm 附近)。進而含有來自丙烯(e)之構成單位的聚合體，具有下述結構(i)及(ii)作為含有位置不規則單元之部分結構。

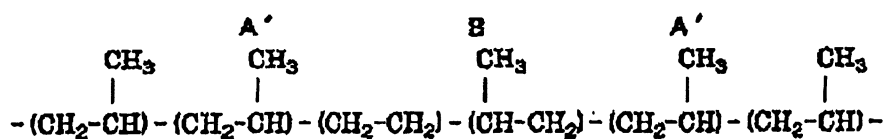
[化 18]

結構(i)



及

結構(ii)



6) 其中，碳 A 波峰、碳 A' 波峰出現於第 2 區域，碳 B 波峰出現於第 3 區域。進而碳 C 波峰、碳 C' 波峰出現於第 4 區域。如此出現於第 1~4 區域之波峰中，並非基於頭-尾鍵結之丙烯單位 3 鏈之波峰係，基於 PPE-甲基、EPE-甲基、碳 A、碳 A'、碳 B、碳 C 及碳 C' 之波峰。

7) 基於 PPE-甲基之波峰面積，可根據 PPE-次甲基(於 30.6 ppm 附近共振)之波峰面積而求得，基於 EPE-甲基之波峰面積，可根據 EPE 次甲基(於 32.9 ppm 附近共振)之波峰面積而求得。基於碳 A 之波峰面積，可根據位置不規則部分結構(結構(i))之碳 D 及碳 E(於 35.6 ppm 附近及

35.4 ppm 附近共振)之波峰面積之和的  $1/2$  而求得，基於碳 A' 之波峰面積，可根據位置不規則部分結構(結構(ii))之  $\alpha\beta$  亞甲基碳(於 34.3 ppm 附近及 34.5 ppm 附近共振)之波峰面積之和的  $1/2$  而求得。基於碳 B 之波峰面積，可根據所鄰接之次甲基碳(於 33.7 ppm 附近共振)之波峰面積而求得。

8) 碳 C 波峰及碳 C' 波峰之位置，與丙烯單位 3 鏈(PPP)之波峰完全無關，故無須考慮。因此，可藉由自第 2 區域及第 3 區域之波峰面積減去該等波峰面積，而求得基於頭-尾鍵結之丙烯單位 3 鏈(PPP(mr)及 PPP(rr))的波峰面積。

9) 按以上順序，求得 PPP(mm)、PPP(mr)及 PPP(rr)之波峰面積。其後，根據所求得之 PPP(mm)、PPP(mr)及 PPP(rr)之波峰面積以及上述數式，求得含有頭-尾鍵之丙烯單位鏈部之內消旋三元組分率(mm)、外消旋三元組分率(rr)。

[兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體之製造]

[兩末端乙烯基之導入]

作為本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體之製造方法，可列舉如下方法：利用公知之觸媒，以於其分子鏈之末端導入乙烯基之方式進行聚合之方法，首先製造成為前驅體的聚合體後，切斷前驅體之分子鏈而於聚合體末端形成乙烯基之方法等。

作為切斷上述分子鏈之方法，可列舉如下方法：於惰性氣體環境下，利用熱切斷之方法，利用放射線、電子束切

斷之方法，利用有機過氧化物等切斷之方法，及藉由聚合體之主鏈內部含有雙鍵之聚烯烴聚合體、與乙烯以及有機金屬錯合物的反應而切斷分子鏈之方法等。

作為切斷上述分子鏈之方法，可列舉如下方法：利用放射線、電子束切斷之方法，利用有機過氧化物等切斷之方法，及藉由聚合體之主鏈內部含有雙鍵之聚烯烴聚合體、與乙烯以及有機金屬錯合物的反應而切斷分子鏈之方法等。又，於成為前驅體之聚合體中，來自乙烯之構成單位為 50 mol%以上之情況下，亦可使用於惰性氣體環境下，利用熱切斷之方法。相反，於成為前驅體之聚合體中，於來自乙烯之構成單位未滿 50 mol%之情況下，末端較多地形成有亞乙烯基等，末端乙烯基含量顯著降低。

於該等製造方法中，較佳的是製造成為前驅體之聚合體後，切斷前驅體之分子鏈而於聚合體末端形成乙烯基之方法，更佳的是製造於作為前驅體的主鏈內部含有雙鍵之聚烯烴聚合體後，藉由其前驅體與乙烯以及有機金屬錯合物的反應而切斷分子鏈之方法。

以下，對藉由於作為前驅體的主鏈內部含有雙鍵之聚烯烴聚合體，與乙烯、以及有機金屬錯合物的反應而切斷分子鏈之方法，加以更具體說明。

於藉由於作為上述前驅體的主鏈內部含有雙鍵之聚烯烴聚合體、與乙烯、以及有機金屬錯合物的反應而切斷分子鏈之方法中，較佳的是藉由以下說明的複分解反應而切斷之方法。

## [複分解反應(1)：通常條件]

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，可藉由於作為前驅體的分子鏈之主鏈內部含有雙鍵之聚烯烴聚合體、與乙烯、以及有機金屬錯合物的反應而獲得。具體而言，預先將上述聚烯烴聚合體溶解於甲苯等可溶解之有機溶劑中，於公知之複分解觸媒存在下，設定反應溫度為80~200°C之範圍、反應壓力(乙烯氣體之加壓)為0.01~20 MPa(錶壓)之範圍，藉此可獲得本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體。

反應時間可根據反應種類進行任意設定，通常為1分鐘~1週之範圍。

## [複分解反應(2)：觸媒]

作為複分解觸媒，可列舉：六氯化鎢/四甲基錫/乙酸丙酯、作為有機金屬錯合物的 Grubbs 觸媒(例如，J. Am. Chem. Soc, 2003, 125, 1136-1137, J. Am. Chem. Soc, 2004, 126, 7414-7415 中揭示)、Schrock 觸媒(例如，J. Am. Chem. Soc, 2001, 123, 3139-3140 中揭示)等。

作為上述有機金屬錯合物，可列舉：日本專利特開2004-187804 號公報等所揭示之 Ru 系有機金屬錯合物、日本專利特開2003-307873 號公報等所揭示之 W 系有機金屬錯合物及 Mo 系有機金屬錯合物等。再者，上述文獻等所揭示之有機金屬錯合物可無特別限定地使用。

該等觸媒中，較佳的是六氯化鎢/四甲基錫/乙酸丙酯及 Grubbs 觸媒。

複分解觸媒相對於聚烯烴聚合體的使用量，並無特別限定，於 Ru 系有機金屬錯合物之情況下，藉由以觸媒中之金屬鈦：聚烯烴聚合體中之雙鍵(莫耳比)，達到通常 1：100~1：2000000、較佳的是 1：500~1000000、更佳的是 1：1000~1500000 之範圍之量，使用 Ru 系有機金屬錯合物。

複分解觸媒相對於聚烯烴聚合體之使用量，並無特別限定，於 Ru 系有機金屬錯合物之情況下，藉由以聚烯烴聚合體中之雙鍵：觸媒中之金屬鈦(莫耳比)，達到通常 1：0.001~1、較佳的是 1：0.005~1、更佳的是 1：0.01~0.5 之範圍之量，使用 Ru 系有機金屬錯合物。又，於六氯化鎢/四甲基錫/乙酸丙酯之系的情況下，以聚烯烴聚合體中之雙鍵：六氯化鎢：四甲基錫：乙酸丙酯(莫耳比)，達到 1：0.001~1/0.001~10/0.001~50、較佳的是 1：0.005~1/0.005~5/0.005~10、更佳的是 1：0.01~0.5/0.02~1/0.05~1 之範圍之量。

若觸媒量過多，則觸媒除去變得困難，另一方面，若觸媒量過少，則無法獲得充分的反應活性。

[複分解反應(3)：溶劑]

複分解反應係於無溶劑、或溶劑中進行。溶劑可根據作為前驅體的聚烯烴聚合體之種類進行適當選擇，特佳的是上述聚烯烴聚合體為可溶的溶劑。該情況下，非極性、極性等溶劑之種類並無特別限定。再者，即使於聚烯烴聚合體為部分可溶的溶劑、或為不溶之溶劑的情況下，亦可於

懸浮、或乳化狀態下進行複分解反應。該情況下，溶劑之種類亦無特別限定。上述溶劑可混合 2 種以上使用。

作為上述溶劑，可列舉：正戊烷、正己烷等鏈狀脂肪族烴，環戊烷、環己烷等脂環式烴，苯、甲苯、四氫化萘等芳香族烴等。又，作為上述溶劑，亦可列舉：硝基甲烷、硝基苯等硝基化合物，乙腈、苄腈等腈化合物，二乙醚、四氫呋喃等醚類。

聚烯烴聚合體與溶劑之混合比例，並無特別限定，反應溶液中之聚烯烴聚合體的濃度，通常為 0.01~90 重量%，較佳的是 0.02~70 重量%，更佳的是 0.05~60 重量%之範圍。聚烯烴聚合體之濃度為 0.01 重量%以下之情況下，生產性降低。

[複分解反應所用之分子主鏈內含有雙鍵之聚烯烴聚合體及其製造]

[單體]

本發明中複分解反應所用之分子主鏈內含有雙鍵之聚烯烴聚合體，可藉由自乙烯(a)及碳數 3~20 之  $\alpha$ -烯烴(b)及環狀烯烴(c)中所選擇的至少 1 種單體、與自多烯(d)中所選擇的至少 1 種單體的聚合而獲得。

又，於將 2 種以上碳數 3~20 之  $\alpha$ -烯烴(b)組合使用之情況下，較佳的是其中 1 種為丙烯(e)，其他為碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)。

上述(a)~(f)之具體例，與於[兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體]之項中所示者相同。

[分子主鏈內含有雙鍵之聚烯烴聚合體之特徵]

用於本發明的於複分解反應中所用的分子主鏈內含有雙鍵之聚烯烴聚合體，較佳的是多烯(d)之含量為 0.1~20 mol%，且較佳的是極限黏度 $[\eta]$ 為 0.05~100 dl/g。若多烯(d)之含量未滿 0.1 mol%之情況下，或 $[\eta]$ 未滿 0.05 dl/g 之情況下，存在如下傾向：複分解反應時的分子切斷次數少，且難以獲得本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體。若多烯(d)之含量超過 20 mol%之情況下，或極限黏度 $[\eta]$ 超過 100 dl/g 之情況下，存在如下情況：複分解反應時聚烯烴聚合體於溶劑中的溶解性降低，難以製造兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體。

[聚合觸媒]

用於本發明的於複分解反應所用的分子主鏈內含有雙鍵之聚烯烴聚合體的製造中所使用之觸媒，只要可使上述單體聚合，則並無特別限定，例如可使用公知之烯烴聚合觸媒。

作為上述烯烴聚合觸媒，可列舉於國際公開第 01/27124 號小冊子之第 14 頁中揭示之以通式(1)及(2)表示的二茂金屬化合物(由具有取代基之環戊烯環-無取代或具有取代基之萸環形成的二茂金屬觸媒)。於使用該觸媒之情況下，可一同使用上述二茂金屬化合物、以及該公報之第 193 頁中揭示之包含(B-1)~(B-3)之至少 1 種的(B)成分，進而視需要，可使用該公報之第 194 頁中揭示之(C)成分。既可應用所使用的各成分之量比，亦可應用如該公

報中揭示之條件。

又，作為上述烯烴聚合觸媒，亦可列舉於國際公開第 04/29062 號小冊子之第 8 頁中揭示之以通式 [I] 表示的二茂金屬化合物（由無取代環戊烯環-無取代或具有取代基之萸環形成的二茂金屬觸媒）。於使用該觸媒之情況下，可一同使用上述二茂金屬化合物，以及該公報之第 46 頁中揭示之包含 (B-1)~(B-3) 之至少 1 種的 (B) 成分，進而視需要，可使用該公報之第 49 頁中揭示之 (C) 成分。該公報中揭示之通式 [I] 之化合物，更具體而言，係第 11 頁中揭示之通式 [I-1] 之化合物 W1，第 17 頁中揭示之通式 [I-2] 之化合物 W2，第 26 頁中揭示之通式 [I-3] 之化合物 W3，第 30 頁中揭示之通式 [I-4] 之化合物 W4，及第 34 頁中揭示之通式 [I-5] 之化合物 W5。既可應用所使用之各成分之量比，亦可應用如該公報所揭示之條件。

進而，上述烯烴聚合觸媒，可為過渡金屬化合物之觸媒，作為過渡金屬化合物之觸媒，可列舉日本專利特開平 9-235313 號公報之段落 0024 中所揭示之以式 (I) 表示的過渡金屬錯合物（由節環-萸環形成的二茂金屬觸媒）。作為上述過渡金屬錯合物之具體例，可列舉該公報之段落 0045 中所揭示之化合物。於使用該觸媒之情況下，可一同使用上述過渡金屬錯合物、以及該公報之段落 0094 中所揭示之 (B) 成分，進而，視需要亦可使用該段落中所揭示之 (C) 成分。既可應用所使用之各成分之量比，亦可應用如該公報所揭示之條件。

進而，又，上述烯烴聚合觸媒，可為具有特定結構之乙烯性不飽和單體聚合用觸媒，作為該具有特定結構之乙烯性不飽和單體聚合用觸媒，可列舉：日本專利特開 2000-191713 號公報之段落 0175 中所揭示之(I)、段落 0191 中所揭示之(II)、段落 0207 中所揭示之(II')、段落 0220 中所揭示之(II")、段落 0230 中所揭示之(IIa)、段落 0242 中所揭示之(III')、段落 0250 中所揭示之(IV)、段落 0279 中所揭示之(V)、段落 0303 中所揭示之(V')、段落 0331 中所揭示之(VI)、段落 0390 中所揭示之(VII)、段落 0415 中所揭示之(VIII)、段落 0432 中所揭示之(VIIIa)、段落 0442 中所揭示之(VIIIb)。作為上述具有特定結構之乙烯性不飽和單體聚合用觸媒之具體例，關於上述(I)列舉於段落 0188，關於(II)列舉於段落 0205，關於(II')列舉於段落 0214~0218，關於(II")列舉於段落 0226~0228，關於(IIa)列舉於段落 0238，關於(III')列舉於段落 0248，關於(IV)列舉於段落 0263~0276，關於(V)列舉於段落 0296~0300，關於(V')列舉於段落 0316~0329，關於(VI)列舉於段落 0366~0389，關於(VII)列舉於段落 0405~0406，關於(VIII)、(VIIIa)、(VIIIb)列舉於段落 0451~0461，進而除以(I)~(VIII)之任一者表示之過渡金屬化合物以外的過渡金屬化合物列舉於段落 0465。既可應用所使用之各成分之量比，亦可應用如該公報所揭示之條件。

上述觸媒中，日本專利特開平 9-235313 號公報之段落

0024 中所揭示之以式(I)表示的過渡金屬錯合物、國際公開第 01/27124 號小冊子之第 14 頁中揭示之以通式(1)及(2)表示的二茂金屬化合物、日本專利特開 2000-191713 號公報之段落 0207 中所揭示之(II')、段落 0220 中所揭示之(II'')，尤其適用於製造內消旋五元組超過 50%之末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體。又，國際公開第 04/29062 號小冊子之第 8 頁中揭示之以通式[I]表示的二茂金屬化合物，適用於製造外消旋五元組超過 50%之末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體。又，日本專利特開 2000-191713 號公報之段落 0242 中所揭示之以(III')表示的二茂金屬觸媒，適用於製造內消旋五元組未滿 50%且外消旋五元組未滿 50%之末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體。又，進而，日本專利特開 2000-191713 號公報之段落 0331 中所揭示之(VI)，適用於製造五員環、三員環結構較少的、分子主鏈內含有雙鍵之聚烯烴聚合體。

#### [聚合之通常條件]

用於本發明的於複分解反應中所用的分子主鏈內含有雙鍵之聚烯烴聚合體，例如可於上述觸媒存在下進行聚合而獲得。聚合溫度通常為  $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，較佳的是  $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ ，更佳的是  $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$  之範圍，聚合壓力通常超過 0 而至 8 MPa(錶壓)，較佳的是超過 0 而至 5 MPa(錶壓)之範圍。又，聚合時間(於共聚合藉由連續法而實施之情況下，為平均滯留時間)，亦根據觸媒濃度、聚合溫度等條件而不同，通常為 0.5 分鐘 $\sim$ 3 小時，較佳的是 10 分鐘

~1.5 小時。進而，於共聚合時，亦可適用氫等分子量調節劑。

以上述之方式而獲得的於複分解反應中所用的分子主鏈內含有雙鍵之聚烯烴共聚物，通常作為含有其的聚合液而獲得。以公知之方法處理該聚合液，可藉此分離於複分解反應中所用的分子主鏈內含有雙鍵之聚烯烴共聚物。

[構成單位之莫耳比以及立體規則性]

本發明中於複分解反應中所用的分子主鏈內含有雙鍵之聚烯烴聚合體，較佳的是以與上述兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中之情況相同的莫耳比，含有來自乙烯(a)、碳數 3~20 之  $\alpha$ -烯烴(b)、環狀烯烴(c)、多烯(d)、丙烯(e)、及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的各構成單位。

又，較佳的是，於複分解反應中所用的分子主鏈內含有雙鍵之聚烯烴聚合體的立體規則性，亦與上述兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體相同，滿足[聚合體之特性(3)：立體規則性]之項所揭示的 i)~iii)之任一條件。

[熱可塑性樹脂組成物]

本發明之熱可塑性樹脂組成物，包含本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、以及至少一種其他熱可塑性樹脂(A)。

[熱可塑性樹脂(A)]

作為本發明中所使用的熱可塑性樹脂(A)，若為表現熱可塑性之樹脂，則可無特別限定地使用。

作為上述熱可塑性樹脂(A)，可列舉：聚乙烯樹脂、聚

丙烯樹脂、聚丁烯樹脂、聚-4-甲基-1-戊烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚丙烯腈樹脂、苯乙烯·丙烯腈共聚物樹脂(AS樹脂)、丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物樹脂(ABS樹脂)、聚縮醛樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯樹脂、甲基丙烯酸甲酯·苯乙烯共聚物樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、尼龍樹脂、纖維素樹脂、以 PTFE 或 PVdF 為代表的氟樹脂等。該等樹脂可單獨使用，或亦可將 2 種以上混合使用。

該等熱可塑性樹脂(A)中，較佳的是聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚丁烯樹脂、聚-4-甲基-1-戊烯樹脂。

本發明之熱可塑性樹脂(A)，進而亦含有橡膠。作為上述橡膠，可列舉：天然橡膠(NR)、異戊二烯橡膠(BR)、苯乙烯·丁二烯橡膠(SBR)、腈橡膠(NBR)、丁二烯橡膠(IIR)、氯丁二烯橡膠(CR)、氯磺化聚乙烯(CSM)、丁基橡膠(IIR)氯化聚乙烯(CPE)、腈·異戊二烯橡膠(NIR)、丙烯酸橡膠(ACM)、胺基甲酸酯橡膠、表氯醇橡膠(CHR)、矽橡膠、丙烯酸橡膠、乙烯· $\alpha$ -烯烴共聚物橡膠、乙烯· $\alpha$ -烯烴·非共軛多烯共聚物橡膠、及氟橡膠等。該等橡膠可單獨使用，或將 2 種以上混合使用。

#### [交聯性樹脂組成物]

本發明之交聯性樹脂組成物，包含本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、或者上述熱可塑性樹脂組成物以及交聯劑。上述交聯性樹脂組成物，可進行交聯而製成交聯成形體。

## [交聯劑]

作為本發明中所用之交聯劑，只要可交聯本發明之聚合體、或熱可塑性樹脂組成物之至少一部分，則並無特別限定，較佳的是自硫(B-1)、1分子中具有至少2個以上氫矽烷基之化合物(B-2)、及有機過氧化物(B-3)中所選擇的至少1種交聯劑。

## [硫(B-1)]

作為上述硫(B-1)，可直接使用市售品，或視需要，可進行微粉化或高純度化等前處理後使用。上述硫(B-1)，相對於100重量份兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，較佳的是以0.1~10重量份之量使用。

## [含有SiH基之化合物(B-2)]

1分子中具有至少2個以上之上述氫矽烷基的化合物(以下，亦簡記為含有SiH基之化合物。)(B-2)，只要於該化合物1分子中含有至少2個氫矽烷基，則並無特別限定。例如，亦可使用公知之線狀、環狀、分支狀結構或立體網狀結構之樹脂狀物等。

作為上述含有SiH基之化合物(B-2)，可例示日本專利特開2001-031809號公報之段落0070~0081中所揭示之含有SiH基之化合物。

上述含有SiH基之化合物(B-2)，相對於100重量份兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，以通常為0.1~100重量份，較佳的是0.1~75重量份，更佳的是0.1~50重量份，進而佳的是0.2~30重量份，進而佳的是0.2~20重

量份，特佳的是 0.5~10 重量份、最佳的是 0.5~5 重量份之量使用。

若含有 SiH 基之化合物(B-2)之使用量處於上述範圍內，則獲得壓縮永久變形、延伸、強度等機械特性優異的交聯性樹脂組成物。若超過上述上限值，則存在如下傾向：成本上變得不利，故欠佳。

又，含有 SiH 基之化合物(B-2)中之 SiH 基，相對於與上述兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中之交聯有關的脂肪族不飽和基的比例(SiH 基/脂肪族不飽和基)，較佳的是 0.2~20，更佳的是 0.5~10，更佳的是 0.7~5。

於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體或熱可塑性樹脂組成物與含有 SiH 基之化合物的反應中，視需要使用觸媒。該觸媒係加成反應觸媒，若為促進本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中所含的乙烯基等烯基與含有 SiH 基之化合物之 SiH 基的加成反應(烯之矽氫化反應)者，則並無特別限定。

作為上述觸媒，可列舉：鉑系觸媒、鈀系觸媒、銻系觸媒等含有鉑族元素之加成反應觸媒(週期表 8 族金屬、8 族金屬錯合物、8 族金屬化合物等 8 族金屬系觸媒)。該等觸媒中，較佳的是鉑系觸媒。作為上述鉑系觸媒，可例示日本專利特開 2001-031809 號公報之段落 0085~0088 中所揭示之觸媒。

[有機過氧化物(B-3)]

作為上述有機過氧化物(B-3)，只要可交聯本發明之聚

合體、或熱可塑性樹脂組成物之至少一部分，則並無特別限定。

作為上述有機過氧化物(B-3)，可列舉：過氧化二異丙苯、過氧化二(第三丁基)、二(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、第三丁基異丙苯過氧化物、過氧化二(第三戊基)、第三丁基過氧化氫、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己炔-3、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、 $\alpha, \alpha'$ -雙(第三丁基過氧基-間異丙基)苯等二烷基過氧化物類，過氧化乙酸第三丁酯、過氧化異丁酸第三丁酯、過氧化特戊酸第三丁酯、過氧化順丁烯二酸第三丁酯、過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化鄰苯二甲酸二(第三丁基)酯等過氧酯類，及過氧化二環己酮等過氧酮類。

該等有機過氧化物中，較佳的是過氧化二異丙苯、過氧化二(第三丁基)、二(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、第三丁基異丙苯過氧化物、過氧化二(第三戊基)、第三丁基過氧化氫等。

上述有機過氧化物(B-3)，可單獨使用，或亦可將2種以上混合使用。上述有機過氧化物(B-3)，相對於100重量份兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，較佳的是以0.05~15重量份之量使用。

[其他成分]

本發明之熱可塑性樹脂組成物或交聯性樹脂組成物，根

據其用途等，又，於不損及本發明之目的之範圍內，進而可含有添加劑。

作為上述添加劑，可列舉：反應抑制劑、矽烷偶合劑、塑化劑、橡膠增強劑、無機填充劑、軟化劑、抗老化劑、加工助劑、硫化加速劑、交聯助劑、發泡劑、發泡助劑、著色劑、分散劑、阻燃劑等。

#### (1) 反應抑制劑

作為上述反應抑制劑，可列舉：苯并三唑、含有乙炔基之醇（例如乙炔基環己醇等）、丙烯腈、醯胺化合物（例如 N,N-二烯丙基乙醯胺、N,N-二烯丙基苯甲醯胺、N,N,N',N'-四烯丙基-鄰苯二甲酸二醯胺、N,N,N',N'-四烯丙基-間苯二甲酸二醯胺、N,N,N',N'-四烯丙基-對苯二甲酸二醯胺等）、硫、磷、氮、胺化合物、硫化合物、磷化合物、錫、錫化合物、四甲基四乙炔基環四矽氧烷等。

上述反應抑制劑，相對於 100 重量份兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，以 0~50 重量份、通常 0.0001~50 重量份、較佳的是 0.001~30 重量份、更佳的是 0.005~20 重量份、更佳的是 0.01~10 重量份、特佳的是 0.05~5 重量份之量使用。若以 50 重量份以下之量使用反應抑制劑，則交聯速度快，獲得交聯成形體之生產性優異的橡膠組成物。若以超過 50 重量份之量使用，則成本上變得不不利，故欠佳。

#### (2) 矽烷偶合劑

本發明之熱可塑性樹脂組成物或交聯性樹脂組成物，為

提升自身接著性，可含有矽烷偶合劑。作為上述矽烷偶合劑，可列舉：丙烯基(甲基丙烯基)官能性矽烷偶合劑、環氧基官能性矽烷偶合劑、胺基(亞胺基)官能性矽烷偶合劑等。矽烷偶合劑，相對於兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體與視需要而含的含有 SiH 基之化合物(B-2)的合計量 100 重量份，以較佳的是 0.01~10 重量份、更佳的是 0.1~5 重量份之量使用。

### (3) 塑化劑

作為上述塑化劑，可列舉：石蠟系加工處理油、環烷系加工處理油、芳香族系加工處理油，乙烯與  $\alpha$ -烯烴之共寡聚物，石蠟、液態石蠟、白油、石蠟脂、潤滑油、石油瀝青、凡士林等石油系軟化劑，煤焦油、煤焦油瀝青等煤焦油系軟化劑，蓖麻油、亞麻籽油、菜籽油、椰子油等脂肪油系軟化劑，高油、石油樹脂、非規聚丙烯、薰草呔-節樹脂等合成高分子物質，鄰苯二甲酸衍生物、間苯二甲酸衍生物、四氫鄰苯二甲酸衍生物、己二酸衍生物、壬二酸衍生物、癸二酸衍生物、十二烷酸衍生物、順丁烯二酸衍生物、反丁烯二酸衍生物、偏苯三酸衍生物、均苯四甲酸衍生物、檸檬酸衍生物、伊康酸衍生物、油酸衍生物、蓖麻油酸衍生物、硬脂酸衍生物、磷酸衍生物、磺酸衍生物、甘油衍生物、戊二酸衍生物、環氧衍生物、二醇衍生物、石蠟衍生物、聚矽氧油等。該等塑化劑中，可較佳地使用加工處理油、石蠟衍生物，尤佳的是石蠟系加工處理油。

上述塑化劑，相對於 100 重量份兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，以 0~1,000 重量份、通常 1~1,000 重量份、較佳的是 5~800 重量份、更佳的是 10~700 重量份、尤佳的是 20~500 重量份、特佳的是 30~300 重量份之量使用。若以上述範圍之量使用塑化劑，則流動性提升且成形性提升。

#### (4) 增強劑

本發明之交聯性組成物或熱可塑性樹脂組成物，進而可含有增強劑。可利用此種增強劑，來提高由交聯性組成物製造的交聯體、及熱可塑性樹脂組成物之成形體的拉伸強度、撕裂強度、耐摩耗性等機械性質。作為上述增強劑，可列舉：SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT 等碳黑，利用矽烷偶合劑等實施表面處理的上述碳黑，微粉矽酸，二氧化矽等。作為上述二氧化矽，可列舉煙霧質二氧化矽、沈澱性二氧化矽等。該等二氧化矽，可藉由六甲基二矽氮烷、氯矽烷、烷氧矽烷等反應性矽烷或低分子量矽氧烷等進行表面處理。又，該等二氧化矽之比表面積(BED 法)，較佳的是 50 m<sup>2</sup>/g 以上，更佳的是 100~400 m<sup>2</sup>/g。

上述增強劑之使用量，可根據其用途適當選擇，相對於 100 重量份兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，通常最大為 300 重量份、較佳的是最大為 200 重量份。

#### (5) 無機填充劑

作為上述無機填充劑，可列舉輕質碳酸鈣、重質碳酸鈣、滑石、黏土等。無機填充劑之使用量，可根據其用途

適當選擇，無機填充劑之使用量，相對於 100 重量份兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，通常最大為 300 重量份、較佳的是最大為 200 重量份。

#### (6) 抗老化劑

作為上述抗老化劑，可列舉先前公知之胺系、受阻酚系、或硫系抗老化劑等，該等可無特別限定地使用。

作為上述胺系抗老化劑，可列舉 4,4'-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)二苯基胺、N,N'-二-2-萘基-對苯二胺等。

作為上述受阻酚系抗老化劑，對種類並無特別限定，可列舉：四[亞甲基-3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、3,9-雙[2-{3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜[5,5]十一烷、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)等。

作為上述硫系抗老化劑，可列舉：2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑之鋅鹽、2-巯基甲基苯并咪唑、2-巯基甲基苯并咪唑之鋅鹽、季戊四醇-四( $\beta$ -十二烷基-硫代丙酸酯)等。

#### (7) 加工助劑

作為上述加工助劑，可列舉：蓖麻油酸、硬脂酸、棕櫚酸、十二烷酸等高級脂肪酸，硬脂酸鋁、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣等高級脂肪酸之鹽，蓖麻油酸、硬脂酸、棕櫚酸、十二烷酸等高級脂肪酸之酯類等。

上述加工助劑之使用量可根據所要求之物性適當確

定，相對於 100 重量份兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，通常為 10 重量份以下，較佳的是 5 重量份以下。

#### (8) 交聯助劑

於本發明之交聯性樹脂組成物中，使用有機過氧化物 (B-3) 之情況下，可並用交聯助劑。作為上述交聯助劑，可列舉：對醌二肟等醌二肟系化合物，聚乙二醇二甲基丙烯酸酯等甲基丙烯酸酯系化合物，鄰苯二甲酸二烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯等烯丙基系化合物，順丁烯二醯亞胺系化合物，二乙烯苯等。

上述交聯助劑，相對於 1 莫耳所使用的有機過氧化物 (B-3)，通常以 0.5~2 莫耳，較佳的是約等莫耳之量使用。

#### [熱可塑性樹脂組成物及交聯性樹脂組成物之製法]

本發明之熱可塑性樹脂組成物，可藉由將本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴、熱可塑性樹脂 (A)、以及視需要而添加的其他成分進行混煉而製造。

又，本發明之交聯性樹脂組成物，可藉由將本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴或上述熱可塑性樹脂、交聯劑、以及視需要而添加的其他成分進行混煉而製造。

作為混煉裝置，可使用行星混合器、捏合機、其他公知之混煉裝置。

又，混煉時間、溫度，可根據所使用的樹脂、交聯劑之種類等適當設定。

#### [成形體、交聯體組成物、交聯體、及多層積層體]

可由如此而獲得的熱可塑性樹脂組成物、交聯性樹脂組

成物，利用各種成形機，而製造所期望之形狀的成形體。作為上述成形機，可列舉：擠出成形機、研光輥、加壓機、射出成形機、轉移成形機等。成形條件，可根據所使用的樹脂、交聯劑之種類等適當設定。

又，將如上述而獲得的熱可塑性樹脂組成物或交聯性樹脂組成物，進而與熱可塑性樹脂(A)或本發明之熱可塑性樹脂組成物進行混煉，而製造新的組成物，可將該組成物成形。

由本發明之交聯性組成物，製造交聯體或交聯體組成物之情況下，將上述交聯性樹脂組成物，利用上述方法等成形為所期望的形狀後，於室溫或加溫條件下進行交聯。作為上述交聯條件，可根據所使用的聚合體、交聯劑之種類，所獲得的交聯體或交聯體組成物中所謀求的物性等適當設定。

又，本發明之熱可塑性樹脂組成物、交聯性樹脂組成物，亦可用作填充材、或接著材、塗層材、灌注材。

利用上述方法，可製造本發明之成形體、交聯體、交聯體組成物。又，亦可藉由將本發明之熱可塑性樹脂組成物、交聯性樹脂組成物製成薄片或薄膜狀，與其他薄片或薄膜積層，而製造多層積層體。

本發明之多層積層體，係至少1層為由含有本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體的組成物而形成之積層體。作為上述積層體之具體例，可列舉：作為多層薄膜、多層薄片、多層容器、多層管、及水系塗料之一構成成分

而含有的多層塗膜積層體等。

[改質]

本發明之兩末端乙烯基改質聚烯烴聚合體，於兩末端具有雙鍵，故可進行各種改質。例如，可藉由以過氧化物進行改質而使雙鍵環氧化，而於聚合體中導入富有反應性之環氧基。如此將環氧基導入至末端的改質聚烯烴聚合體，亦可用作熱硬化型樹脂、或反應性樹脂。又，藉由使含有極性基之化合物或高分子量體、與本發明之兩末端乙烯基改質聚烯烴聚合體反應，而獲得嵌段烯烴聚合體。進而，藉由使烷氧矽烷或烷氧鈦等金屬烷氧化物、與本發明之兩末端乙烯基改質聚烯烴聚合體反應，而獲得嵌段烯烴聚合體。進而，又，亦可使用本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體作為大分子單體，與碳數 2~20 之  $\alpha$ -烯烴共聚合，藉此獲得嵌段聚烯烴共聚物。

又，本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中所含的乙烯基，亦可用於狄耳士-阿德爾反應、邁克爾加成反應等化學反應。

再者，於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體的主鏈內部存在雙鍵之情況下，亦可選擇性氫化該雙鍵，而使耐熱性、耐臭氣性進一步提升。

[接枝改質]

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，亦可將其一部分或全部，以不飽和羧酸、其衍生物、或芳香族乙烯化合物等單體進行接枝改質。上述接枝改質之改質量，較

佳的是相對於所獲得的接枝改質兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體為 0.01~30 重量%之範圍。

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中，存在雙鍵，故實現改質時所使用的自由基起始劑之降低。於通常的聚烯烴樹脂中，亦有不存在雙鍵之情況，如此於不存在雙鍵的樹脂中，僅由去氫反應形成的自由基，成為接枝反應之起始點。又，並非全部自由基起始劑均誘發去氫反應，故需大量起始劑，又，自由基起始劑，併發聚烯烴樹脂之分解反應，通常存在分子量降低之傾向。

對此，於本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中所產生的自由基，與聚合體中之乙烯基反應，故分解反應得到抑制，進而分子量之降低亦得到抑制。

作為用於接枝改質之單體，可列舉：不飽和羧酸、其衍生物、及芳香族乙烯化合物等。

作為上述不飽和羧酸，可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸等。

作為上述不飽和羧酸之衍生物，可列舉：順丁烯二酸酐、檸檬酸酐、伊康酸酐等不飽和羧酸之酸酐，丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸環氧丙基酯、甲基丙烯酸環氧丙基酯、順丁烯二酸單乙酯、順丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸單甲酯、反丁烯二酸二甲酯、伊康酸單甲酯、伊康酸二乙酯等不飽和羧酸酯，丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、順丁烯二酸單醯胺、順丁烯二酸二醯胺、順丁烯二

酸-N-單乙醯胺、順丁烯二酸-N, N-二乙醯胺、順丁烯二酸-N-單丁醯胺、順丁烯二酸-N, N-二丁醯胺、反丁烯二酸單醯胺、反丁烯二酸二醯胺、反丁烯二酸-N-單乙醯胺、反丁烯二酸-N, N-二乙醯胺、反丁烯二酸-N-單丁醯胺、反丁烯二酸-N, N-二丁醯胺等不飽和羧酸醯胺，順丁烯二醯亞胺、N-丁基順丁烯二醯亞胺、N-苯基順丁烯二醯亞胺等不飽和羧酸醯亞胺，丙烯酸鈉、甲基丙烯酸鈉、丙烯酸鉀、甲基丙烯酸鉀等不飽和羧酸之金屬鹽等。

用於接枝改質之該等單體中，較佳的是順丁烯二酸酐。

作為上述芳香族乙烯化合物，可列舉：苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、鄰、對二甲基苯乙烯、鄰乙基苯乙烯、間乙基苯乙烯、對乙基苯乙烯等單或烷基苯乙烯，甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙酸乙烯基苯酯、羥基苯乙烯、鄰氯苯乙烯、對氯苯乙烯、二乙烯苯等含有官能基之苯乙烯衍生物，3-苯基丙烯、4-苯基丁烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等。該等芳香族乙烯化合物中，較佳的是苯乙烯及4-甲氧基苯乙烯。

作為藉由上述單體將本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體進行接枝改質，而製造接枝改質共聚物之方法，只要可進行接枝改質，則並無特別限定，例如可列舉如下方法：將兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體及單體，於溶劑存在下或不存在下，視需要添加自由基起始劑，於高溫下進行加熱，藉此進行接枝改質之方法，其他公知之

方法。

作為工業上製造相對於所獲得的接枝改質兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，接枝率為 0.01~30 重量%，且末端乙烯基之一部分或全部與單體反應的接枝改質兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體的較佳之一方法，可列舉如下方法：首先，製造接枝率高的接枝改質兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，繼而，將該接枝改質兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體與未改質之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體混合，而製造所期望之接枝率的聚合體之方法。

再者，於製造上述接枝改質聚烯烴聚合體時，於最初即將與所期望之改質量相當的單體預先調配至兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中，其後可進行接枝反應。

由調配至上述兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體的單體而產生之改質量，相對於所獲得的接枝改質兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，較佳的是 0.01~30 重量%之範圍，更佳的是 0.05~10 重量%之範圍。

#### [用途]

本發明之聚合體及組成物，較適用於密封材、塗層材、灌注材、接著劑等用途。

所謂密封材，係指用以密封(封印、密封)之材料。因此，機械、電氣、化學等各種工業中，為了接合部或接觸部之水密、氣密而使用的材料亦為廣義上的密封材。密封材可為漿料狀亦可為定型(參照「建築用密封材-基礎及正確使用方法-」(第 1 版、日本密封材工業會、(股)耕文公

司)p141。)。密封材可適宜用作冷藏庫、冷凍庫、洗衣機、氣量計、電子爐、蒸氣熨斗、漏電斷路器用之密封材。

塗層材，可較佳地用於塗佈高電壓用厚膜電阻器或併合積體電路等各種電路元件、HIC、電氣絕緣零件、半導體零件、導電零件、模組、印刷電路、陶瓷基板、二極體、電晶體或金線等緩衝材、半導體體元件、或光通信用光學纖維。

灌注材，可較佳地用於灌注變壓器高壓電路、印刷基板、附有可變電阻部之高電壓用變壓器、電氣絕緣零件、半導體零件、導電零件、太陽電池或電視用馳回變壓器。

接著劑，可較佳地用於接著布朗管楔、頸，電氣絕緣零件，半導體零件或導電零件。

作為其他用途，可列舉：電線包覆之修補材、電線接頭零件之絕緣密封材、OA 機器用輓、振動吸收劑、及凝膠或電容器之封入材等。

本發明之聚合體及組成物，於傳輸機之領域中，用於汽車、船舶、飛機或火車之用途。

作為汽車用途，可列舉：汽車引擎之墊圈，電裝零件或濾油器之密封部件，點火器 HIC 或汽車用併合積體電路之灌注材，汽車車身、汽車用窗玻璃、引擎控制基板之塗層材，及油盤或正時皮帶外殼等之墊圈，絲緞、前照燈配光鏡、天窗密封、鏡用接著劑等。

作為船舶用途，可列舉：配線連接分支箱、電氣系統零件或電線用之密封部件，電線及玻璃用之接著劑等。

作為土木建築用途，可列舉：用於商業用大廈之玻璃網屏法所伴有的接縫，與窗框之間的玻璃周圍接縫，廁所、盥洗室或陳列室等之內裝接縫，浴缸周圍接縫，預製装配式住宅用之外壁伸縮接縫，定型板用接縫之建材用密封劑；多層玻璃用密封部件；用於修補道路之土木用密封劑；金屬、玻璃、石材、板岩、混凝土或瓦用之塗料·接著劑；及黏著薄片、防水薄片或防振薄片等。

作為醫療用途，可列舉：醫藥用橡皮塞、注射器墊圈、及減壓血管用橡皮塞等。

作為娛樂用途，可列舉：泳帽、潛水罩、耳塞等游泳部件，運動鞋、棒球套等凝膠緩衝部件等。

#### [實施例]

以下，藉由實施例對本發明加以詳細說明，本發明不受該等實施例任何限定。

合成例中所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴共聚物之組成、極限黏度 $[\eta]$ 、末端乙烯化率、立體規則性、拉伸特性，係藉由以下方法而求得。

1)組成：藉由 $^{13}\text{C}$ -NMR法測定。

2)極限黏度 $[\eta]$ ：於 $135^{\circ}\text{C}$ 十氫萘溶液中測定。

3)末端乙烯化率：首先，藉由 $^1\text{H}$ -NMR法測定複分解反應中所形成的末端乙烯基、1,2加成結構之乙烯基的個數，來作為其在每1000個碳中所占的個數，而求得。繼而，藉由GPC測定求得數量平均分子量( $M_n$ ：GPC測定，係於管柱中使用Tosoh(股)製造之GMH-HT、GMH-HTL，於

溶劑中使用鄰二氯苯。)，根據其結果算出總末端數，進而算出末端乙烯化率。此處，於乙烯含量超過 50 mol% 之情況下，使用聚乙烯換算分子量，根據測定結果換算成數量平均分子量，於丙烯含量超過 50 mol% 之情況下，使用聚丙烯換算分子量，根據測定結果換算成數量平均分子量。

4) 立體規則性：藉由  $^{13}\text{C}$ -NMR 法，測定內消旋三元組分率(mm)、外消旋三元組分率(rr)。對於細節，如上述。

5) 拉伸試驗：根據 JIS K-6251，於測定溫度 23°C、拉伸速度 500 mm/分鐘之條件下，進行拉伸試驗，測定薄片斷裂時之拉伸強度 TB 以及拉伸伸長率 EB。

[實施例 1](乙烯/丙烯/1,3-丁二烯共聚物之合成)

於進行充分氮氣置換的 2000 ml 聚合裝置中，於常溫下放入 875 ml 乾燥己烷、16 g 之 1,3-丁二烯、及 0.3 mmol 三異丁基鋁後，將聚合裝置之內溫升溫至 70°C。其後，將聚合裝置內以丙烯加壓至 0.2 MPa，繼而，以乙烯加壓至 0.6 MPa。繼而，於聚合裝置內，添加以 Al 換算的 4.8 mmol 甲基鋁氧烷甲苯溶液、0.008 mmol 之[二甲基(第三丁醯胺)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)矽烷]二氯化鈦，將內溫保持於 70°C、將乙烯壓保持於 0.6 MPa，並聚合 10 分鐘。其後，添加 20 ml 甲醇停止聚合。釋壓後，於 2 L 甲醇中自聚合溶液析出聚合物而進行回收，於 130°C 下真空乾燥 12 小時。所獲得的聚烯烴共聚物為 37.7 g。共聚物之組成：乙烯含量為 77.7 mol%、丙烯含量為 17.0 mol%、

1,3-丁二烯含量為 5.3 mol%；1,3-丁二烯之具體內容：1,4 加成結構為 2.0 mol%、1,2 加成結構為 0.2 mol%、五員環結構為 2.3 mol%、三員環結構為 0.2 mol%。共聚物之極限黏度 $[\eta]$ 為 1.78 dl/g。

繼而，於進行充分氮氣置換的 2000 ml 之 SUS 製高壓釜中，放入 5 g 所獲得的聚烯烴共聚物，750 ml 乾燥甲苯，將高壓釜之內溫升溫至 80°C 後，攪拌 2 小時溶解聚烯烴共聚物。其後，將聚合裝置內以乙烯加壓至 0.8 MPa。繼而，於高壓釜內添加含有 0.75 mmol 六氯化鎢、7.5 mmol 乙酸丙酯、及 1.5 mmol 四甲基錫之甲苯溶液，將內溫保持於 80°C、將乙烯壓保持於 0.8 MPa，並反應 60 分鐘。其後，添加 20 ml 甲醇停止反應。釋壓後，於填充有 100 g 二氧化矽凝膠之管柱中，通過所獲得的反應溶液，繼而，於 4 L 甲醇中自反應溶液析出聚合物而進行回收，於 130°C 下真空乾燥 12 小時。所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體為 3.9 g。上述聚合體之組成：乙烯含量為 79.8 mol%、丙烯含量為 16.6 mol%、1,3-丁二烯含量為 3.6 mol%；1,3-丁二烯之具體內容：1,4 加成結構為 0.6 mol%、1,2 加成結構為 0.5 mol%、五員環結構為 2.3 mol%、三員環結構為 0.2 mol%。上述聚合體之末端乙烯化率為 77%，極限黏度 $[\eta]$ 為 0.12 dl/g。

使用 labo plastomill，將 100 重量份所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、4.3 重量份  $C_6H_5Si(-OSiMe_2H)_3$  [信越化學工業(股)製造]、及 0.3 重量

份 2%氯化鉑酸異丙醇(IPA)溶液，於室溫下進行混煉而獲得混合物。將所獲得的混合物流入至深度為 2 mm 之模具中，其後，於室溫下放置 3 日，獲得厚度為 2 mm 之交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 1。

#### [實施例 2](乙烯/丙烯/1,3-丁二烯共聚物之合成)

將 1,3-丁二烯之量設為 10.0 g、將聚合溫度設為 30°C、將聚合時間設為 20 分鐘，除此之外，進行與實施例 1 相同的操作，獲得聚烯烴共聚物。所獲得的聚烯烴共聚物為 17.7 g。共聚物之組成：乙烯含量為 64.2 mol%、丙烯含量為 31.9 mol%、1,3-丁二烯為 3.8 mol%。共聚物之極限黏度 $[\eta]$ 為 2.30 dl/g。

繼而，進行與實施例 1 相同的操作，進行聚烯烴共聚物與乙烯之反應。所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體為 4.0 g。上述聚合體之組成：乙烯含量為 67.3 mol%。上述聚合體之末端乙烯化率為 82%，極限黏度 $[\eta]$ 為 0.24 dl/g。

於所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中，進而添加 50 重量份作為塑化劑的出光 DIANA 加工處理油 PW-32(出光興產公司製造)，除此之外，進行與實施例 1 相同的操作，獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 1。

#### [實施例 3](乙烯/TD/1,3-丁二烯共聚物之合成)

於進行充分氮氣置換的 2000 ml 聚合裝置中，於常溫下

放入 218 ml 乾燥己烷、77 ml 乾燥的四環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯(以下,簡稱為TD。)、3.0 g 之 1,3-丁二烯、及 0.3 mmol 三異丁基鋁後,將聚合裝置內之內溫升溫至 50°C。其後,將聚合裝置內以乙烯加壓至 0.6 MPa。繼而,於聚合裝置內,添加以 Al 換算的 2.55 mmol 甲基鋁氧烷甲苯溶液,含有 0.0037 mmol 二甲基亞甲基雙節基二氯化鋇之甲苯溶液,將內溫保持於 50°C、將乙烯壓保持於 0.6 MPa,並聚合 60 分鐘。其後,添加 20 ml 甲醇停止聚合。釋壓後,於 2 L 甲醇中自聚合溶液析出聚合物而進行回收,於 130°C 下真空乾燥 12 小時。所獲得的聚烯烴共聚物為 18.3 g。共聚物之組成: 乙烯含量為 67.8 mol%、環十四烯含量為 30.7 mol%、1,3-丁二烯為 1.5 mol%。共聚物之極限黏度 $[\eta]$ 為 0.95 dl/g。

繼而,進行與實施例 1 相同的操作,進行聚烯烴共聚物與乙烯之反應。所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體為 4.3 g。上述聚合體之組成: 乙烯含量為 69.5 mol%。上述聚合體之末端乙烯化率為 72%,極限黏度 $[\eta]$ 為 0.25 dl/g。

進行與實施例 1 相同的操作,自所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體,獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 1。

[實施例 4](isoPP/1,3-丁二烯共聚物之合成)

於進行充分氮氣置換的 2000 ml 之聚合物裝置中,於常溫下放入 885 ml 乾燥己烷、10.0 g 之 1,3-丁二烯、及

1.0 mmol 三異丁基鋁後，將聚合裝置之內溫升溫至 50°C。其後，將聚合裝置內以丙烯加壓至 0.7 MPa。繼而，於聚合裝置內，添加 3 ml 甲苯溶液，該甲苯溶液係使含有以 Al 換算為 0.6 mmol 甲基鋁氧烷之甲苯溶液、與 0.002 mmol 二苯基亞甲基(3-第三丁基-5-甲基環戊二烯基)<sub>2</sub>, 7-二-第三丁基萸基二氯化鋇(MM-437)預先接觸 30 分鐘而獲得者，將內溫保持於 50°C、將丙烯壓保持於 0.7 MPa，並聚合 30 分鐘。其後，添加 20 ml 甲醇停止聚合，釋壓後，於 2 L 甲醇中自聚合溶液析出聚合物而進行回收，於 130°C 下真空乾燥 12 小時。所獲得的聚烯烴共聚物為 22.1 g。共聚物之組成：丙烯含量為 97.5 mol%、1,3-丁二烯含量為 2.5 mol%。又，未確認五員環、三員環結構。共聚物之極限黏度 $[\eta]$ 為 2.45 dl/g。

繼而，進行與實施例 1 相同的操作，進行聚烯烴共聚物與乙烯之反應。所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體為 4.2 g。上述聚合體之組成：丙烯含量為 96.5 mol%。上述聚合體之末端乙烯化率為 73%，極限黏度 $[\eta]$ 為 0.32 dl/g。上述聚合體之立體規則性：內消旋三元組分率為 90%、外消旋三元組分率為 3%。

於所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中，進而添加 30 重量份作為塑化劑的 PW-32，除此之外，進行與實施例 1 相同的操作，獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 1。

[實施例 5](synPP/1,3-丁二烯共聚物之合成)

於進行充分氮氣置換的 2000 ml 之聚合裝置中，於常溫下放入 885 ml 乾燥己烷、5.0 g 之 1,3-丁二烯、及 1.0 mmol 三異丁基鋁後，將聚合裝置之內溫升溫至 50°C。其後，將聚合裝置內以丙烯加壓至 0.7 MPa。繼而，於聚合裝置內，添加 3 ml 甲苯溶液，該甲苯溶液係使含有以 Al 換算的 1.5 mmol 甲基鋁氧烷之甲苯溶液、與 0.005 mmol 二苯基亞甲基環戊二烯基萘基二氯化鋇(MC-6)預先接觸 30 分鐘而獲得者，將內溫保持於 50°C、將丙烯壓保持於 0.7 MPa，並聚合 30 分鐘。其後，添加 20 ml 甲醇停止聚合。釋壓後，於 2 L 甲醇中自聚合溶液析出聚合物而進行回收，於 130°C 下真空乾燥 12 小時。所獲得的聚烯烴共聚物為 21.5 g。共聚物之組成：丙烯含量為 97.8 mol%。共聚物之極限黏度 $[\eta]$ 為 2.50 dl/g。

繼而，進行與實施例 1 相同的操作，進行聚烯烴共聚物與乙烯之反應。所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體為 4.1 g。上述聚合體之組成：丙烯含量為 97.1 mol%。上述聚合體之末端乙烯化率為 72%，極限黏度 $[\eta]$ 為 0.34 dl/g。上述聚合體之立體規則性：內消旋三元組分率為 10%、外消旋三元組分率為 70%。

於所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中，進而添加 30 重量份作為塑化劑的 PW-32，除此之外，進行與實施例 1 相同的操作，獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 1。

[實施例 6](ataPP/1,3-丁二烯共聚物之合成)

於進行充分氮氣置換的 2000 ml 之聚合裝置中，於常溫下放入 885 ml 乾燥己烷、10.0 g 之 1,3-丁二烯、及 1.0 mmol 三異丁基鋁後，將聚合裝置之內溫升溫至 70°C。其後，將聚合裝置內以丙烯加壓至 0.7 MPa。繼而，於聚合裝置內，添加 3 ml 甲苯溶液，該甲苯溶液係使含有以 Al 換算的 1.5 mmol 甲基鋁氧烷之甲苯溶液、與 0.005 mmol 之 [二甲基(第三丁醯胺)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)矽烷] 二氯化鈦預先接觸 30 分鐘而獲得者，將內溫保持於 70°C、將丙烯壓保持於 0.7 MPa，並聚合 30 分鐘。其後，添加 20 ml 甲醇停止聚合。釋壓後，於 2 L 甲醇中自聚合溶液析出聚合物而進行回收，於 130°C 下真空乾燥 12 小時。所獲得的聚烯烴共聚物為 40.3 g。共聚物之組成：丙烯含量為 97.2 mol%。又，共聚物之碘價為 16.8 g/100 g。共聚物之極限黏度  $[\eta]$  為 2.25 dl/g。

繼而，進行與實施例 1 相同的操作，進行聚烯烴共聚物與乙烯之反應。所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體為 4.0 g。上述聚合體之組成：丙烯含量為 96.6 mol%。上述聚合體之末端乙烯化率為 72%，極限黏度  $[\eta]$  為 0.32 dl/g。上述聚合體之立體規則性：內消旋三元組分率為 27%、外消旋三元組分率為 33%。

於所獲得的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中，進而添加 30 重量份作為塑化劑的 PW-32，除此之外，進行與實施例 1 相同的操作，獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 1。

## [比較例 1]

使用具備攪拌翼之實質內容積為 100 L 之不鏽鋼製聚合器(攪拌旋轉數 = 250 rpm)，連續進行乙烯、丙烯與 5-乙炔基-2-降萜烯之三元共聚合。自聚合器側部向液相連續地以速度 35.3 L/小時供給己烷、以 1.4 kg/小時供給乙烯、以 6.8 kg/小時供給丙烯、以 170 g/小時供給 5-乙炔基-降萜烯(VNB)，又，以速度 300 NL/小時供給氫氣、16 mmol/小時供給觸媒  $\text{VO}(\text{OEt})\text{Cl}_2$ 、以 112 mmol/小時供給  $\text{Al}(\text{Et})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 。於該條件下進行共聚合反應，獲得含有作為無規共聚物的乙烯·丙烯·5-乙炔基-降萜烯共聚物之均勻反應溶液。其後，於自聚合器下部連續抽取的聚合溶液中，添加少量甲醇使聚合反應停止。繼而，進行蒸汽汽提處理，將共聚物自溶劑分離後，於 55°C 下真空乾燥 48 小時。所獲得的乙烯·丙烯·5-乙炔基-降萜烯共聚物為 1.5 kg/h。上述共聚物之組成：乙烯含量為 68.3 mol%、丙烯含量為 30.4 mol%、VNB 含量為 1.3 mol%。上述共聚物之末端乙炔化率為 2%，極限黏度  $[\eta]$  為 0.28 dl/g。

進行與實施例 1 相同的操作，自所獲得的乙烯·丙烯·5-乙炔基-降萜烯共聚物，獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 2。

## [比較例 2]

使用 1.5 ml 之 VNB 代替 3.0 g 之 1,3-丁二烯，將聚合溫度設為 70°C，除此之外，進行與實施例 3 相同的操作，獲得聚烯烴共聚物(乙烯·十四烯·5-乙炔基-降萜烯共聚

物)。所獲得的聚烯烴共聚物為 20.1 g。上述共聚物之組成：乙烯含量為 70.3 mol%、十四烯含量為 28.1 mol%、VNB 含量為 1.6 mol%。上述共聚物之末端乙烯化率為 2%，極限黏度 $[\eta]$ 為 0.25 dl/g。又，末端乙烯基為 0.1 個/1000C。

進行與實施例 1 相同的操作，自所獲得的乙烯·十四烯·5-乙烯基-降萜烯共聚物，獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 2。  
[比較例 3]

使用 5 ml 之 VNB 代替 10.0 g 之 1,3-丁二烯，將聚合溫度設為 50°C，除此之外，進行與實施例 4 相同的操作，獲得聚烯烴共聚物(丙烯·5-乙烯基-降萜烯共聚物)。所獲得的聚烯烴共聚物為 18.5 g。上述共聚物之組成：丙烯含量為 98.5 mol%、VNB 含量為 1.5 mol%。上述共聚物之末端乙烯化率為 0%，極限黏度 $[\eta]$ 為 0.35 dl/g。

進行與實施例 1 相同的操作，自所獲得的丙烯·5-乙烯基-降萜烯共聚物，獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 2。

[比較例 4]

使用 5 ml 之 VNB 代替 5.0 g 之 1,3-丁二烯，將聚合溫度設為 60°C，除此之外，進行與實施例 5 相同的操作，獲得聚烯烴共聚物(丙烯·5-乙烯基-降萜烯共聚物)。所獲得的聚烯烴共聚物為 15.1 g。

上述共聚物之極限黏度 $[\eta]$ 為 2.10 dl/g。

將所獲得的聚烯烴聚合體於 360°C 下、於氮氣環境下熱分解 1 小時。

所獲得的熱分解聚合體之極限黏度為 0.33 dl/g。但，未檢測出末端乙烯基。

進行與實施例 4 相同的操作，自所獲得的熱分解聚合體，獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 2。

#### [比較例 5]

使用 5 ml 之 VNB 代替 10.0 g 之 1,3-丁二烯，將聚合溫度設為 90°C，除此之外，進行與實施例 6 相同的操作，獲得聚烯烴共聚物(丙烯·5-乙烯基-降萘烯共聚物)。所獲得的聚烯烴共聚物為 30.1 g。上述共聚物之極限黏度 $[\eta]$ 為 2.00 dl/g。

將所獲得的聚烯烴聚合體於 360°C 下、於氮氣環境下熱分解 1 小時。

所獲得的熱分解聚合體之極限黏度為 0.33 dl/g。但，未檢測出末端乙烯基。

進行與實施例 4 相同的操作，自所獲得的熱分解聚合體，獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 2。

#### [比較例 6]

除添加 30 NL 氮氣以外，進行與實施例 2 相同的操作，獲得聚烯烴共聚物(乙烯·丙烯·1,3-丁二烯共聚物)。所獲得的聚烯烴共聚物為 19.3 g。共聚物之極限黏度 $[\eta]$ 為

1.5 dl/g。共聚物之組成：乙烯含量為 64.2 mol%、丙烯含量為 31.9 mol%、1,3-丁二烯為 3.8 mol%。

繼而，除將反應時間設為 30 分鐘以外，進行與實施例 1 相同的操作，進行聚烯烴共聚物與乙烯之反應。所獲得的末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體為 4.2 g。上述聚合體之組成：乙烯含量為 67.3 mol%。上述聚合體之末端乙烯化率為 60%，極限黏度 $[\eta]$ 為 0.29 dl/g。

於所獲得的末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中，進而添加 50 重量份作為塑化劑的 PW-32，除此之外，進行與比較例 1 相同的操作，獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 2。

[比較例 7]

除將氫氣之添加量變更為 100 NL 之外，進行與比較例 6 相同的操作，獲得聚烯烴共聚物(乙烯·丙烯·1,3-丁二烯共聚物)。所獲得的聚烯烴共聚物為 20.2 g。共聚物之極限黏度 $[\eta]$ 為 0.4 dl/g。共聚物之組成：乙烯含量為 64.2 mol%、丙烯含量為 31.9 mol%、1,3-丁二烯為 3.8 mol%。

繼而，除將反應時間設為 15 分鐘以外，進行與實施例 1 相同的操作，進行聚烯烴共聚物與乙烯之反應。所獲得的末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體為 4.1 g。上述聚合體之組成：乙烯含量為 67.3 mol%。上述聚合體之末端乙烯化率為 30%，極限黏度 $[\eta]$ 為 0.25 dl/g。

於所獲得的末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體中，進而添

加 50 重量份作為塑化劑的 PW-32，除此之外，進行與比較例 1 相同的操作，獲得混合物及交聯薄片。對所獲得的交聯薄片進行拉伸試驗。將評價結果表示於表 2。

[表 3]

[表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
乙烯含量(mol%)	79.8	67.3	69.5	1.5	1.4	1.5
丙烯含量(mol%)	16.6	29.7	-	96.5	97.1	96.6
TD 含量(mol%)	-	-	28.4	-	-	-
1,4 加成結構(mol%)	0.6	0.4	0.1	0.3	0.2	0.4
1,2 加成結構(mol%)	0.5	0.4	0.4	1.7	1.3	1.5
五員環結構(mol%)	2.3	2.1	1.5	0	0	0
三員環結構(mol%)	0.2	0.1	0.1	0	0	0
末端乙烯基(個/1000C)	9.5	4.3	3.6	1.7	2.5	2
末端乙烯化率(%)	77	82	72	73	72	72
內消旋三元組分率(mm)(%)	-	-	-	90	10	27
外消旋三元組分率(rr)(%)	-	-	-	3	70	33
極限黏度[ $\eta$ ](dl/g)	0.12	0.24	0.25	0.32	0.34	0.32
調配(重量份)						
聚烯烴聚合體	100					
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(-OSiMe <sub>2</sub> H) <sub>3</sub>	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
2%氯化鉑酸 IPA 溶液	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PW-32	-	50	-	30	30	30
評價結果						
拉伸強度 TB[MPa]	3.8	3.3	2800	10.1	10.2	11.8
拉伸伸長率 EB[%]	400	330	20	900	930	1010

[表 4]

[表 2]

	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
乙烯含量(mol%)	68.3	70.3	-	-	-	67.3	67.3
丙烯含量(mol%)	30.4	-	98.5	98.6	98.3	29.7	29.7
TD 含量(mol%)	-	28.1	-	-	-	-	-
VNB 含量(mol%)	1.3	1.6	1.5	1.4	1.7	-	-
1,4 加成結構(mol%)	-	-	-	-	-	0.7	0.4
1,2 加成結構(mol%)	-	-	-	-	-	0.4	0.4
五員環結構(mol%)	-	-	-	-	-	2.1	2.1
三員環結構(mol%)	-	-	-	-	-	0.1	0.1
末端乙烯基(個/1000C)	0.1	0.1	0	0	0	2.8	1.6
末端乙烯化率(%)	2	2	0	0	0	60	30
內消旋三元組分率(mm)(%)	-	-	91	12	26	-	-
外消旋三元組分率(rr)(%)	-	-	3	71	33	-	-
極限黏度 $[\eta]$ (dl/g)	0.28	0.25	0.35	0.33	0.33	0.29	0.25
調配(重量份)							
聚烯烴聚合體	100						
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(-OSiMe <sub>2</sub> H) <sub>3</sub>	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
2%氯化鉑酸 IPA 溶液	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PW-32	50	-	30	30	30	50	50
評價結果							
拉伸強度 TB[MPa]	0.5	1000	3.5	3.5	3.7	2	0.7
拉伸伸長率 EB[%]	100	8	450	480	500	200	140

## (產業上之可利用性)

本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，可提供一種成形加工性優異、且含有其之熱可塑性樹脂組成物以及交聯性樹脂組成物均機械特性優異的交聯體組成物。又，本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，耐透氣性、耐水解性及耐動態疲勞性優異。因此，本發明之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體及含有其之組成物，可提供作為用於電氣·電子零件·傳輸機械、土木·建築、建材、醫療、娛樂、包裝等各種領域的材料，或成形體或多層積層體。具體用途如上述。

## 五、中文發明摘要：

本發明係關於一種含有來自由乙烯(a)、碳數 3~20 之  $\alpha$ -烯烴(b)、環狀烯烴(c)所組成之群組中所選擇的至少 1 者之構成單位，且為

1)相對於整個分子鏈之全部末端的分子末端乙烯化率為 70%以上，

2)於 135°C 十氫萘溶液中所測定的極限黏度  $[\eta]$  為 0.01 ~ 10 dl/g

之範圍的兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、及含有該聚合體之組成物、成形體。

本發明之聚合體可進行藉由 LIM 成形、射出成形、轉移成形、壓縮成形等之成形加工，耐酸性、耐透氣性、耐水解性及耐動態疲勞性優異。由該聚合體可獲得熱可塑性樹脂組成物以及交聯性樹脂組成物、機械特性優異的交聯體組成物。

## 六、英文發明摘要：

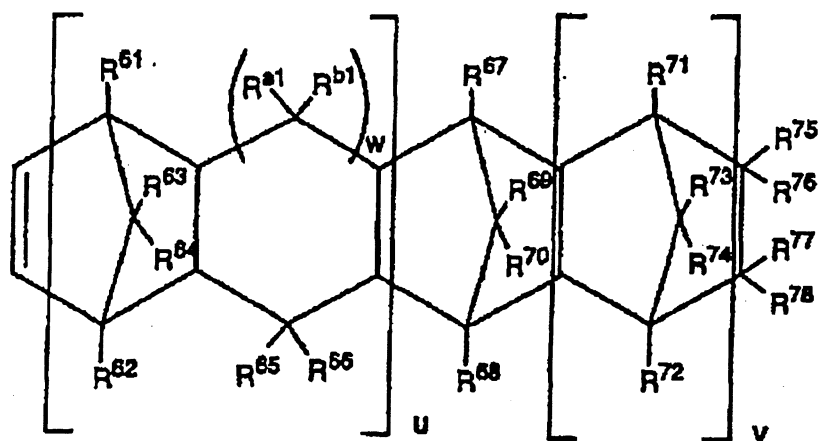
### 十、申請專利範圍：

1. 一種兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其特徵為含有來自由下列所組成之群組中選擇的至少一者之構成單位：乙烯(a)、碳數3~20之 $\alpha$ -烯烴(b)、以下述通式[I]、[II]及[III]表示之環狀烯烴(c)，

1) 相對於整個分子鏈之兩末端的末端乙烯化率為70%以上，

2) 於135°C十氫萘溶液中所測定的極限黏度 $[\eta]$ 為0.01~10 dl/g之範圍；

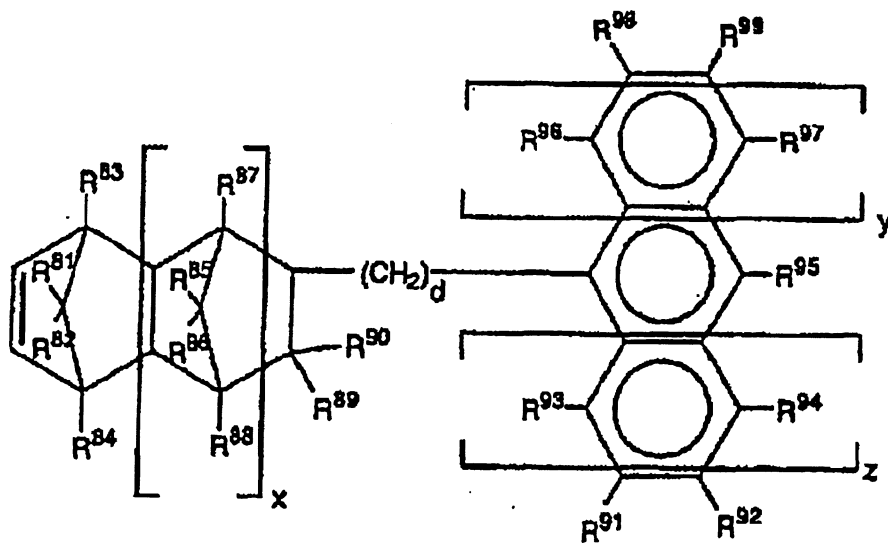
[化1]



[I]

(式[I]中，u為0或1，v為0或1以上之整數，w為0或1， $R^{61} \sim R^{78}$ 以及 $R^{a1}$ 及 $R^{b1}$ ，互相可相同亦可不同，為氫原子、鹵原子或烴基， $R^{75} \sim R^{78}$ 可互相鍵結形成單環或多環，且該單環或多環可具有雙鍵，又，可由 $R^{75}$ 與 $R^{76}$ 、或由 $R^{77}$ 與 $R^{78}$ 形成亞烷基)；

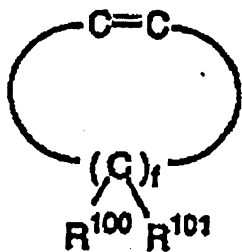
[化 2]



[II]

(式 [II] 中， $x$  及  $d$  為 0 或 1 以上之整數， $y$  及  $z$  為 0、1 或 2， $R^{81} \sim R^{99}$  互相可相同亦可不同，為氫原子、鹵原子、脂肪族烴基、芳香族烴基或烷氧基， $R^{89}$  及  $R^{90}$  鍵結的碳原子、與  $R^{93}$  鍵結的碳原子或  $R^{91}$  鍵結的碳原子，可直接或經由碳原子數 1~3 之伸烷基而鍵結，又  $y=z=0$  時， $R^{95}$  與  $R^{92}$  或  $R^{95}$  與  $R^{99}$  可互相鍵結形成單環或多環之芳香族環)；

[化 3]



[III]

(式 [III] 中， $R^{100}$ 、 $R^{101}$  互相可相同亦可不同，表示氫原子

或碳原子數為 1~5 之烴基， $f$  為  $1 \leq f \leq 18$  之整數)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，上述  $\alpha$ -烯烴(b)為至少 1 種之碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，上述  $\alpha$ -烯烴(b)為丙烯(e)。

4. 如申請專利範圍第 3 項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，來自申請專利範圍第 3 項中記載之丙烯(e)之構成單位，滿足以下條件 i)~iii)之任一者：

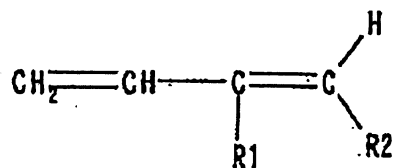
i) 根據  $^{13}\text{C}$ -NMR 求得的內消旋三元組分率(mm)為 50%以上；

ii) 根據  $^{13}\text{C}$ -NMR 求得的外消旋三元組分率(rr)為 50%以上；或

iii) 根據  $^{13}\text{C}$ -NMR 求得的內消旋三元組分率未滿 50%且外消旋三元組分率未滿 50%。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，進而含有來自下述通式[IV]之多烯(d)的構成單位，

[化 4]



[IV]

(式[IV]中， $R^1$ 、 $R^2$  互相可相同亦可不同，為氫原子、碳數 1~8 之烷基或芳基， $R^1$  與  $R^2$  之至少一方為氫)。

6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a，相對於來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位的莫耳數 b 及來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c 之比 ( $a/(b+c)$ ) 為 99/1~50/50 之範圍。

7. 如申請專利範圍第 5 項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a，相對於來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位的莫耳數 b、來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c 及來自多烯(d)之構成單位的莫耳數 d 之比 ( $a/(b+c+d)$ ) 為 99/1~50/50 之範圍。

8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，含有來自丙烯(e)及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的構成單位，作為來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位；

來自上述丙烯(e)之構成單位的莫耳數 e，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a、來自碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之構成單位的莫耳數 f 及來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c 之比 ( $e/(a+f+c)$ ) 為 99/1~50/50 之範圍。

9. 如申請專利範圍第 5 項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，含有來自丙烯(e)及碳數 4~20 之  $\alpha$ -

烯烴(f)的構成單位，作為來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位；

來自上述丙烯(e)之構成單位的莫耳數 e，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a、來自碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的構成單位之莫耳數 f、來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c 及來自多烯(d)之構成單位的莫耳數 d 之比( $e/(a+f+c+d)$ )為 99/1~50/50 之範圍。

10. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，含有來自丙烯(e)及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之構成單位，作為來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位；

來自上述碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的構成單位之莫耳數 f，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a、來自丙烯(e)之構成單位的莫耳數 e 及來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c 之比( $f/(a+e+c)$ )為 99/1~50/50 之範圍。

11. 如申請專利範圍第 5 項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，含有來自丙烯(e)及碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)之構成單位，作為來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)之構成單位；

來自上述碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)的構成單位之莫耳數 f，相對於來自上述乙烯(a)之構成單位的莫耳數 a、來自丙烯(e)之構成單位的莫耳數 e、來自環狀烯烴(c)之構成單位的莫耳數 c 及來自多烯(d)之構成單位的莫耳數 d

之比( $f/(a+e+c+d)$ )為 99/1~50/50 之範圍。

12. 如申請專利範圍第 5 項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，上述聚合體含有來自上述  $\alpha$ -烯烴(b)、環狀烯烴(c)及多烯(d)之構成單位；

上述  $\alpha$ -烯烴(b)係自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯及 4-甲基-1-戊烯中所選擇的至少 1 種；

環狀烯烴(c)係自上述通式[I]及[II]中所選擇的至少 1 種；

上述多烯(d)係自 5-亞乙基-2-降萜烯、5-乙烯基-2-降萜烯、二環戊二烯、1,3-丁二烯及異戊二烯中所選擇的至少 1 種。

13. 如申請專利範圍第 9 項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，上述聚合體含有來自上述丙烯(e)、碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)、環狀烯烴(c)及多烯(d)之構成單位；

上述  $\alpha$ -烯烴(f)係自 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯及 4-甲基-1-戊烯中所選擇的至少 1 種；

上述環狀烯烴(c)係自上述通式[I]及[II]中所選擇的至少 1 種；

上述多烯(d)係自 5-亞乙基-2-降萜烯、5-乙烯基-2-降萜烯、二環戊二烯、1,3-丁二烯及異戊二烯中所選擇的至少 1 種。

14. 如申請專利範圍第 12 項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，其中，上述聚合體含有來自上述丙烯(e)、

碳數 4~20 之  $\alpha$ -烯烴(f)、環狀烯烴(c)、及多烯(d)之構成單位；

上述  $\alpha$ -烯烴(b)係丙烯及/或 1-丁烯；

上述環狀烯烴(c)係自上述通式[I]及[II]中所選擇的至少 1 種；

上述多烯(d)係 1,3-丁二烯。

15. 一種熱可塑性樹脂組成物，其特徵為包含申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、以及至少一種其他熱可塑性樹脂(A)。

16. 一種熱可塑性樹脂組成物，其特徵為包含申請專利範圍第 5 項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體、以及至少一種其他熱可塑性樹脂(A)。

17. 一種交聯性樹脂組成物，其特徵為包含：申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體，與自硫(B-1)、1 分子中具有至少 2 個以上氫矽烷基之化合物(B-2)及有機過氧化物(B-3)中所選擇的至少 1 種。

18. 一種交聯性樹脂組成物，其特徵為包含：申請專利範圍第 15 項之熱可塑性樹脂組成物，與自硫(B-1)、1 分子中具有至少 2 個以上氫矽烷基之化合物(B-2)及有機過氧化物(B-3)中所選擇的至少 1 種。

19. 一種交聯體組成物，其特徵為將申請專利範圍第 17 項之組成物之至少一部分交聯而成。

20. 一種成形體，其特徵為由申請專利範圍第 1 至 4 項

中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體而成。

21. 一種成形體，其特徵為由申請專利範圍第 15 項之熱可塑性樹脂組成物而成。

22. 一種成形體，其特徵為由申請專利範圍第 17 項之交聯性樹脂組成物而成。

23. 一種成形體，其特徵為由申請專利範圍第 19 項之交聯體組成物而成。

24. 一種多層積層體，其特徵為具有由申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之兩末端含有乙烯基之聚烯烴聚合體形成之至少 1 層。

25. 一種多層積層體，其特徵為具有由申請專利範圍第 15 項之熱可塑性樹脂組成物形成之至少 1 層。

26. 一種多層積層體，其特徵為具有由申請專利範圍第 17 項之交聯性樹脂組成物形成之至少 1 層。

27. 一種多層積層體，其特徵為具有由申請專利範圍第 19 項之交聯體組成物形成之至少 1 層。

## 七、指定代表圖：

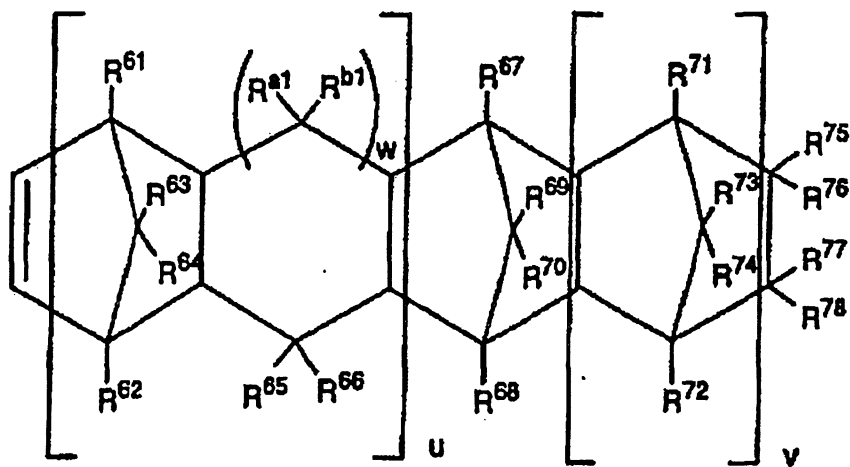
(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

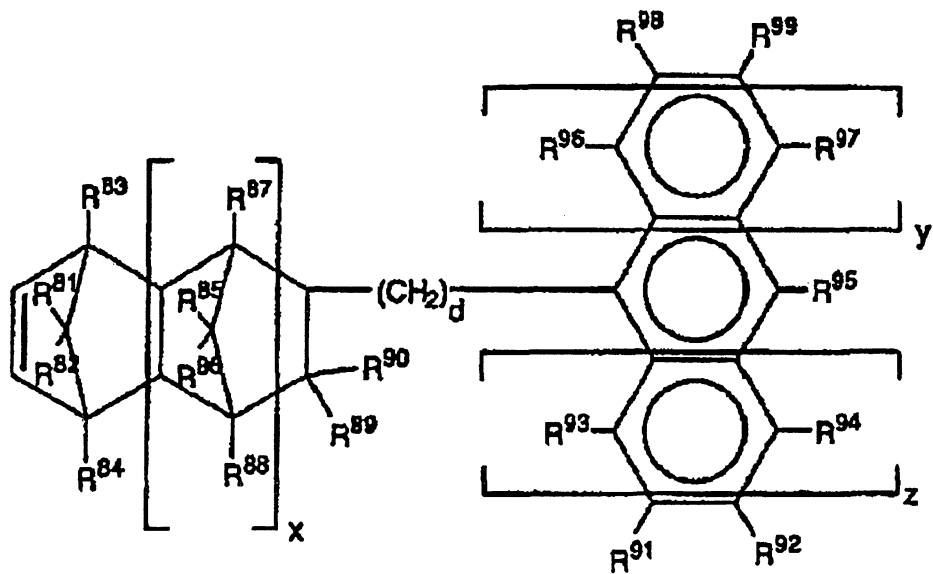
## 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[化 1]



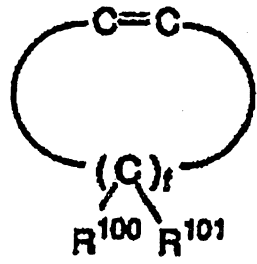
[I]

[化 2]



[I I]

[化 3]



[ I I I ]