

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 12 月 6 日 (06.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/139116 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 295/00 (2006.01) C08F 255/00 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060917
- (22) 国際出願日: 2007 年 5 月 29 日 (29.05.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-147991 2006 年 5 月 29 日 (29.05.2006) JP
特願 2006-288070
2006 年 10 月 23 日 (23.10.2006) JP
特願2007-125496 2007 年 5 月 10 日 (10.05.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 荒井 亨 (ARAI,

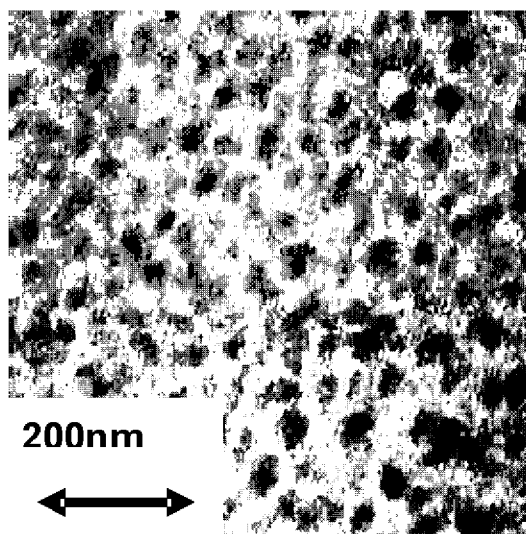
Toru) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 長谷川 勝 (HASEGAWA, Masaru) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 塚本 歩 (TSUKAMOTO, Ayumu) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 見山 彰 (MIYAMA, Akira) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 鈴木 茂 (SUZUKI, Shigeru) [JP/JP]; 〒2908588 千葉県市原市五井南海岸 6 電気化学工業株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,

/ 続葉有 /

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF CROSS COPOLYMERS, CROSS COPOLYMERS OBTAINED BY THE PROCESS, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: クロス共重合体の製造方法、得られるクロス共重合体、及びその用途



(57) Abstract: The invention provides novel cross copolymers and resin compositions which are improved in heat resistance and compatibility as compared with conventional ethylene/aromatic vinyl copolymers and which are lowered in crystallinity and improved in softness, transparency and compatibility as compared with conventional cross copolymers and exhibit mechanical properties equivalent to those of non-rigid polyvinyl chloride. A process for the production of cross copolymers which comprises a coordination polymerization step and an anionic polymerization step, characterized by synthesizing an olefin/aromatic vinyl/aromatic polyene copolymer by copolymerizing an olefin with an aromatic vinyl compound and an aromatic polyene compound by the use of a single-site coordination polymerization catalyst in the coordination polymerization step and subjecting the obtained copolymer and an anionic polymerizable vinyl monomer to polymerization with an anionic polymerization initiator in the anionic polymerization step.

(57) 要約: 従来のエチレン-芳香族ビニル化合物共重合体の耐熱性、相溶性を改良し、さらに従来のクロス共重合体と比較し、結晶化度が低く、軟質性や透明性、相

溶性に優れ、軟質塩ビ類似の力学物性を示す新規クロス共重合体及び樹脂組成物を提供することである。配位重合工程とアニオン重合工程からなる重合工程を含む製造方法であって、配位重合工程として、シングルサイト配位重合触媒を用いてオレフィン、芳香族ビニル化合物および芳香族ポリエンの共重合を行い、オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を合成し、次にアニオン重合工程として、このオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体とアニオン重合性ビニル化合物モノマーの共存下、アニオン重合開始剤を用いて重合することの特徴とするクロス共重合体の製造方法である。



KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

クロス共重合体の製造方法、得られるクロス共重合体、及びその用途 技術分野

[0001] 本発明は、軟質性に優れる、または軟質性と透明性に優れる特定のクロス共重合体、その組成物及び用途に関する。

背景技術

[0002] エチレン-スチレン(芳香族ビニル化合物)共重合体は公知である(特許文献1)。本共重合体はエラストマーとしての性質を示し、さらには軟質塩ビ類似の力学物性を示し、耐油性、耐傷つき摩耗性等の機能性を有する。さらに共重合体に含まれるエチレンとスチレンの交互構造にアイソタクティックの立体規則性を有するエチレン-スチレン共重合体も公知である(特許文献2、3)。本共重合体は、立体規則性のない共重合体と比較し交互構造に基づく限定的な結晶性(微結晶性)を有するため、さらに力学物性が向上し、耐熱性、耐油性等の機能が向上する特徴がある。

[0003] しかし、以上のエチレン-スチレン共重合体は、共重合形式がベルヌーイ、一次、または二次マルコフ統計で記述される統計的共重合(いわゆるランダム共重合)であるため、本質的に耐熱性が不足し、またスチレン系ポリマー等との相溶性にも不足する欠点があった。また力学物性もLLDPE(リニアローデンシティポリエチレン)等のオレフィン系ポリマーと比較してより軟質塩ビ類似ではあるが、より軟質塩ビ類似の力学物性が求められている。

[0004] そこで、エチレン-スチレン共重合体に少量のジビニルベンゼンを共重合し、ジビニルベンゼンユニットのビニル基を介してアニオン重合により異種ポリマー鎖を導入する方法、いわゆるクロス共重合体の製造方法が提案されている(特許文献4)。本方法により、重合液中のスチレンモノマーが簡単に、高い転換率でポリマー中に取り込まれ、非常に効率の高い重合方法が提供される。得られるポリマー(クロス共重合体)もエチレン-スチレン共重合体と比較し耐熱性が向上している。しかし、実施例に記載されているクロス共重合体はいずれもポリエチレン結晶性、結晶融点を有し、エチレン-スチレン共重合体と比較し軟質性が大きく失われている。また透明性もエ

チレンー スチレン共重合体と比較し大きく低下し実質不透明である。

特許文献1:特許2623070号公報

特許文献2:特開平9-309925号公報、

特許文献3:特開平11-130808号公報

特許文献4:再表00/037517号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は従来のエチレンー芳香族ビニル化合物共重合体の耐熱性、相溶性を改良し、さらに従来のクロス共重合体と比較し、結晶化度が低く、軟質性や透明性、相溶性に優れる新規クロス共重合体及びその樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、配位重合工程とこれに続くアニオン重合工程からなる重合工程を含むクロス共重合体の製造方法であって、配位重合工程として、シングルサイト配位重合触媒を用いてオレフィンモノマー、芳香族ビニル化合物モノマーおよび芳香族ポリエンの共重合を行って、芳香族ビニル化合物ユニット含量15モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量0.01モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンユニット含量であるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体を合成し、次にアニオン重合工程として、このオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体とアニオン重合性ビニル化合物モノマーの共存下、アニオン重合開始剤を用いて重合することを特徴とするクロス共重合体の製造方法である。また本製造方法により得られるA硬度50以上85以下の軟質クロス共重合体である。さらには本発明の特定の製造方法により得られる、1mm厚さシートのヘイズが25%以下の透明クロス共重合体である。

発明の効果

- [0007] 本発明の製造方法により得られるクロス共重合体は、従来のエチレンー芳香族ビニル化合物共重合体と比較し、耐熱性、相溶性に優れ、従来のクロス共重合体と比較し軟質性に優れ、さらには透明性に優れる特徴を有する。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例4で得られたクロス共重合体のTEM写真(180℃でプレス成形されたフィルムを用いた)。

[図2]比較例1で得られたポリマーのTEM写真(180℃でプレス成形されたフィルムを用いた)。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明のクロス共重合体の製造方法は、配位重合工程とこれに続くアニオン重合工程からなる重合工程を含む製造方法であって、配位重合工程として、シングルサイト配位重合触媒を用いてオレフィンモノマー、芳香族ビニル化合物モノマーおよび芳香族ポリエンの共重合を行って、芳香族ビニル化合物ユニット含量が15モル%以上40モル%以下、好ましくは20モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量が0.01モル%以上3モル%以下、好ましくは0.01モル%以上0.5モル%以下、残部がオレフィンユニット含量であるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体を合成し、次にアニオン重合工程として、このオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体とアニオン重合性ビニル化合物モノマーの共存下、アニオン重合開始剤を用いて重合することを特徴とする。

[0010] 本方法で得られるクロス共重合体には、主鎖であるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体にクロス鎖であるアニオン重合性モノマーから構成されるポリマー鎖が主鎖芳香族ポリエンユニットを介し結合している構造(クロス共重合構造、またはSegregated star copolymer構造)を含むと考えられる。しかし、本クロス共重合体の構造や含まれる割合は任意であり、本発明のクロス共重合体は本発明の製造方法により得られる共重合体(ポリマー)であると規定される。

[0011] 配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の組成が芳香族ビニル化合物ユニット含量15モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量0.01モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンユニット含量である条件を満たすことにより、オレフィン連鎖構造を含む総結晶融解熱が一定以下で、優れた軟質性を有するクロス共重合体を得ることが出来る。オレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の組成は、公知の一般的方法により上

記範囲に制御することができるが、最も簡単にはモノマー仕込み組成比を変更することや、オレフィン(エチレン)分圧を変更することにより達成できる。

- [0012] オレフィン連鎖構造に由来する結晶構造、例えばエチレン連鎖やプロピレン連鎖に基づく結晶構造が一定以上存在すると軟質性が損なわれてしまう場合があり、さらに成形加工時に結晶化による収縮等成形体の寸法安定性が損なわれてしまう場合がある。本発明により得られるクロス共重合体は、オレフィン結晶性および他の結晶性も含めた総結晶融解熱としては40J/g以下、好ましくは30J/g以下である。総結晶融解熱はDSC(示差走査熱量測定:Differential Scanning Calorimetry)により50℃～150℃の範囲に観測される融点に由来するピークの面積の総和から求めることが出来る。

配位重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の芳香族ビニル化合物ユニット含量が15モル%未満の場合、エチレン連鎖構造に基づく結晶化起こり、結晶融解熱が高くなり、軟質性や成形加工時の寸法安定性が失われてしまう。また、本芳香族ビニル化合物ユニット含量が40モル%より高くなると、最終的に得られるクロス共重合体のガラス転移温度が高くなり、低温特性が悪化したり、室温での軟質性が損なわれたりする場合があるので好ましくない。

- [0013] さらに、本製造方法は、配位重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の質量割合がアニオン重合工程を経て最終的に得られるクロス共重合体質量に対して40質量%以上90質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは50質量%以上90質量%以下、最も好ましくは55質量%以上90質量%以下であることを特徴とする製造方法である。本製造方法により得られるクロス共重合体のA硬度は50以上85以下が好ましく、特に好ましくはA硬度60以上85以下である。本配位重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の質量割合は、例えばエチレン消費量、またはポリマー濃度や組成をモニターして本重合工程で生成する共重合体の質量を算出することで制御できる。本質量割合を下げるためには、例えば上記モニターを行い、生成する共重合体の質量を算出しながら配位重合工程の時間を短くしてアニオン重合工程を早期に開始すればよく、本質量割合を上げるためには重合時間を長くしてアニオン重合工程開始

を遅らせればよい。また、アニオン重合工程で用いられるアニオン重合性ビニル化合物モノマーをアニオン重合工程開始時または工程中に追加添加してもよい。アニオン重合性ビニル化合物モノマーの追加添加量により、本配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の質量割合を任意に変更することができる。

[0014] さらに本製造方法は、配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の重量平均分子量が15万以下3万以上である同共重合体を用いるクロス共重合体の製造方法である。本製造方法により得られる透明クロス共重合体は、1mm厚さシートのヘイズが25%以下、また、全光線透過率が75%以上である。配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の重量平均分子量は公知の方法で制御することが出来るが、一般的には重合温度を適宜変更することで制御することが出来る。

[0015] さらに上記本製造方法は、配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の重量平均分子量が15万以下3万以上である同共重合体を用いることに加え、配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の組成が芳香族ビニル化合物ユニット含量20モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量0.01モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンユニット含量である条件を満たすことにより、より透明性に優れる、1mm厚さシートのヘイズが20%以下、または全光線透過率81%以上の透明クロス共重合体を得ることができる。

[0016] また、上記本製造方法の配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の芳香族ポリエンユニット含量は0.01モル%以上3モル%以下である。0.01モル%未満ではクロス共重合体としての特性が充分ではなく、3モル%より高いと成形加工性が悪化してしまう。最終的に得られるクロス共重合体の力学物性、成形加工性(流動性、MFR(Melt Flow Rate)で評価できる)を考慮すると、好ましい芳香族ポリエンユニット含量は0.01モル%以上0.5モル%以下であり、最も好ましい芳香族ポリエンユニット含量は0.02モル%以上0.2モル%以下である。さらに芳香族ポリエンユニット含量が0.02モル%以上0.2モル%以下の範囲で

ある場合、クロス共重合体の物性に主鎖であるオレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体の機能性が十分に生かされ好ましい。芳香族ポリエンユニット含量が0.2モル%以上である場合、主鎖の芳香族ポリエンユニット間の平均鎖長が短くなり、主鎖であるオレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体の機能性が十分に生かされない場合がある。

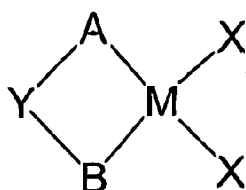
[0017] さらに本発明の製造方法により得られるクロス共重合体は、ポリスチレン等の芳香族ビニル化合物系ポリマーやプロピレン系ポリマーと良好な相溶性を示し、これらと混合し組成物とすることでこれらポリマーの物性を改良したり相溶化剤として用いることも可能である。

[0018] 以下に、本発明の製造方法について詳細に説明する。

<配位重合工程>

本製造方法の配位重合工程においては、シングルサイト配位重合触媒が用いられる。好ましくは、下記の一般式(1)または(6)で表される遷移金属化合物と助触媒から構成されるシングルサイト配位重合触媒を用いる。

[化1]



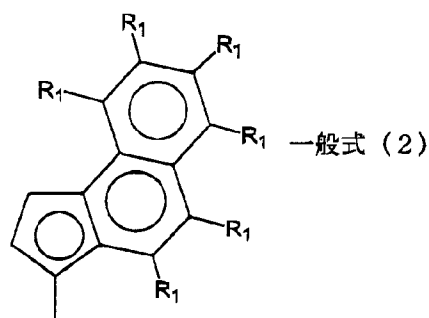
一般式(1)

式中、A、Bは同一でも異なってもよく、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、非置換もしくは置換シクロペンタジエニル基、非置換もしくは置換インデニル基、または非置換もしくは置換フルオレニル基から選ばれる基である。ここで置換シクロペンタフェナンスリル基、置換ベンゾインデニル基、置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基、または置換フルオレニル基とは、置換可能な水素の1個以上が炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基、ハロゲン原子、 OSiR_3 基、 SiR_3 基または PR_2 基(Rはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す)で置換されたシクロペンタフェナンスリル基、ベンゾインデニル基、シクロペンタジエニル基、インデニル基、またはフルオレニル基である。

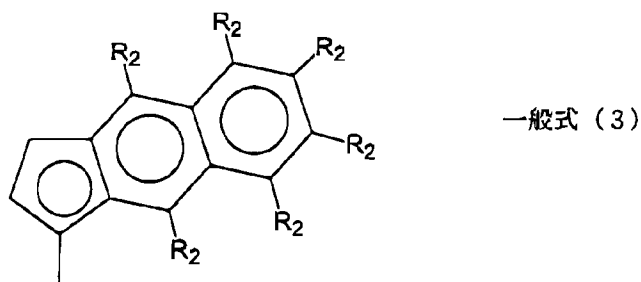
好ましくは、式中、A、Bは同一でも異なってもよく、A、Bのうち少なくともひとつは一般式(2)、(3)、(4)で示される非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、または一般式(5)で示される非置換もしくは置換インデニル基から選ばれる基である。最も好ましくは、式中、A、Bは同一でも異なってもよく、A、Bは共に、一般式(2)、(3)、(4)で示される非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、または一般式(5)で示される非置換もしくは置換インデニル基から選ばれる基である。

なお、下記の一般式(2)、(3)、(4)においてR1～R3はそれぞれ水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基、ハロゲン原子、OSiR₃基、SiR₃基またはPR₂基(Rはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す)である。R1同士、R2同士、R3同士は互いに同一でも異なってもよく、また、隣接するR1、R2基は一体となって5～8員環の芳香環または脂肪環を形成してもよい。

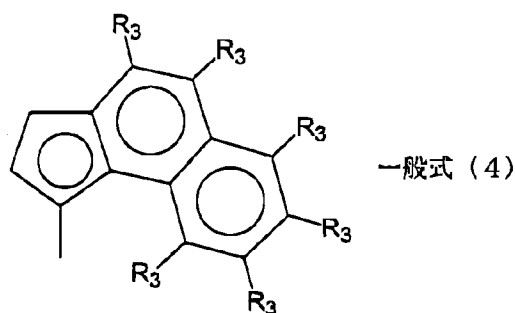
[化2]



[化3]



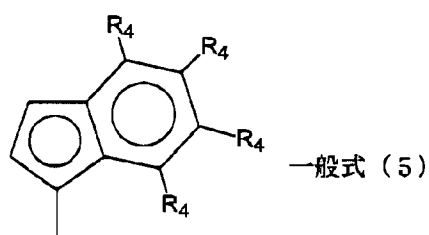
[化4]



以上の一般式で示される非置換ベンゾインデニル基として、4, 5-ベンゾ-1-インデニル基(別名ベンゾ(e)インデニル基)、5, 6-ベンゾ-1-インデニル基、6, 7-ベンゾ-1-インデニル基が、置換ベンゾインデニル基として、 α -アセナフト-1-インデニル基、3-シクロペンタ[c]フェナンスリル基、1-シクロペンタ[l]フェナンスリル基が例示できる。

下記の一般式(5)においてR4はそれぞれ水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~20のアルキルアリール基、ハロゲン原子、OSiR₃基、SiR₃基またはPR₂基(Rはいずれも炭素数1~10の炭化水素基を表す)である。R4同士は互いに同一でも異なってもよい。

[化5]



以上の一般式で示される非置換インデニル基としては、1-インデニル基が、置換インデニル基としては、4-メチル-1-インデニル基、5-エチル-1-インデニル基、4-フェニル-1-インデニル基、4-ナフチル-1-インデニル基が例示できる。

さらに好ましくは、式中、A、Bは同一でも異なってもよく、共に一般式(2)、(3)、(4)で示される非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、一般式(5)で示される非置換もしくは置換インデニル基から選ばれる基である。

YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数1~15の炭化水素基

(本置換基には他に1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、または珪素原子を含んでもよい)を有するメチレン基、シリレン基、エチレン基、ゲルミレン基、または硼素基である。置換基は互いに異なっても同一でもよい。また、Yは環状構造を有していてもよい。

好ましくは、YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数1～15の炭化水素基(本置換基には他に1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、または珪素原子を含んでもよい)を有するメチレン基または硼素基である。

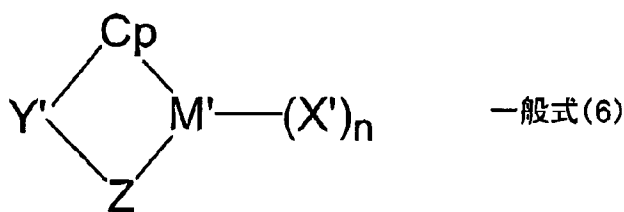
Xは、水素、水酸基、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、または炭素数1～20の炭化水素置換基を有するアミド基である。2個のXは結合を有してもよい。

Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

[0019] さらに本遷移金属化合物はラセミ体であることが好ましい。かかる遷移金属化合物の好適な例としては、EP-0872492A2公報、特開平11-130808号公報、特開平9-309925号公報に具体的に例示した置換メチレン架橋構造を有する遷移金属化合物や、WO01/068719号公報に具体的に例示した硼素架橋構造を有する遷移金属化合物である。

また、下記一般式(6)で示される遷移金属化合物も好適に用いることができる。

[化6]



式中、Cpは非置換もしくは置換シクロペンタフェナンスリル基、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、非置換もしくは置換シクロペンタジエニル基、非置換もしくは置換インデニル基、または非置換もしくは置換フルオレニル基から選ばれる基である。ここで置換シクロペンタフェナンスリル基、置換ベンゾインデニル基、置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基、または置換フルオレニル基とは、置換可能な水素の1個以上が炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～2

0のアルキルアリール基、ハロゲン原子、 OSiR_3 基、 SiR_3 基または PR_2 基(Rはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す)で置換されたシクロペンタフェナンスリル基、ベンゾインデニル基、シクロペンタジエニル基、インデニル基、またはフルオレニル基である。

Y'は、Cp、Zと結合を有し、他に水素もしくは炭素数1～15の炭化水素基を有するメチレン基、シリレン基、エチレン基、ゲルミレン基、または硼素基である。置換基は互いに異なっているとしても同一でもよい。また、Y'は環状構造を有しているとしてもよい。

Zは窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含み、窒素原子、酸素原子または硫黄原子でM'に配位する配位子でY'と結合を有し、他に水素もしくは炭素数1～15の置換基を有する基である。

M'はジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

X'は、水素、ハロゲン、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数8～12のアルキルアリール基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、炭素数1～10のアルコキシ基、または炭素数1～6のアルキル置換基を有するジアルキルアミド基である。

nは、1または2の整数である。

一般式(6)で示されるような遷移金属化合物は、WO99/14221号公報EP416815号公報、US6254956号公報に記載されている。

[0020] 本製造方法の配位重合工程においては、さらに好ましくは、上記の一般式(1)で表される遷移金属化合物と助触媒から構成されるシングルサイト配位重合触媒が用いられる。本製造方法の配位重合工程で用いる助触媒としては、従来遷移金属化合物と組み合わせて用いられている公知の助触媒を使用することができる。そのような助触媒として、メチルアルミノキサン(またはメチルアルモキサンまたはMAOと記す)等のアルモキサンまたは硼素化合物が好適に用いられる。必要に応じて、これらアルモキサンや硼素化合物と共に、トリイソブチルアルミニウムやトリエチルアルミニウム等のアルキルアルミニウムを用いてもよい。かかる助触媒の例としては、EP-0872492A2号公報、特開平11-130808号公報、特開平9-309925号公報、WO00/20426号公報、EP0985689A2号公報、特開平6-184179号公報に記載されている。

助触媒やアルキルアルミニウム化合物が挙げられる。

アルモキサン等の助触媒は、遷移金属化合物の金属に対し、アルミニウム原子／遷移金属原子比で0.1～100000、好ましくは10～10000の比で用いられる。0.1より小さいと有効に遷移金属化合物を活性化出来ず、100000を超えると経済的に不利となる。

[0021] 助触媒として硼素化合物を用いる場合には、硼素原子／遷移金属原子比で0.01～100の比で用いられるが、好ましくは0.1～10、特に好ましくは1で用いられる。0.01より小さいと有効に遷移金属化合物を活性化出来ず、100を超えると経済的に不利となる。遷移金属化合物と助触媒は、重合設備外で混合、調製しても、重合時に設備内で混合してもよい。

[0022] 本発明に用いられるオレフィンとしては、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、すなわちプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、ビニルシクロヘキサンや環状オレフィン、すなわちシクロペンテン、ノルボルネンが挙げられる。好ましくは、エチレンまたはエチレンと α -オレフィンすなわちプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、または1-オクテン等の混合物が用いられ、更に好ましくは、エチレンが用いられる。

[0023] 本発明に用いられる芳香族ビニル化合物は、スチレンおよび各種の置換スチレン、例えばp-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、o-t-ブチルスチレン、m-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-クロロスチレン、o-クロロスチレン等が挙げられる。工業的には好ましくはスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、特に好ましくはスチレンが用いられる。

[0024] 本発明に用いられる芳香族ポリエンは10以上30以下の炭素数を持ち、複数の二重結合(ビニル基)と単数または複数の芳香族基を有し配位重合可能な芳香族ポリエンであり、二重結合(ビニル基)の1つが配位重合に用いられて重合した状態において残された二重結合がアニオン重合可能な芳香族ポリエンである。好ましくは、オルトジビニルベンゼン、パラジビニルベンゼン及びメタジビニルベンゼンのいずれか1種または2種以上の混合物が好適に用いられる。

[0025] 本発明の配位重合工程でオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重

合体を製造するにあたっては、上記に例示した各モノマー、遷移金属化合物および助触媒を接触させるが、接触の順番、接触方法は任意の公知の方法を用いることができる。

以上の共重合の方法としては溶媒を用いずに液状モノマー中で重合させる方法、あるいはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロ置換ベンゼン、クロロ置換トルエン、塩化メチレン、クロロホルム等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素またはハロゲン化炭化水素の単独または混合溶媒を用いる方法がある。好ましくは混合アルカン系溶媒、シクロヘキサン、トルエン、エチルベンゼン等を用いる。重合形態は溶液重合、スラリー重合いずれでもよい。また、必要に応じ、バッチ重合、連続重合、予備重合、多段式重合等の公知の方法を用いることができる。

単数や連結された複数のタンク式重合缶やリニアやループの単数、連結された複数のパイプ重合設備を用いることも可能である。パイプ状の重合缶には、動的、あるいは静的な混合機や除熱を兼ねた静的混合機等の公知の各種混合機、除熱用の細管を備えた冷却器等の公知の各種冷却器を有してもよい。また、バッチタイプの予備重合缶を有していてもよい。さらには気相重合等の方法を用いることができる。

重合温度は、 -78°C ～ 200°C が適当である。 -78°C より低い重合温度は工業的に不利であり、 200°C を超えると遷移金属化合物の分解が起こるので適当ではない。さらに工業的に好ましくは、 0°C ～ 160°C 、特に好ましくは 30°C ～ 160°C である。

重合時の圧力は、0.1気圧～100気圧が適当であり、好ましくは1～30気圧、特に工業的に特に好ましくは、1～10気圧である。

[0026] 本発明の製造方法の配位重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体は、芳香族ビニル化合物ユニット含量15モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量0.01モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンユニット含量である組成を有する。本共重合体がこの組成を有することで、従来にはない軟質性をクロス共重合体に与えることが可能となる。

[0027] さらに最も好ましく用いられるシングルサイト配位重合触媒の遷移金属化合物は、一般式(1)で示される構造を有し、かつ、A、Bは同一でも異なってもよく、A、B

は共に非置換もしくは置換シクロペンタフェナンスリル基、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、及び非置換もしくは置換インデニル基から選ばれる基であり、かつ、YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数1～15の炭化水素基(1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、珪素原子を含んでもよい)を有するメチレン基または硼素基であり、かつ、本遷移金属化合物はラセミ体である。この条件を満たす場合、得られる本組成範囲のオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体は、オレフィンー芳香族ビニル化合物の交互構造、好ましくはエチレンー芳香族ビニル化合物交互構造にアイソタクティックの立体規則性を有し、そのため、本発明のクロス共重合体は本交互構造に由来する微結晶性を有することが出来る。また、本オレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体は、立体規則性がない場合と比較し交互構造の微結晶性に基づく良好な力学物性や耐油性を与えることができ、この特徴は最終的に本発明のクロス共重合体にも受け継ぐことが出来る。

[0028] オレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の交互構造の微結晶性による結晶融点は概ね50℃～120℃の範囲にありDSCによるその結晶融解熱は40J/g以下、好ましくは30J/g以下である。本発明のクロス共重合体は総体として、40J/g以下、好ましくは30J/g以下の結晶融解熱を有することができる。本範囲の結晶融解熱の結晶性は、本クロス共重合体の軟質性、成形加工性に悪影響は与えず、むしろ優れた力学物性や耐油性の面で有益である。

[0029] 本発明の製造方法において、配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の質量割合はアニオン重合工程を経て最終的に得られるクロス共重合体質量に対して40質量%以上90質量%以下、好ましくは50質量%以上90質量%以下、最も好ましくは55質量%以上90質量%以下である条件を満たす。本条件を満たすことで、アニオン重合工程で重合されるポリマーの種類によらず、オレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の有する軟質性が得られるクロス共重合体に反映されA硬度50以上85以下、好ましくはA硬度50以上80以下の軟質性を示すことが出来る。配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の質量がクロス共重合体質量の40

質量%未満である場合、例えばアニオン重合工程で重合されるポリマーがポリスチレン等の剛直なポリマーである場合、得られるクロス共重合体のA硬度が本発明の範囲より高くなり軟質性は失われてしまう。逆に配位重合工程で得られるオレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体の質量がクロス共重合体質量の90質量%より高い場合、アニオン重合工程で重合されるポリマー鎖が有する特性が十分に発揮されない。アニオン重合工程で重合されるポリマー鎖が有する特性としては、例えばアニオン重合工程で重合されるポリマーがポリスチレンである場合、耐熱性やポリスチレン系ポリマーとの相溶性が挙げられる。

[0030] <アニオン重合工程>

本発明の製造方法のアニオン重合工程では、配位重合工程で得られたオレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体とアニオン重合性ビニル化合物モノマーの共存下、アニオン重合開始剤を用いて重合を行う。

アニオン重合工程においては、アニオン重合性ビニル化合物モノマーであれば、いずれも使用することが可能である。

[0031] 特に、本発明において、アニオン重合性ビニル化合物モノマーとしては、スチレン、p-メチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、p-クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等の芳香族ビニル化合物、ブタジエン、イソプレン等のジエン化合物、メチルアクリレート等のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル等及びこれらの混合物が用いられる。好ましくは芳香族ビニル化合物または芳香族ビニル化合物とこれらアニオン重合可能なモノマーとの混合物、最も好ましくは芳香族ビニル化合物が用いられる。

本発明のアニオン重合工程では上記アニオン重合性モノマー以外に、配位重合工程で重合されずに重合液中に少量残存する芳香族ポリエンも重合されてもよい。

[0032] 本発明のアニオン重合工程は、上記の配位重合工程の後に実施される。この際、配位重合工程で得られた共重合体は、クラムフォーミング法、スチームストリッピング法、脱揮槽、脱揮押出し機等を用いた直接脱溶媒法等、任意のポリマー回収法を用いて、重合液から分離、精製してアニオン重合工程に用いてもよい。しかし、配位重合後の重合液から、残留オレフィンを放圧後、あるいは放圧せずに、次のアニオン重

合工程に用いるのが、経済的に好ましい。重合体を重合液から分離せずに、重合体を含んだ重合溶液をクロス化工程に用いることができることが本発明の特徴の1つである。

- [0033] アニオン重合工程の溶媒は、アニオン重合の際に連鎖移動等の不都合を生じない混合アルカン系溶媒、シクロヘキサン、ベンゼン等の溶媒が特に好ましいが、重合温度が150℃以下であれば、トルエン、エチルベンゼン等の他の溶媒も用いることが可能である。

重合形態は、アニオン重合に用いられる任意の公知の方法を用いることができる。

重合温度は、−78℃～200℃が適当である。−78℃より低い重合温度は工業的に不利であり、150℃を超えると連鎖移動等が起こるので適当ではない。さらに工業的に好ましくは、0℃～200℃、特に好ましくは30℃～150℃である。

重合時の圧力は、0.1気圧～100気圧が適当であり、好ましくは1～30気圧、特に工業的に特に好ましくは、1～10気圧である。

- [0034] 本発明のアニオン重合工程には、公知のアニオン重合開始剤を用いることができる。好ましくは、アルキルリチウム化合物やビフェニル、ナフタレン、ピレン等のリチウム塩あるいはナトリウム塩、特に好ましくは、sec-ブチルリチウム、n(ノルマル)-ブチルリチウムが用いられる。また、多官能性開始剤、ジリチウム化合物、トリリチウム化合物を用いてもよい。さらに必要に応じて公知のアニオン重合末端カップリング剤を用いてもよい。

開始剤量は、配位重合工程で、重合触媒の助触媒として、メチルアルモキサンを用いる場合には、その中に含まれる酸素原子の当量以上の、特に好ましくは2当量以上の量を用いるのが好ましい。配位重合工程で、重合触媒の助触媒として、硼素化合物を用いた場合、その量はメチルアルモキサン中の酸素原子当量に比して、十分少ないため、開始剤量を低減することが可能である。

- [0035] アニオン重合工程では、開始剤量を適宜調節することで、クロス鎖の長さ、クロス化されなかったホモポリマーの分子量を任意に変更することが可能である。

クロス鎖部分の長さ(分子量)は、クロス化されなかったホモポリマーの分子量から推定できるが、その長さは、重量平均分子量として、好ましくは5000以上15万以下

、さらに好ましくは5000以上10万以下、特に好ましくは5000以上5万以下である。
また、その分子量分布(M_w/M_n)は好ましくは3以下、特に好ましくは1.5以下である。

[0036] さらに本発明は、アニオン重合工程において用いられるアニオン重合性ビニル化合物モノマーが芳香族ビニル化合物モノマーであることが好ましいクロス共重合体の製造方法である。ここで、配位重合工程に用いられる芳香族ビニル化合物モノマーとアニオン重合工程において用いられる芳香族ビニル化合物モノマーは同一であることが好ましい。最も好ましくは配位重合工程で用いられる芳香族ビニル化合物モノマーがスチレンであり、かつアニオン重合工程において用いられるアニオン重合性ビニル化合物モノマーがスチレンであり、その一部または全部が配位重合工程における未反応スチレンであることを特徴とするクロス共重合体の製造方法である。

[0037] さらに本発明のもう一方の側面として、配位重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の重量平均分子量が15万以下3万以上である同共重合体を用いることが好ましいクロス共重合体の製造方法である。本製造方法により透明性に優れたクロス共重合体を得ることができ、1mm厚さシートのヘイズが25%以下好ましくは20%以下、または1mm厚さシートの全光線透過率が75%以上好ましくは80%以上の透明クロス共重合体となることが出来る。本透明クロス共重合体の製造方法において、配位重合工程に用いられる芳香族ビニル化合物モノマーとアニオン重合工程において用いられる芳香族ビニル化合物モノマーは同一であることが好ましい。最も好ましくは配位重合工程で用いられる芳香族ビニル化合物モノマーがスチレンであり、かつアニオン重合工程において用いられるアニオン重合性ビニル化合物モノマーがスチレンでありその一部または全部が配位重合工程における未反応スチレンである。

[0038] 本発明のクロス共重合体は、主鎖のスチレン(芳香族ビニル化合物)ユニット含量を変化させたり、配位重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の質量割合をアニオン重合工程を経て最終的に得られるクロス共重合体質量に対して変化させることで、その硬度を容易に変化させることが出来る。耐熱性(耐熱変形性)はほぼ100℃程度(アニオン重合性ビニル化合物モノマーがス

チレンである場合)を維持することが出来る。これは、アニオン重合工程で重合されるポリスチレンブロック鎖のTg(ガラス転移温度)によると考えられる。

本発明のクロス共重合体は、従来のエチレン-スチレン共重合体や他の軟質樹脂と比較し、より軟質塩ビに近い引張特性を有する。ここでいう軟質塩ビに近い引張特性とは、伸びと応力の関係が比例関係に近いことで、S-Sカーブは右上がりの勾配が大きい(伸びに対する応力の増加が大きい)ことである。本特性は初期引張弾性率に対する100%伸びの時点での応力(100%モジュラス)の比Rm値(=100%モジュラス/初期引張弾性率)で示すことができる。

一般的な軟質塩ビの場合、Rm値は、0.15~0.5程度の範囲となる。本発明のクロス共重合体のRm値は、ほぼ軟質塩ビと同じ範囲の値を取ることができ、軟質塩ビ類似の引張特性、すなわち風合いを有することができている。これに対し、特に従来のオレフィン系軟質樹脂等の場合、S-Sカーブは初期の立ち上がりの後に勾配は小さくなってしまふ場合が多く(伸びに対する応力の増加が小さい)、Rm値も概ね0.12以下となり、異なる引張特性、風合いを示す。

本発明のクロス共重合体は、単独で室温から概ね70℃程度の温度下で優れた耐油性を示す。本耐油性は、鉱物系オイルを代表するエンジンオイルや植物系オイルを代表するオリーブオイルに浸漬した後の重量変化率(膨潤率)や力学物性の変化率で評価することが出来る。これに対し従来のオレフィン系やスチレン系の軟質樹脂(熱可塑性樹脂)は、耐油性が低く、膨潤したり、割れが生じたり力学物性が低下することで、用途によっては大きな問題となる場合がある。塩ビは、本来の塩ビ樹脂が有する耐油性を有するが、軟質塩ビの場合は可塑剤が溶出するために硬化してしまう欠点がある。

本発明のクロス共重合体は、良好な耐傷つき摩耗性を示す。本耐傷つき摩耗性は、テーパー摩耗試験やスクラッチ試験により評価できる。

本発明のクロス共重合体は、良好な成形加工性を示す。成形加工性は、一定温度下、加重を変えて測定したMFR値(例えばJISK7210)の比で示すことが出来る。例えば加重2kgと10kgでのMFR値の比(荷重10kgと2kgのMFRの比: I_{10}/I_2)は、通常のポリオレフィンやポリスチレンでは6~9の範囲であることが多い。これに対し本発

明のクロス共重合体は10以上70程度までの値を示すことが出来る。これはクロス共重合体の分岐構造(クロス構造)によるためと考えられる。本値が低い場合は、押し出し成形の場合、型からでた直後応力が解放された際にドロードウンしてしまう場合があり好ましくない。本発明のクロス共重合体は、200℃、加重2kgの条件で測定したMFR値として、好ましくは0.01g/10分以上、50g/10分以下の値を示す。本MFR値がこれより低い、または高い場合は、その成形加工時に特別な配慮が必要となる場合がある。

本発明のクロス共重合体は、公知の方法、例えば特表2004-504928、特表2004-535270、特表2001-520295、特表2004-505120に記載の方法によりスルホン化することができる。スルホン化されたクロス共重合体は、透湿性膜、イオン電導性膜として好適に使用することも可能である。

[0039] <樹脂組成物>

本発明のクロス共重合体は、以下に挙げる芳香族ビニル化合物系ポリマーまたはプロピレン系ポリマーとの組成物として用いることが出来る。この場合、本クロス共重合体は組成物全体質量に対し1～99質量%の範囲で用いることが出来る。本発明のクロス共重合体は芳香族ビニル化合物系ポリマーやプロピレン系ポリマーに対し良好な相溶性を示す。そのため本クロス共重合体を例えば組成物の全体質量に対し1～50質量%の範囲で用いた場合には相手の芳香族ビニル化合物系ポリマー(ポリスチレン等)やポリプロピレンの対衝撃性改良や軟質化に効果があり、組成物の全体質量に対し50～99質量%の範囲で用いた場合には、本クロス共重合体の物性(例えば弾性率)の調整や耐熱性の向上に効果がある。

[0040] また本発明のクロス共重合体は、芳香族ビニル化合物系ポリマーとプロピレン系ポリマーの相溶化剤として用いることが出来る。この場合、芳香族ビニル化合物系ポリマーとプロピレン系ポリマーの組成比は任意であり、本クロス共重合体は組成物全体質量に対し1～70質量%の範囲で用いることが出来る。

[0041] さらに本発明のクロス共重合体は、ブロック共重合体系ポリマーとの組成物として用いることが可能で、組成物の全体質量に対し1～99質量%の範囲で用いることが出来る。本発明のクロス共重合体は良好な軟質性と耐油性を有するため、ブロック共重

合体系ポリマーとの組成物においてはその軟質性、力学物性を損なわずに耐油性を付与することが出来る。

[0042] 「芳香族ビニル化合物系ポリマー」

芳香族ビニル化合物単独の重合体または芳香族ビニル化合物と共重合可能な1種類以上のモノマー成分を含み芳香族ビニル化合物ユニット含量が10質量%以上、好ましくは30質量%以上の統計的共重合体。芳香族ビニル化合物系ポリマーに用いられる芳香族ビニル化合物モノマーとしては、スチレンおよび各種の置換スチレン、例えばp-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、o-t-ブチルスチレン、m-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。またジビニルベンゼン等の一分子中に複数個のビニル基を有する化合物等も挙げられる。また、これら複数の芳香族ビニル化合物間の統計的共重合体も用いられる。なお、芳香族ビニル化合物の相互の芳香族基間の立体規則性は、アタクティック、アイソタクティック、シンジオタクティックいずれでもよい。

[0043] 芳香族ビニル化合物と共重合可能なモノマーとしては、ブタジエン、イソプレン、その他の共役ジエン類；アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらのアミド誘導体やエステル誘導体；アクリロニトリル、無水マレイン酸及びその誘導体が挙げられる。共重合形式は統計的共重合である。以上の芳香族ビニル化合物系ポリマーは、その実用樹脂としての物性と成形加工性を発現するために、ポリスチレン換算重量平均分子量として、3万以上、好ましくは5万以上50万以下、好ましくは30万以下である必要がある。また、耐衝撃性を付与するためにゴム成分をブレンドまたはグラフトしてもよい。用いられる芳香族ビニル化合物系ポリマーは、例えばアイソタクティックポリスチレン(i-PS)、シンジオタクティックポリスチレン(s-PS)、アタクティックポリスチレン(a-PS)、ゴム強化ポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体等のスチレン-メタクリル酸エステル共重合体；スチレン-ジエン共重合体(SBRなど)およびその水添物；スチレン-マレイン酸共重合体；スチレン-イミド化マレイン酸共重合体等が挙げられる。

[0044] 「プロピレン系ポリマー」

プロピレン単独重合体またはプロピレンモノマーユニットを30質量%以上、好ましくは50質量%以上含む共重合体であり、例えばアイソタクティックポリプロピレン(i-PP、ホモPP、ランダムPP、ブロックPPを含む)、シンジオタクティックポリプロピレン(s-PP)、アタクティックポリプロピレン(a-PP)、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-ブテン共重合体が挙げられる。必要に応じてブタジエンや α - ω ジエン等のジエン類を共重合した共重合体でも良い。このような例としてはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体等が挙げられる。以上のプロピレン系ポリマーは、その実用樹脂としての物性、成形加工性を発現するために、ポリスチレン換算重量平均分子量として、1万以上、好ましくは3万以上50万以下、好ましくは30万以下が必要である。

[0045] 「ブロック共重合体系ポリマー」

アニオン重合またはその他の重合方法によるリビング重合により得られるジブロック、トリブロック、マルチブロック、スターブロックあるいはテーパーブロック構造を有するブロック共重合体である。この様な例として、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン共重合体(SIS)やこれらの水添物(SEBSやSIPS)が挙げられる。以上のブロック共重合体系ポリマーは、その実用樹脂としての物性、成形加工性を発現するために、ポリスチレン換算重量平均分子量として、5000以上、好ましくは1万以上30万以下、好ましくは20万以下が必要である。

[0046] 本発明のクロス共重合体は以下の「その他の樹脂、エラストマー、ゴム」と組成物として用いることも可能である。

[0047] 「その他の樹脂、エラストマー、ゴム」

例えば、石油樹脂およびその水添物、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、エチレン-環状オレフィン共重合体等のオレフィン系樹脂で、上記プロピレン系ポリマーを除いたもの；ナイロン等のポリアミド；ポリイミド；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリビニルアルコール、天然ゴム、シリコン樹脂、シリコンゴムが挙げられる。

[0048] <可塑剤>

本発明のクロス共重合体には従来塩ビや他の樹脂に用いられる公知の任意の可塑剤を配合することが出来る。好ましく用いられる可塑剤は含酸素または含窒素系可塑剤であり、エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、エーテル系可塑剤、またはアミド系可塑剤から選ばれる可塑剤である。

[0049] これらの可塑剤は、本発明のクロス共重合体に用いられるオレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体との相溶性が比較的良好でブリードし難く、またガラス転移温度が低下する度合いで評価できる可塑化効果も大きく、好適に用いることが出来る。またこれらの可塑剤を用いた場合、特異的な効果として本発明のクロス共重合体に用いられるオレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体、特にエチレン－芳香族ビニル化合物－ジビニルベンゼン共重合体中のエチレンと芳香族ビニル化合物ユニットのアイソタクティック交互構造の結晶化を促進し結晶化度を上げる効果があり、通常の可塑化効果に加え耐熱性や耐油性の向上効果をも示すことが出来る。

一方、例えば芳香族、脂肪族、脂環系の鉱物油は、本組成のエチレン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体との相溶性が低いためブリードし易く、またガラス転移温度が低下する度合いで評価できる可塑化効果も少ないため適当でない場合がある。

[0050] 本発明に好適に用いることができるエステル系可塑剤の例としては、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、アジピン酸エステル、セバチン酸エステル、アゼレート系エステル、クエン酸エステル、アセチルクエン酸エステル、グルタミン酸エステル、コハク酸エステル、酢酸エステル等のモノ脂肪酸エステル、リン酸エステルやこれらのポリエステルである。

[0051] 本発明に好適に用いることができるエポキシ系可塑剤の例としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油が挙げられる。

[0052] 本発明に好適に用いることができるエーテル系可塑剤の例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、これらの共重合体、混合物が挙げられる。

本発明に好適に用いることができるアミド系可塑剤の例としては、スルホン酸アミドが挙げられる。これら可塑剤は単独で用いても、複数を併用してもよい。

[0053] 本発明に特に好ましく用いられるのはエステル系可塑剤である。これらの可塑剤は、本組成範囲のエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体との相溶性に優れ、可塑化効果に優れ(ガラス転移温度低下度が高い)、ブリードが少ないという利点がある。加えて優れたエチレンと芳香族ビニル化合物ユニットの交互構造の結晶化促進効果があり、高い融点を与え、好適である。さらに本発明に最も好ましく用いられるのは、アジピン酸エステルまたはアセチルクエン酸エステルの可塑剤である。これらの可塑剤を用いた場合、その結晶化速度が著しく速く、熔融成形から短時間で結晶が成長し各種物性が安定するという利点がある。

[0054] 可塑剤の配合量は、本発明のクロス共重合体またはその樹脂組成物100質量部に対して、可塑剤1質量部以上30質量部以下、好ましくは1質量部以上20質量部以下である。1質量部未満では上記効果が不足し、30質量部より高いとブリードや、過度の軟化、それによる過度のべたつきの発現等の原因となる場合がある。

[0055] <無機質充填剤>

以下、本発明に用いることができる無機質充填剤について示す。

無機質充填剤は、本クロス共重合体に難燃性を付与するためにも用いられる。無機質充填剤の体積平均粒子径は、例えば20 μ m以下、好ましくは10 μ m以下の範囲である。体積平均粒子径が、0.5 μ m未満であつたり20 μ mを超えるとフィルム化したときの力学物性(引張強度、破断伸度等)の低下が生じるとともに柔軟性の低下やピンホールの発生を引き起こしてしまうことがある。体積平均粒子径は、レーザ回析法で測定した体積平均粒子径である。

[0056] 無機質充填剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、トリフェニルホスフィート、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アミド、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化モリブデン、リン酸グアニジン、ハイドロタルサイト、スネークタイト、硼酸亜鉛、無水硼酸亜鉛、メタ硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、酸化アンチモン、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、赤燐、タルク、アルミナ、シリカ、ベーマイト、ベントナイト、珪酸ソーダ、珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムであり、これらから選ばれる1種又は2種以上の化合物が使用され

る。特に、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、炭酸マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を用いるのが難燃性の付与効果に優れ、経済的に有利である。

[0057] 無機質充填剤の配合量は、本クロス共重合体またはその樹脂組成物100質量部に対し1～300質量部、好ましくは5～200質量部の範囲である。無機質充填剤が1質量部未満では、難燃性が劣る場合がある。一方で、無機質充填剤が300質量部を超えると、樹脂組成物の成形性及び強度等の機械的物性が劣る場合がある。

無機質充填剤を非ハロゲン系難燃剤として配合した場合は、チャー（炭化層）の形成を図り、フィルム等の難燃性を向上させることもできる。

[0058] 本発明の樹脂組成物、可塑剤組成物、フィラー組成物を製造する方法は特に限定されず、公知の適当なブレンド法を用いることができる。例えば、単軸、二軸のスクリー押出機、バンバリー型ミキサー、プラストミル、コニーダー、加熱ロールなどで熔融混合を行うことができる。熔融混合を行う前に、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサー、タンブラーなどで各原料を均一に混合しておくこともよい。熔融混合温度はとくに制限はないが、100～300℃、好ましくは150～250℃が一般的である。

[0059] 本発明のクロス共重合体またはその各種組成物の成形体を得るための成形法としては、真空成形、射出成形、ブロー成形、インフレーション成形、押出し成形、異型押し出し成形、ロール成形、カレンダー成形等公知の成形法を用いることができ、それにより各種シート、フィルム、バッグ、チューブ、容器、発泡材、発泡シート、電線被覆材等に成形することが出来る。

更に、本発明記載の樹脂及び樹脂組成物はハロゲンを基本的に含有しないため、環境適応性や安全性が高いという基本的特徴を有する。

[0060] <フィルム、シート>

本発明のクロス共重合体またはその樹脂組成物をフィルムとして用いる場合、その厚みに特に制限はないが、一般に3 μ m～1mm、好ましくは10 μ m～0.5mmである。本発明の樹脂組成物からなるフィルム、シートを製造するには、インフレーション成形、Tダイ成形、カレンダー成形、ロール成形などの成形法を採用することができる。

。本発明のフィルムは、物性の改善を目的として、他の適当なフィルム、例えば、アイソタクティックまたはシンジオタクティックのポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン(LDPE、またはLLDPE)、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)等のフィルムと多層化することができる。さらに、本発明のフィルムは、組成を適宜選択することにより自己粘着性、接着性を有することができる。しかし、更に強い自己粘着性が要求される場合には、自己粘着性を有する他のフィルムとの多層フィルムにすることも出来る。

本発明のクロス共重合体からなるフィルムは、本特性は上記Rm値で示される軟質塩ビに近い引張特性を有する。そのため、従来軟質塩ビが好適に用いられてきたレザー(合成皮革)用途に好適に用いることが出来る。その際、本クロス共重合体の軟質性、耐油性、対傷つき摩耗性は大きな利点である。

[0061] 本発明のフィルムの具体的用途は、特に限定されないが、一般包装材料、容器として有用であり、包装用フィルム、ストレッチフィルム、シュリンクフィルム、各種マスキングフィルム、保護フィルム、バッグ、パウチに使用することができる。

<テープ基材>

また、本発明のクロス共重合体、またはクロス共重合体を主として含む樹脂組成物からなるフィルムは各種テープ基材として用いることが出来る。ここにおいて、クロス共重合体を主として含む樹脂組成物とは、上記<無機質充填材>を除いたテープ基材質量(主に樹脂質量となる)に対して50質量%以上含まれていることを示す。他に樹脂組成物として配合されて良い樹脂は任意であるが、好ましくは上記「芳香族ビニル化合物系ポリマー」、「プロピレン系ポリマー」、及び／または「ブロック共重合体系ポリマー」である。これらは、テープ基材の弾性率、モジュラスの調整や耐熱性の付与のために適宜配合される。

上記<無機質充填材>は、テープ基材に難燃性を付与するために好適に添加され、その配合量は公知の範囲で任意であるが、概ねテープ基材全重量に対して1質量%以上70質量%以下である。

テープ基材として用いる場合、本クロス共重合体の軟質性、耐油性、特徴ある引張物性がメリットとなる。本クロス共重合体を含む組成物をテープ基材とし粘着テープを

成形するには、公知の粘着剤、添加剤、及び公知の成形方法が用いられる。このような粘着剤、添加剤、成形方法は例えば特許公開公報2000-111646号公報に記載されている。本テープ基材からなる粘着テープは、各種結束用テープ、封かん用テープ、保護用テープ、固定用テープ、電子材料用の各種テープ、例えばダイシング用テープ、バックグランド用テープ、またはマスキング用テープ等のテープ基材として好適に用いることが出来る。また各種ラベルとしても有用である。

[0062] 本発明のフィルムは必要に応じて、コロナ、オゾン、プラズマ等の表面処理、防曇剤塗布、滑剤塗布、印刷等を実施することができる。本発明のフィルムは、必要に応じて1軸または2軸等の延伸配向を行った延伸フィルムとして作製することが出来る。本発明のフィルムは必要に応じて、熱、超音波、高周波等の手法による融着、溶剤等による接着等の手法によりフィルム同士、あるいは他の熱可塑性樹脂等の材料と接合することができる。

[0063] 更に、本発明のフィルムは、例えば100 μ m以上の厚みを有する場合、真空成形、圧縮成形、圧空成形等の熱成形等の手法により食品、電気製品等の包装用トレーとして成形することができる。

[0064] テープ基材には、必要に応じて本発明の効果を阻害しない範囲で、公知の着色剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、滑剤、安定剤、その他の添加剤を配合することができる。

[0065] 本発明において、テープ基材は、通常、エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体、芳香族ビニル化合物系樹脂及びオレフィン系樹脂と無機質充填剤(及び充填剤等の必要に応じて配合される材料)をドライブレンドし、当該混合物をバンバリーミキサー、ロール、押出機等を用いて混練し、当該混練物を圧縮成形、カレンダー成形、射出成形、押出成形等の公知の成形方法によりフィルムに成形することにより得られる。

[0066] テープ基材の厚みは、粘着テープの用途によっても異なるが、特に制限されず、例えば、40~500 μ m、好ましくは70~200 μ m、さらに好ましくは80~160 μ mである。なお、テープ基材は単層の形態を有していてもよく、又、複層の形態を有していてもよい。

- [0067] テープ基材に電子線を照射して架橋することにより、高温下に置いたときにテープ基材が変形又は収縮するのを防止し、温度依存性を少なくすることができる。この際の電子線の照射量は、10～150Mrad(メガ・ラド)の範囲がよい。好ましくは、15～25Mradの範囲がよい。照射量が10Mrad未満では、温度依存性が改善されない。一方で、照射量が150Mradを超えると、電子線によりテープ基材が劣化してしまい、後加工での加工性に問題が生じる場合がある。電子線架橋を促進するための架橋剤を添加してもよい。具体的な架橋剤としては、分子内に炭素－炭素二重結合を少なくとも2個以上有する低分子量化合物やオリゴマーがよく、例えばアクリレート系化合物、ウレタンアクリレート系オリゴマー、エポキシアクリレート系オリゴマーである。
- [0068] 本発明の粘着テープは、前記テープ基材の少なくとも片面に粘着剤層を設けて構成される。粘着剤としては、ゴム系、ホットメルト系、アクリル系、エマルジョン系等の現存する全ての粘着剤を適用することができる。又、これら粘着剤を望ましい性能にするために、粘着付与剤、老化防止剤、硬化剤等を配合することができる。
- [0069] ゴム系粘着剤のベースポリマーとしては、天然ゴム、再生ゴム、シリコーンゴム、イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリイソプレン、NBR、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーイソプレンーブタジエン共重合体などが好ましい。ゴム系粘着剤には、必要に応じて、架橋剤、軟化剤、充填剤、難燃剤等を添加することができる。具体的な例としては、架橋剤としてイソシアネート系架橋剤、軟化剤として液状ゴム、充填剤として炭酸カルシウム、難燃剤として水酸化マグネシウムや赤リン等の無機難燃剤等が挙げられる。
- [0070] アクリル系粘着剤としては、(メタ)アクリル酸エステルの単独重合体又は共重合性モノマーとの共重合体が挙げられる。(メタ)アクリル酸エステル又は共重合性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(例えば、メチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、2-エチルヘキシルエステル、オクチルエステルなど)、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸N-ヒドロキシアミド、(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルエステル(例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレートなど)、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリルなどが挙げられる。こ

れらのうち、主モノマーとしては、通常、そのホモポリマー(単独重合体)のガラス転移温度が -50°C 以下となるアクリル酸アルキルエステルが好ましい。

[0071] 粘着性付与樹脂剤としては、軟化点、各成分との相溶性等を考慮して選択することができる。例として、テルペン樹脂、ロジン樹脂、水添ロジン樹脂、クマロン・インデン樹脂、スチレン系樹脂、脂肪族系及び脂環族系などの石油樹脂及びそれらの水添物、テルペンフェノール樹脂、キシレン系樹脂、その他の脂肪族炭化水素樹脂又は芳香族炭化水素樹脂等を挙げることができる。粘着性付与樹脂の軟化点は $65\sim 170^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更には軟化点 $65\sim 130^{\circ}\text{C}$ の石油樹脂の脂環族飽和炭化水素樹脂、軟化点 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ のポリテルペン樹脂、軟化点 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ の水添ロジンのグリセリンエステルなどがより好ましい。これらは、単独、複合いずれの形態でも使用可能である。

[0072] 老化防止剤は、ゴム系粘着剤がゴム分子中に不飽和二重結合を持つために酸素や光の存在下で劣化しやすいためそれを改善するために用いる。老化防止剤としては、例えば、フェノール系老化防止剤、アミン系老化防止剤、ベンズイミダゾール系老化防止剤、ジチオカルバミン酸塩系老化防止剤、リン系老化防止剤等の単独物又は混合物を挙げることができる。

[0073] アクリル系粘着剤用硬化剤としては、例えば、イソシアネート系、エポキシ系、アミン系などの硬化剤を挙げることができ、これらの単独物のみならず混合物であってもよい。イソシアネート系硬化剤としては、具体的には多価イソシアネート化合物、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシレンジイソシアネート、1, 4-キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3-メチルジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、リジンイソシアネート等である。

[0074] 粘着テープの粘着剤層を構成する粘着剤、粘着剤付与剤及び老化防止剤等のテープ基材への塗工手段は、特に限定されるものではなく、例えば、粘着剤、粘着剤付与剤及び老化防止剤等から成る粘着剤溶液を該テープ基材の片面に転写法によ

って塗布し、乾燥する方法がある。

[0075] 粘着剤層の厚み(乾燥後の厚み)は、粘着性や取扱性を損なわない範囲で適宜選択できるが、粘着剤層の厚みは、粘着テープの用途によっても異なるが、5～100 μ m、好ましくは10～50 μ mである。これより薄いと粘着力及び巻戻力が低下することがある。一方これより厚くなると、塗工性能が悪くなることがある。

粘着テープ、結束テープ、封かんテープのテープ基材は、以下の条件を満たすことが好ましい。本発明のクロス共重合体は、上記方法でテープをした場合、以下の条件を満たすことができ、粘着テープ、結束テープ、封かんテープのテープ基材として好適に用いることが出来る。

テープ基材の条件としては、

- (1)「表面状態」はきれいで平滑面であること、
- (2)MD方向の室温での初期弾性率(MPa)が50MPa以上700MPa未満であること、
- (3)MD方向の引張破断点伸びが100%以上～500%未満であること、
- (4)MD方向の破断点強度(MPa)が10MPa以上、70MPa未満であること、
- (5)MD方向の10%モジュラス(10%伸びでの引張応力)が2MPa以上～15MPa未満であること、
- (6)MD方向のモジュラス比(100%モジュラス/10%モジュラス)が1.6以上、5未満であること、
- (7)「加熱収縮」、すなわち、長さ100mm四方のテープ基材を110℃の雰囲気下で10分静置後、温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\% \text{RH}$ に設定された評価試験室内に20分以上静置した後の、MD方向の収縮率が10%未満であること、
- (8)「手切れ性」、すなわち、テープを手で切断した際に切り口がわずかに伸びるが、きれいに切れること、
- (9)「ブロッキング性」、すなわち、テープ基材を50mm×100mmの形状にカットし、50mm×50mmの部分に2枚重ねて50℃で24時間、15kgの荷重をかけて放置し、その後テープ基材のはがれ具合が、付着乃至圧着していても簡単に剥がせること。

なお上記MD方向とはテープ長手方向を示す。

[0076] <動的加硫体>

本発明のクロス共重合体は他のポリマーと共に動的加硫処理により熱可塑性エラストマー組成物にすることができる。具体的には本発明のクロス共重合体が50質量%以上95質量%以下、好ましくは60質量%以上95質量%以下、その他のポリマーを5質量%以上50質量%以下、好ましくは5質量%以上40質量%以下含み、動的加硫処理して得られる熱可塑性エラストマーである。ここで、その他のポリマーとは、前記「芳香族ビニル化合物系ポリマー」、「プロピレン系ポリマー」、「ブロック共重合体系ポリマー」、または「その他の樹脂、エラストマー、ゴム」である。

更に好適には本発明のクロス共重合体を50質量%以上95質量%以下、結晶性プロピレン系ポリマーを5質量%以上50質量%以下含み、動的加硫処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物である。ここで、結晶性プロピレン系ポリマーとは上記プロピレン系ポリマーのうち、アイソタクティックまたはシンジオタクティックの立体規則性を有し、結晶融点が100℃以上170℃以下、好ましくは120℃以上170℃以下であるポリマーである。本結晶性プロピレン系ポリマーは単独で或いは組み合わせて用いることができる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は(A)本発明のクロス共重合体と(B)その他のポリマー(結晶性プロピレン系ポリマー等)からなるブレンド物を、有機過酸化物やフェノール樹脂架橋剤の存在下でいわれる動的加硫処理(動的に熱処理する)することにより得ることが出来る。動的加硫処理は各種配合物を熔融状態で、架橋剤が反応する条件下で強力に混練させることにより分散と架橋を同時に起させる手法であり、A. Y. Coranらの文献(Rub. Chem. and Technol. vol. 53, 141(1980))に詳細に記されており広く知られている。動的加硫はバンバリーミキサー、加圧式ニーダーの様な密閉式混練機、一軸又は二軸押出機等を用いて行われる。混練温度は通常130～300℃、好ましくは150～250℃である。混練時間は通常1～30分である。

動的加硫処理に用いられる有機過酸化物としては、具体的にはジキュミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-ヘキシン-3、ジ-tert-ブチル

ペルオキシド等が挙げられる。本発明において、有機過酸化物は(A)本発明のクロス共重合体100質量部に対し好ましくは0.1～5質量部、更に好ましくは0.5～3質量部の割合で用いられる。又、有機過酸化物による動的加硫処理の際にマレイミド化合物の様な過酸化物架橋用助剤、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレートの様な多官能性ビニルモノマーを配合することが出来る。

また、本動的加硫処理の際に、前記ポリマー成分以外に、前記「可塑剤」や「無機質充填材」を加えることも可能である。「可塑剤」は好ましくはポリマー成分100質量部に対し1～20質量部、「無機質充填材」は好ましくはポリマー成分100質量部に対し1～200質量部の割合で用いられる。

このようにして得られる熱可塑性エラストマー組成物は、結晶性プロピレン系ポリマーの高い耐熱性と本発明のクロス共重合体の軟質性、耐油性、力学物性等の特徴をあわせ有することができる。本特徴の発現には、本発明のクロス共重合体の特に軟質性が寄与している。また、本発明のクロス共重合体にポリエチレン結晶性が実質的にないことが結晶性プロピレンポリマーとの相溶性の向上に寄与していると考えられる。

[0077] <石油樹脂／水添石油樹脂との組成物>

本発明のクロス共重合体に、石油樹脂及び／または水添石油樹脂を添加し樹脂組成物とすることができる。その配合は前記の通りであるが、好ましくは本発明のクロス共重合体を70質量%以上99質量%以下、石油樹脂及び／または水添石油樹脂を1質量%以上30質量%以下の範囲、特に好ましくは本発明のクロス共重合体を80質量%以上99質量%以下、水添石油樹脂を1質量%以上20質量%以下の範囲である。

上記配合範囲の場合、クロス共重合体本来の力学特性を損なわずに成形加工性(MFR値で規定される)を幅広く制御でき、成形加工法にあったMFRに調整できる。クロス共重合体よりも十分に低分子量である石油樹脂及び／または水添石油樹脂の配合量は多くなるほど本樹脂組成物のMFRを増大させる。MFRの調整は、配合量を上記の範囲で調整することで当業者らには容易に実施できる。

さらに、石油樹脂及び／または水添石油樹脂を本範囲で配合することで、クロス共

重合体の透明性が著しく向上する効果がある。樹脂組成物の着色、透明性を考慮すると、無色透明性が高い水添石油樹脂が本目的には好ましい。石油樹脂及び／または水添石油樹脂は本範囲より少ない場合、上記効果が十分ではなく、多い場合は樹脂組成物に石油樹脂及び／または水添石油樹脂に由来する粘着性が発現しやすくなり用途によっては好ましくない。もちろん粘着性を要求される用途、例えば粘着剤、ヒートシールフィルム等の用途の場合には上記範囲より多く配合することもできる。

[0078] <ブロック共重合体との組成物>

本発明のクロス共重合体は特にその軟質性に優れるため、上記ブロック共重合体、特に水素添加されたブロック共重合体と組成物にすることで、軟質性および力学物性を維持したまま耐油性、対傷つき摩耗性や塩ビ類似の力学物性を付与することが可能となる。本組成物にはさらに耐熱性を付与するために結晶性ポリオレフィン(アイソタクティックまたはシンジオタクティックポリプロピレン等)を配合してもよい。

[0079] <発泡体>

また、本発明のクロス共重合体は、発泡体(フォーム材)として好適に使用できる。フォームの製造方法は公知の製造方法を用いることができる。発泡体の製造方法に特に制限はないが、無機系、有機系の化学発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤を添加する方法等公知の技術を例示することができる。一般的には、本発明のクロス共重合体と発泡剤(blowing agent)、必要に応じて架橋剤、その他の添加剤を加熱溶解し、押出しながら加熱圧縮し、その後に圧力を減じて発泡、フォーム化する。発泡剤、必要に応じてラジカル架橋剤の添加は、ポリマーの加熱前のドライブレンドでも加熱溶解後でもよい。これらの加熱ブレンドには、公知の方法、例えば押出機、混合機、またはブレンダー等で行うことができる。架橋は、上記架橋剤の添加による方法以外に、放射線(電子線、ガンマ線等)による方法もある。発泡体に関する公知の技術は例えば”プラスチックフォームハンドブック(日刊工業新聞社、1973年発行)”等に記載されている。

また、WO00/37517号公報や特表2001-514275号公報記載の方法は発泡体の作製に好ましく採用することが出来る。本発明のクロス共重合体は、結晶性が一定値以下であり、したがって軟質性、風合いに優れる発泡体が容易に得られるという

特徴がある。本発明の発泡体を製造するに当たっては、上記「芳香族ビニル化合物系ポリマー」、「プロピレン系ポリマー」、「ブロック共重合体系ポリマー」と本発明のクロス共重合体との組成物を用いてもよい。

本発明の発泡体には必要に応じて、分散剤、軟化剤、粘着防止剤、フィラー、顔料等を添加することができる。

本発明の発泡体を製造する方法にとくに制限は無く、ガス注入による物理発泡法、水による発泡法、化学的発泡剤による化学発泡法等を例示することが出来る。またビーズ等に発泡剤を含ませ、後に発泡させることも可能である。

得られた発泡体のシート、フィルム等の成形法としては押出成形、射出成形、ブロー成形等特に制限はなく、さらにシートフィルム等は熱成形、圧縮成形等で容器等に成形することが可能である。また、エンボス加工、印刷等を行うこともできる。本クロス共重合体は優れた印刷性を有する特徴がある。

本発明の発泡体は、床材、壁材、壁紙等の建築材料、自動車用内外装品、電気材部品、ガスケット、緩衝材、食品等の容器として用いることができる。

本発明のクロス共重合体を含む組成物、架橋体、発泡体は、フィルム、シート、チューブ、容器等として有用である。特に、建築材料、壁材、壁紙、床材として好適に用いることができる。このような建築材料、壁材、壁紙、床材については、例えば、WO96/04419、EP0661345、WO98/10160等に記載されている。これらの用途に用いる場合、高い力学的強度と、伸び等の力学物性や物性を維持したままフィラーを高い含量で充填できる点は、これら用途にもちいる場合、特に難燃性を付与できることを意味し、価値は大きい。

[0080] <電線被覆材>

本発明記載のクロス共重合体及び樹脂組成物は、各種電線、ケーブル被覆材として好適に用いることができる。特にフィラー及びまたは公知の難燃剤との組成物は、軟質性、力学物性、耐摩耗性、及び耐油性に優れこのような用途には好適である。また、耐熱性を向上させるために、各種の公知の架橋法、例えば架橋剤による化学架橋、電子線等による架橋法を行うことも可能である。

実施例

[0081] 以下、実施例により、本発明を説明するが、本発明は、以下の実施例に限定して解釈されるものではない。

[0082] 実施例で得られた共重合体の分析は以下の手段によって実施した。

[0083] ^{13}C -NMRスペクトルは、日本電子社製 α -500を使用し、重クロロホルム溶媒または重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン溶媒を用い、TMS(テトラメチルシラン)を基準として測定した。ここでいうTMSを基準とした測定は以下のような測定である。先ずTMSを基準として重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線 ^{13}C -NMRピークの中心ピークのシフト値を決めた。次いで共重合体を重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解して ^{13}C -NMRを測定し、各ピークシフト値を、重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線中心ピークを基準として算出した。重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線中心ピークのシフト値は73. 89ppmであった。測定は、これら溶媒に対し、ポリマーを3質量/体積%溶解して行った。

ピーク面積の定量を行う ^{13}C -NMRスペクトル測定は、NOEを消去させたプロトンゲートデカップリング法により、パルス幅は 45° パルスを用い、繰り返し時間5秒を標準として行った。

[0084] 共重合体中のスチレンユニット含量の決定は、 ^1H -NMRで行い、機器は日本電子社製 α -500及びBRUCKER社製AC-250を用いた。重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解し、測定は、 $80\sim 100^\circ\text{C}$ で行った。TMSを基準としてフェニル基プロトン由来のピーク(6. 5 $\sim$ 7. 5ppm)とアルキル基由来のプロトンピーク(0. 8 $\sim$ 3ppm)の面積強度比較で行った。

[0085] 分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を求めた。THFを溶媒とし、東ソー社製HLC-8020を用い測定した。

[0086] DSC測定は、セイコー電子社製DSC200を用い、窒素気流下で行った。すなわち樹脂組成物10mgを用い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で -50°C から 240°C までDSC測定を行い、融点、結晶融解熱及びガラス転移点を求めた。1回目の測定後液体窒素で急冷した後に行う2度目の測定は行わなかった。

なお、物性評価用の試料は加熱プレス法(温度 180°C 、時間3分間、圧力 $50\text{kg}/\text{c}$

m2)により成形した厚さ1.0mmのシートを用いた。

[0087] <引張試験>

JIS K-6251に準拠し、シートを2号1/2号型テストピース形状にカットし、島津製作所社製AGS-100D型引張試験機を用い、引張速度500mm/minにて測定した。

[0088] <硬度>

硬度はJIS K-7215プラスチックのデュロメーター硬さ試験法に準じてタイプAのデュロメーター硬度を求めた。この硬度は瞬間値である。

[0089] <全光線透過率、ヘイズ>

透明度は加熱プレス法(温度200℃、時間4分間、圧力50kg/cm²G)により1mm厚にシートを成形しJIS K-7105プラスチックの光学的特性試験方法に準じて日本電色工業社製濁度計NDH2000を用いて全光線透過率およびヘイズを測定した。

[0090] <耐油性試験1>

JISK7114に従い、耐油性試験を実施した。厚さ3mm円形試験片を23℃で試験油(エンジンオイル、オリーブオイルヘキサン)に浸漬し14日後の重量変化率を測定した。

重量変化率(%) = $100 \times (\text{浸漬試験後の重量} - \text{浸漬試験前の重量}) / \text{浸漬試験前の重量}$

変化率が0%の場合、重量変化がないことを示す。オイル膨潤による成形体の変形を考慮した場合、本重量変化率は±10%未満であることが好ましい。

[0091] <耐油性試験2>

JIS2号小型1/2ダンベルを同様に23℃で試験油(エンジンオイル、オリーブオイル)に浸漬し14日後取り出し、引張試験を行い、破断強度を測定し、破断強度の保持率を以下の式により求めた。

破断強度保持率(%) = $100 \times \text{浸漬試験後の破断強度} / \text{浸漬試験前の破断強度}$
保持率が100%の場合、破断強度が全く変化しないことを示す。

本破断強度保持率は、概ね70%以上、150%以下であることが好ましい。

[0092] <耐熱変形試験>

JIS2号小型1/2ダンベルを所定のオープン内に吊し、所定の温度で1時間加熱処理し、処理前とダンベル縦方向、幅方向で長さを測定し、以下の式により伸び/収縮変形率を求めた。本伸び/収縮変形率が縦、または幅方向すべてが5%以内に収まる最高温度を耐熱変形温度とした。

伸び変形率 = $100 \times (\text{試験後の長さ} - \text{試験前の長さ}) / \text{試験前の長さ}$

収縮変形率 = $100 \times (\text{試験前の長さ} - \text{試験後の長さ}) / \text{試験前の長さ}$

[0093] <耐傷つき性試験>

スクラッチテスターにて加重1Nでスクラッチ後、表面粗さ測定器にて評価を行い、下記Ra値を求めた。

・Ra(算術平均粗さ): 平均線から測定曲線までの偏差 Y_i (μm)の絶対値を合計した値

$$Ra = 1/N \sum |Y_i|$$

[0094] <ジビニルベンゼン>

以下の実施例1、3～6、9～12で用いたメタジビニルベンゼンは、旭化成ファインケム社製のメタジビニルベンゼン(異性体純度97%以上)である。この場合の異性体純度とは、オルト、メタ、パラの各種ジビニルベンゼン異性体に対するメタジビニルベンゼンの割合である。実施例7で用いたパラジビニルベンゼンは、旭化成ファインケム社製のパラジビニルベンゼン(異性体純度95%以上)である。

実施例2、8で用いたジビニルベンゼンは、アルドリッチ社製(ジビニルベンゼンとしての純度80%、メタ体、パラ体混合物のメタ体:パラ体質量比は70:30)である。

[0095] <ゲル分>

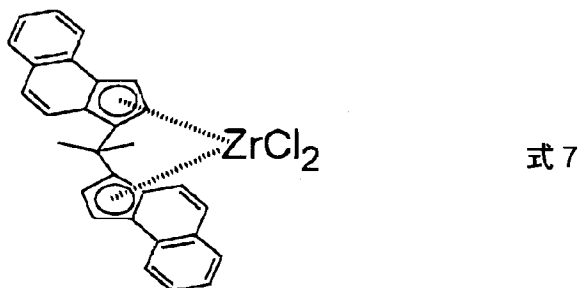
ASTM D-2765-84に従い、クロス共重合体のゲル分を測定した。すなわち、精秤した1.0gポリマー(直径約1mm、長さ約3mmの成型物)を、100メッシュのステンレス製網袋に包み、精秤した。これを沸騰キシレン中で約5時間抽出したのちに網袋を回収し、真空中90℃で10時間以上乾燥した。十分に冷却後、網袋を精秤し、以下の式により、ポリマーゲル量を算出した。

$$\text{ゲル量} = \text{網袋に残留したポリマーの質量} / \text{はじめのポリマー質量} \times 100$$

[0096] <触媒(遷移金属化合物)>

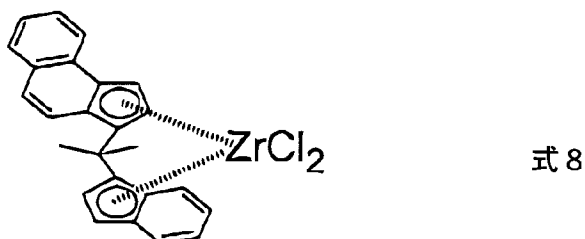
以下の実施例1～11では、触媒(遷移金属化合物)として、rac(ラセミ体)ージメチルメチレンビス(4, 5ーベンゾー1ーインデニル)ジルコニウムジクロライド(式7)を用いた。

[化7]



実施例12では、触媒(遷移金属化合物)として、racージメチルメチレン(4, 5ーベンゾー1ーインデニル)(1ーインデニル)ジルコニウムジクロライド(式8)を用いた。

[化8]



[0097] 実施例1

<クロス共重合体の合成>

触媒としてracージメチルメチレンビス(4, 5ーベンゾー1ーインデニル)ジルコニウムジクロライドを用い、以下のように実施した。

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。

シクロヘキサン4200ml、スチレン600ml及び旭化成ファインケム社製のメタジビニルベンゼン(メタジビニルベンゼンとして7mmol)を仕込み、内温70℃にて加熱攪拌した。乾燥窒素ガスを約200Lバブリングして系内及び重合液の水分をパージした。

次いで、トリイソブチルアルミニウム8.4mmol、メチルアルモキサン(東ソーアグゾ社製、PMAO-3A)をAl基準で12.6mmol(表中ではMAOと記載)加え、ただちにエチレンを導入し、圧力0.3MPa(2.0Kg/cm²G)で安定した後に、オートクレーブ上に設置した触媒タンクから、rac-ジメチルメチレンビス(4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを21 μ mol、トリイソブチルアルミニウム0.84mmolを溶かしたトルエン溶液約50mlをオートクレーブ中に加えた。内温を70℃、圧力を0.3MPaに維持しながら1.4時間重合を実施した(配位重合工程)。この段階でのエチレンの消費量は標準状態で約150Lであった。重合液の少量(数十ml)をサンプリングし、メタノールに混合してポリマーを析出させることにより配位重合工程のポリマーサンプルを得た。本サンプリング液より、配位重合工程でのポリマー収量、組成、分子量等を求めた。

重合缶へのエチレンの供給を停止し、急速にエチレンを放圧した。次いで、Sec-ブチルリチウム27.3mmolを触媒タンクから窒素ガスに同伴させて重合缶内に導入した。直ちにアニオン重合が開始し、内温は70℃から一時80℃まで上昇した。そのまま30分間温度を70～80℃に維持し、攪拌を継続し重合を続けた(アニオン重合工程)。

重合終了後、得られたポリマー液を、激しく攪拌した大量のメタノール液中に少量ずつ投入して、ポリマーを回収した。このポリマーを、室温で1昼夜風乾した後に80℃、真空中、質量変化が認められなくなるまで乾燥した。771gのポリマー(クロス共重合体)を得た。

[0098] 実施例2

溶媒としてトルエンを用い、実施例1と同様の手順で表1記載の条件で重合を行った。

[0099] 実施例3

溶媒としてシクロヘキサンを用い、配位重合工程の重合温度を80℃とし、実施例1と同様の手順で表1記載の条件で重合を行った。

[0100] 実施例4～11

溶媒としてシクロヘキサンを用い、配位重合工程の重合温度を90℃とし、実施例1

と同様の手順で表1記載の条件で重合を行った。

実施例12

遷移金属化合物(触媒)として、*rac*-ジメチルメチレンビス(4, 5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを用い、表1記載の条件で重合を行った。

[0101] 比較例1

実施例4とほぼ同じ条件下、ただしジビニルベンゼンを用いずに重合を行った。

[0102] 比較例2

配位重合工程で得られるエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の組成が、スチレンユニット含量8モル%と、本発明のクロス共重合体の組成範囲外であるクロス共重合体を合成するためにエチレン分圧を表1に示すように変更して重合を行った。

重合条件は表1に示す。

[0103] [表1]

表1

	配位重合工程										アニオン重合工程	
	触媒 μ mol	MAO mmol	スチレン ml	溶媒 ¹⁾ ml	温度 °C	エチレン MPa	DVB ²⁾ mmol	エチレン 消費量 L	収量 g	BuLi mmol	収量 g	
実施例1	21	12.6	600	CyH:4200	70	0.3	7(m)	148	591	27.3	771	
実施例2	21	8.4	600	Tol:4200	70	0.35	8(m+p)	242	590	18.9	834	
実施例3	21	12.6	600	CyH:4200	80	0.34	14(m)	159	597	27.3	778	
実施例4	21	12.6	600	CyH:4200	90	0.34	14(m)	159	635	27.3	803	
実施例5	21	12.6	600	CyH:4200	90	0.3	21(m)	115	455	27.3	744	
実施例6	21	12.6	600	CyH:4200	90	0.34	14(m)	120	431	27.3	742	
実施例7	21	12.6	600	CyH:4200	90	0.34	14(p)	118	448	27.3	718	
実施例8	21	12.6	600	CyH:4200	90	0.34	15(m+p)	125	478	27.3	746	
実施例9	21	12.6	400	CyH:4400	90	0.5	14(m)	234	542	27.3	680	
実施例10	21	12.6	600	CyH:4200	90	0.44	14(m)	166	545	28.3	780	
実施例11	21	12.6	600	CyH:4200	90	0.34	14(m)	91	443	28.3	715	
実施例12	21	12.6	600	CyH:4200	90	0.44	14(m)	218	647	27.3	837	
比較例1	21	12.6	600	CyH:4200	90	0.34	0	140	534	27.3	763	
比較例2	21	12.6	400	CyH:4400	90	0.8	14(m)	351	674	26.6	860	

1)

CyH: シクロヘキサン
Tol: トルエン

2) DVB (ジビニルベンゼン)

m: 旭化成ファインケム社製メタジビニルベンゼン
m+p: アルドリッチ社製ジビニルベンゼン、メタパラ混合物
p: 旭化成ファインケム社製パラジビニルベンゼン

[0104] また表2、3に、各実施例、比較例で得られたポリマーの分析結果を示す。

配位重合工程で得られたポリマーの分析値は、配位重合工程終了時にサンプリングした少量(数十ml)の重合液をメタノールに混合してポリマーを析出させて回収し、分析を行うことで配位重合工程でのポリマー収量、組成、分子量等を求めた。配位重

合工程で得られたポリマーのジビニルベンゼンユニット含量は、ガスクロマトグラフィ分析により求めた重合液中の未反応ジビニルベンゼン量と重合に用いたジビニルベンゼン量の差から求めた。

また、表中にUS6096849号公報に従って、本実施例配位重合工程で得られた主鎖エチレンーstyレンージビニルベンゼン共重合体のTUS/DOU値を示した。ここで、TUSは、共重合体に含まれるトータルのビニル基含量で、芳香族ポリエン(ジビニルベンゼン)ユニットに由来するビニル基とポリマー末端のビニル基の含量の総和であり、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により求めた。またDOU値は主鎖エチレンーstyレンージビニルベンゼン共重合体に含まれるジビニルベンゼンユニット含量である。

本発明の配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体(エチレンーstyレンージビニルベンゼン共重合体)においては、TUS/DOU値は1.1より高い値をとり、概ね1.2以上10以下、好ましくは1.2以上3以下の値をとる。TUS/DOU値がより大きい場合、芳香族ポリエンユニット含量が少なすぎ、本発明のクロス共重合体としての機能が失われてしまう場合がある。また、TUS/DOU値が1.1以下の場合、芳香族ポリエンユニット含量が多すぎて主鎖に由来する機能が失われやすくなり、またクロス共重合体の成形加工性が悪化してしまったり、クロス共重合体中にゲル分が生成してしまう恐れがある。

[0105] [表2]

表2

	配位重合工程								TUS/DOU
	スチレン含量 mol%	スチレン転換率 %	DVB含量 mol%	Mw 10 ⁴	Mn 10 ⁴	Mw/Mn	Tm °C	ΔH J/g	
実施例1	30	66	0.05	24.7	9.0	2.7	-※	-※	1.32
実施例2	22	55	0.05	21.0	8.2	2.6	-※	-※	1.40
実施例3	25	60	0.08	16.7	5.9	2.8	-※	-※	1.33
実施例4	24	62	0.07	9.4	3.9	2.4	-※	-※	1.62
実施例5	29	51	0.12	8.8	3.8	2.3	-※	-※	1.30
実施例6	29	48	0.10	8.8	3.8	2.3	-※	-※	1.41
実施例7	27	48	0.07	8.8	3.9	2.2	-※	-※	1.64
実施例8	28	52	0.07	8.9	3.9	2.3	-※	-※	1.58
実施例9	15	55	0.06	8.2	3.4	2.4	57.0	26.0	1.82
実施例10	22	51	0.07	11.1	4.4	2.5	-※	-※	1.57
実施例11	29	49	0.08	8.8	3.5	2.5	-※	-※	1.49
実施例12	18	53	0.07	8.9	3.6	2.5	-※	-※	1.74
比較例1	26	56	0.00	8.6	3.6	2.4	-※	-※	未測定
比較例2	8	45	0.07	未測定	未測定	未測定	91.0	60.0	未測定

-※ 結晶融解熱 10J/g以上の融点ピークは観察されなかった。

表3

	アニオン重合工程			配位重合行程で得られた 共重合体の割合 質量%
	全スチレン含量 mol%	Tm °C	ΔH J/g	
実施例1	39	-※	-※	77
実施例2	34	-※	-※	71
実施例3	37	-※	-※	77
実施例4	37	-※	-※	79
実施例5	47	-※	-※	61
実施例6	47	-※	-※	58
実施例7	44	-※	-※	62
実施例8	44	-※	-※	64
実施例9	21	67.0	20.0	80
実施例10	36	-※	-※	70
実施例11	47	-※	-※	62
実施例12	30	-※	-※	77
比較例1	39	-※	-※	70
比較例2	14	86.0	42.0	78

-※ 結晶融解熱10J/g以上の融点ピークは観察されなかった。

[0107] 表4には、各実施例、比較例で得られたポリマーの硬度、透明性、力学物性、MFR、ゲル分の測定結果を示す。

表4には、比較例として、一般的な軟質塩ビ(比較例3:A硬度88を使用、及び比較例4:A硬度75を使用)を用いた結果、及び比較例5:SEBS(H1053)の結果も記載した。

また、ブラベンダープラスチコーダー(ブラベンダー社製PL2000型)を使用し、SEBS(H1053)とiPP(J226E)を75:25の質量比で200°C5分間混練して得たサンプル(比較例6)を用いて得た結果も記載した。

[0108] [表4]

表4

	硬度	HAZE	全光線透過率	破断点応力	破断点伸び	初期引張 弾性率	100%モジュラ ス	Rm値	MFR			ゲル分	
									200℃ 2.16kg g/10min	200℃ 10kg g/10min	MFR比 10kg／2kg	Wt%	
実施例1	66	88	64	17	852	7.3	2.8	0.38	0.3	5.08	17	0	
実施例2	80	93	53	28	734	15.1	6.1	0.41	0.26	5.72	22	0	
実施例3	65	50	69	14	710	7.6	3.1	0.41	0.04	1.7	43	0	
実施例4	64	13	86	11	715	6.9	2.3	0.33	5.41	76.19	14	0	
実施例5	80	9	87	13	494	35.0	5.9	0.17	0.41	10.28	25	0	
実施例6	79	10	87	10	609	21.6	3.8	0.18	18	大測定不能	—	0	
実施例7	69	17	82	15	580	15.3	3.9	0.25	17	大測定不能	—	0	
実施例8	67	16	84	10	700	7.3	2.2	0.30	15.5	大測定不能	—	0	
実施例9	80	24	76	24	800	18.8	5.5	0.29	0.06	0.6	10	0	
実施例10	73	17	83	16	670	12.1	3.6	0.30	0.1	5.2	52	0	
実施例11	81	10	87	12	550	34.0	5.5	0.16	5.2	84	16	0	
実施例12	75	25	80	18	850	11.5	3.5	0.30	0.5	15.5	31	0	
比較例1	60	93	58	1	1780	5.9	1.5	0.25	大測定不能	大測定不能	—	0	
比較例2	92	41	74	23	610	45.0	7.9	0.18	小測定不能	小測定不能	—	0	
比較例3	88	(着色品;黒)	(着色品;黒)	24	380	37.0	13.0	0.35	—	—	—	—	
比較例4	75	(着色品;赤)	(着色品;赤)	26	450	21.0	9.9	0.47	—	—	—	—	
比較例5	75	8	91	40	1500	24.0	3.0	0.12	—	—	—	—	
比較例6	87	30	86	40	1550	52.5	5.2	0.10	—	—	—	—	

- [0109] 本実施例の配位重合工程で得られたエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体は、スチレンユニット含量15モル%以上40モル%以下、ジビニルベンゼンユニット含量0.05モル%以上0.2モル%以下の組成を有し、本実施例の配位重合工程で得られたエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体及びアニオン重合工程を経て最終的に得られたクロス共重合体のDSCによる結晶融解熱はいずれも30J/g以下の値を示した。
- [0110] 本実施例の配位重合工程で得られたポリマーの質量割合はアニオン重合工程を経て最終的に得られるクロス共重合体質量に対して40質量%以上90質量%以下であった。また得られたクロス共重合体のA硬度は、50以上85以下であった。
- 配位重合工程において得られたポリマーの重量平均分子量が15万以下である場合、得られるクロス共重合体は透明であり、厚さ1mmのシートのヘイズが25%以下、全光線透過率は75%以上の値を示す。さらに、配位重合工程で得られたエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の組成がスチレンユニット含量20モル%以上40モル%以下の条件を満たす場合にはクロス共重合体はより透明であり、厚さ1mmのシートのヘイズが20%以下、全光線透過率は80%以上の値を示した。
- [0111] 本実施例で得られたすべてのクロス共重合体は、いずれも300%以上の伸びと10MPa以上の破断強度を示し、軟質樹脂として十分な力学物性を有した。他方、比較例1で得られたポリマー（ジビニルベンゼン不使用）は、力学物性が非常に悪く、不透明である。実施例4で得られたポリマー（クロス共重合体）と比較例1で得られたポリマーのTEM写真を図1、2に示す。クロス共重合体は、30～50nm程度の比較的均一なナノスケールの相分離構造を有しており、これは、異種のポリマーから構成されるブロック鎖を有する比較的均一なポリマー、すなわちクロス共重合体の存在を示している。他方ジビニルベンゼンを使用しない比較例のポリマーではミクロンスケールの相分離構造を示し、本構造から互いに非相溶であるエチレン-スチレン共重合体とポリスチレンの組成物であると結論できる。
- [0112] また比較例2に示すように、配位重合工程で得られたエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のスチレンユニット含量が15モル%未満の場合には、結晶化度が高くなり、軟質性が不足してしまう。さらには透明性も失われる場合がある。

[0113] 本発明のクロス共重合体は、従来のエチレン-スチレン共重合体や他の軟質樹脂と比較し、より軟質塩ビに近い引張特性を有することが解る。本特性は初期引張弾性率(MPa)に対する100%伸びの時点での応力(MPa)の比 R_m 値(=100%伸びの時点での応力/初期引張弾性率)で示すことができる。

一般的な軟質塩ビの場合、 R_m 値は、0.15~0.5程度の範囲となる。本実施例で得られたクロス共重合体の R_m 値は、ほぼ軟質塩ビと同じ範囲の値を取ることが解り、軟質塩ビ類似の引張特性、すなわち風合いを有することが解る。これに対し、水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEBS)やSEBSとアイソタクティックPP(iPP)の組成物の場合、S-Sカーブは軟質塩ビと異なり、 R_m 値も概ね0.12以下となり、軟質塩ビとは異なる引張特性を示すことが解る。

さらに本実施例のクロス共重合体にはゲル分は含まれていないことが解る。

[0114] 表5には耐油性試験結果、耐熱変形試験結果、耐傷付き性試験結果を示す。

[0115] [表5]

表5

	耐油性試験1		重量変化率 %	耐油性試験2		破断強度保持率 %	耐熱変形試験 熱変形温度 °C	耐傷つき性試験 Ra μm
	エンジンオイル %	オリーブオイル %		エンジンオイル %	オリーブオイル %			
実施例2	5.2	4.4	4.4	70	80	80	110	0.37
実施例4	3.0	7.7	7.7	100	75	75	110	0.25
比較例3	-0.3	-1.7	-1.7	100	100	100	110	0.14
比較例4	-1.2	-3.0	-3.0	80	110	110	110	0.10
比較例5	124.0	16.3	16.3	0	10	10	90	0.49
比較例6	78.0	11.0	11.0	2	22	22	130>	0.60

[0116] 本発明のクロス共重合体(実施例2、4)は、鉱物油(エンジンオイル)や植物油(オリーブオイル)浸漬しても膨潤による重量増加が著しく少なく、力学物性の変化(低下)も少なく、非常に良好な耐油性を示すことが解る。これに対し、SEBS(比較例5)やS EBS/iPPの組成物(比較例6)はいずれも耐油性に劣ることが解る。

[0117] 本実施例のクロス共重合体は、耐熱性(耐熱変形性)も、軟質塩ビ並に優れていることが解る。さらに耐傷つき性も、軟質塩ビほどではないが、SEBSやSEBS/iPPの

組成物以上に優れていることが解った。

[0118] <動的加流体>

以下のようにして、動的加流処理を行い、熱可塑性エラストマー組成物を得た。

ブラベンダープラスチコーダー（ブラベンダー社製PL2000型）を使用し、本実施例で得られたクロス共重合体とアイソタクティックポリプロピレン（ランダムタイプJ226E：三井化学社製）を架橋剤（パークミルD）存在下、表6に示す配合（質量部）で200℃、60rpm、3分間混練しサンプルを作製した。

実施例A クロス共重合体として実施例3で得られたポリマーを使用。

実施例B クロス共重合体として実施例4で得られたポリマーを使用。

実施例C クロス共重合体として実施例4で得られたポリマーを使用。

実施例D クロス共重合体として実施例6で得られたポリマーを使用。

比較例6 上記比較例6と同じ、SEBS（H1053）とアイソタクティックPP（J226E）の組成物。同様にブラベンダープラスチコーダーにて混練し、組成物とした。質量比75:25。

比較例7 市販EPRとアイソタクティックPP（J226E）の組成物。同様にブラベンダープラスチコーダーにて混練し、組成物とした。質量比75:25。

比較例8 市販のプロピレン／EPDM系部分架橋コンパウンド。A硬度80。

比較例9 市販のプロピレン／SEPS系部分架橋コンパウンド。A硬度80。

物性評価結果を表6に示す。

[0119] [表6]

表6

配合（質量部）	実施例A	実施例B	実施例C	実施例D	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
	75	75	90	75	75	75	75	75
実施例3で得られたポリマー								
実施例4で得られたポリマー								
実施例6で得られたポリマー								
SEBS					75			
EPR						75		
アイソクテックPP（J226E）	25	25	10	25	25	25		
架橋剤 パークミルD	0.5	0.5	0.5	0.5				
MFR 200℃ 荷重2.16kg g/10分	1.8	18	15	20	0.72	4.6	0.04(230℃)	0.3(230℃)
初期引張弾性率(MPa)	43.9	35.4	14	76.4	52.5	34.5	30.3	22
破断点伸び(%)	604	500	500	333	1550	1800	840	1850
破断点強度(MPa)	17.7	12.3	12.5	12.8	40	34.5	10	19.2
耐熱変形試験 熱変形温度	>130℃	>130℃	120℃	>130℃	>130℃	>130℃	>130℃	>130℃
耐油性試験1 重量変化率 エンジンオイル	2.9	4.7	4	1.8	78	16	28	34
耐油性試験1 重量変化率 オリーブオイル	4	4.8	4.3	1.9	11	2	2	3
耐油性試験2 破断強度保持率 エンジンオイル	85	86	95	90	2	52	61	60
耐油性試験2 破断強度保持率 オリーブオイル	80	95	87	88	22	90	98	100

実施例A、B、C、Dの熱可塑性エラストマーは、良好な耐熱性、力学物性と優れた耐油性を示すことが解る。

[0120] <クロス共重合体と水添石油樹脂の組成物>

以下のようにして、クロス共重合体と水添石油樹脂の樹脂組成物を得た。

ブラベンダープラスチコーダー（ブラベンダー社製PL2000型）を使用し、本実施例で得られたクロス共重合体と水添石油樹脂アルコンP-100（荒川化学社製）を表7に示す配合（質量部）で200℃、60rpm、3分間混練しサンプルを作製した。

実施例E クロス共重合体として実施例3で得られたポリマーを使用。

実施例F クロス共重合体として実施例9で得られたポリマーを使用。

実施例G クロス共重合体として実施例11で得られたポリマーを使用。

物性評価結果を表7に示す。

[0121] [表7]

表7

(質量部) 配合部	物性評価結果	実施例E	実施例F	実施例G
		90		
実施例3で得られたポリマー			90	
実施例9で得られたポリマー				95
実施例11で得られたポリマー		10	10	5
水添石油樹脂P-100				
MFR 200℃ 荷重2.16kg g/10分		0.21	0.21	11
MFR 200℃ 荷重10kg g/10分		6.08	10.26	測定不能
透明性 ヘイズ 1mm		27.0	14.0	6.0
破断点強度(MPa)		19.6	23.4	16.3
破断点伸び(%)		763.0	934.6	520.7
初期引張弾性率(MPa)		7.1	11.3	46.0
100%伸びでの応力(MPa)		3.0	3.8	7.0

測定不能: 流れすぎて測定出来ず

[0122] 表4に示されるクロス共重合体単独のMFRと比較し、水添石油樹脂を配合することで力学物性を大幅に変更することなくMFRを増大させることができる。さらに組成物の透明性は単独のクロス共重合体と比較しそれぞれ大幅に向上していることが解る。

[0123] 実施例13

＜クロス共重合体の合成＞

触媒としてrac-ジメチルメチレンビス(4, 5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを用い、以下のように実施した。

容量50L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。

シクロヘキサン26.5L、スチレン3.5L及びアルドリッチ社製ジビニルベンゼン(メタ、パラ混合品、ジビニルベンゼンとして61mmol)を仕込み、内温60℃に調整し攪拌(220rpm)した。乾燥窒素ガスを30L/分の流量で60分、液中にバブリングして系内及び重合液の水分をパージした。次いで、トリイソブチルアルミニウム50mmol、メチルアルモキサン(東ソーアクゾ社製、MMAO-3A/ヘキサン溶液)をAl基準で100mmol(表中ではMAOと記載)加え、ただちにエチレンで系内をパージした。十分にパージした後、内温を75℃に昇温してエチレンを導入し、圧力0.4MPaG(4.0Kg/cm²G)で安定した後に、オートクレーブ上に設置した触媒タンクから、rac-ジメチルメチレンビス(4, 5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを60 μ mol、トリイソブチルアルミニウム1mmolを溶かしたトルエン溶液約50mlをオートクレーブ中に加えた。さらに、内温を75℃、圧力を0.4MPaGに維持しながら100分間重合を実施した(配位重合工程)。この段階でのエチレンの消費量は標準状態で約970Lであった。重合液の少量(数十ml)をサンプリングし、メタノールに混合してポリマーを析出させることにより配位重合工程のポリマーサンプルを得た。本サンプリング液より、配位重合工程でのポリマー収量、組成、分子量等を求めた。

重合缶へのエチレンの供給を停止し、急速にエチレンを放圧すると共に内温を60℃まで冷却した。次いで、Sec-ブチルリチウム200mmolを触媒タンクから窒素ガスに同伴させて重合缶内に導入した。直ちにアニオン重合が開始し、内温は60℃から一時75℃まで上昇した。そのまま30分間温度を70～80℃に維持し、攪拌を継続し重合を続けた(アニオン重合工程)。

重合終了後、得られたポリマー液を、分散剤(プルロニック)とカリミョウバンを含む激しく攪拌した加熱水中にギアポンプにて少しずつ投入し、溶媒を除去し、加熱水中に

分散したポリマークラム(大きさ約1cm)を得た。このポリマークラムを、遠心脱水し、室温で1昼夜風乾した後に60℃、真空中、質量変化が認められなくなるまで乾燥した。その結果、約4.3kgのポリマー(クロス共重合体)を得た。

実施例14

実施例13と同様に、ただしエチレン圧を3.0MPaGに変更して重合を実施した。約180分後にエチレン消費量が950Lとなったので、エチレンの供給を停止し、実施例13と同様にアニオン重合工程、ポリマー回収を実施した。

その結果、約4.3kgのポリマー(クロス共重合体)を得た。

実施例15

実施例1と同じ装置、方法を用い、表8に示す条件下重合を実施した。

重合条件及びポリマー分析結果を表8及び表9に示す。

[0124] [表8]

表 8

	配位重合工程										アニオン重合工程		配位重合工程で得られた 共重合体の割合 質量 %
	触媒 μ mol	MAO mmol	スチレン L	溶媒 ¹⁾ L	温度 ℃	エチレン MPa	DVB ²⁾ mmol	エチレン 消費量 L	収量 ³⁾ kg	BuLi mmol	収量 kg		
実施例 13	60	100	3.5	CyH:26.5	75	0.4	61	970	2.9	200	4.3	67	
実施例 14	60	100	3.5	CyH:26.5	75	0.3	61	900	3.3	200	4.3	77	
実施例 15	21	12.6	0.6	CyH:4.2	90	0.2	14.2	84	0.43	26	0.67	64	

1)
CyH:シクロヘキサン

2)DVB(ジビニルベンゼン)
アルドリッチ社製ジビニルベンゼン、メタパラ混合物

3)収量
配位重合工程終了時のサンプリング液の重量、分析結果から算出

表9

	配位重合工程							アニオン重合工程					
	スチレン含量 mol%	スチレン転換率 %	DVB含量 mol%	Mw 10 ⁻⁴	Mw/Mn	Tm °C	ΔH J/g	Tg °C	TUS/DOU	全St含量 /mol%	全St転換率 /%	Tm °C	ΔH J/g
実施例13	22	56	0.06	19.5	2.8	-※	-※	-16.0	1.35	34	100	-※	-※
実施例14	27	63	0.08	19.4	2.8	-※	-※	-11.0	1.32	37	100	-※	-※
実施例15	29	51	0.07	7.7	2.3	-※	-※	-1.0	1.55	46	100	-※	-※

-※ 結晶融解熱10J/g以上の融点ピークは観察されなかった。

[0126] <クロス共重合体と水添ブロック共重合体の組成物>

以下のようにして、クロス共重合体と水添ブロック共重合体樹脂の樹脂組成物を得た。

ブラベンダープラスチコーダー（ブラベンダー社製PL2000型）を使用し、本実施例で得られたクロス共重合体とSEBS（タフテックH1053）を表8に示す配合（質量部）

で200℃、60rpm、3分間混練しサンプルを作製した。

実施例H クロス共重合体として実施例14で得られたポリマーを使用。

比較例10 クロス共重合体の代わりに水添SBRを使用。

物性評価結果を表10に示す。

[0127] [表10]

表10

		実施例H	比較例10	SEBS	水添SBR
配合(質量部)					
実施例14で得られたポリマー		50			
SEBS		50	50	100	
水添SBR			50		100
MFR 200℃10Kg	g/10min.	5.6	3.9	2.3	13.2
硬度		78	81	79	67
弾性率	MPa	26.3	27.8	24	8.3
破断伸び	%	1349	869	1554	757
破断強度	MPa	33.7	13.5	38	17.2
100%モジュラス	MPa	3.2	3.4	3	3.8
300%モジュラス	MPa	4.9	4.7	4.9	6.7
耐油性試験1(重量変化率)					
エンジンオイル	%	37.9	74.7	124	48.4
オリーブオイル	%	8.1	23.3	16	205.5

[0128] 本発明のクロス共重合体とSEBSの樹脂組成物は、原料のSEBSと同等の伸び、破断点強度を維持し、また耐油性も向上している。これに対しSEBSと水添SBRからなる樹脂組成物は、原料のSEBSと比較し、伸び、破断点強度共に低下しており、耐油性も良くない。

[0129] <フィルム、テープ基材>

本発明のクロス共重合体をフィルム機基材やテープ基材として評価するために、二

本ロール及びカレンダー成形機を用いフィルム作製と物性評価を行った。

- [0130] 二本ロール成形機によるフィルム試作は、西村マシナリー社製テストミキシングロール(NS-155型)を用いて行った。ロール温度は、ポリマーサンプル毎に120℃～170℃の範囲で適宜調整して行った。二本ロール成形に当たっては、各ポリマーや樹脂組成物100質量部に対して以下の割合で添加剤を配合して行った。

リン酸エステルH-933D-3(滑剤)、0.5部

ステアリン酸亜鉛LTB-1830(滑剤)、0.3部

エルカ酸アミド(ブロッキング防止剤)、1.0部

- [0131] カレンダーによるフィルム試作は、表11中の実施例K、L、及び比較例15の配合樹脂に下記の安定剤、滑剤、着色剤を配合し、バンバリーミキサーで混練した。

中性高分子型ハルスTINUVIN XT 850FF (耐候性助剤)、0.1部

ヒンダートフェノール系抗酸化剤AO-60、0.1部

リン酸エステルH-933D-3(滑剤)、0.5部

ステアリン酸亜鉛LTB-1830(滑剤)、0.3部

エルカ酸アミド(ブロッキング防止剤)、1.0部

顔料F-30940MM(黒)、3.0部

- [0132] その後、カレンダー加工(ロール温度165℃)で約0.1mm厚さのフィルムを作製した。さらに得られたフィルムにアクリル系粘着剤を塗布乾燥して、幅25mmのテープ状に切断して粘着テープを得た。

- [0133] 以下の基準で、テープ基材(結束テープ、封かんテープ)としての評価を行い、結果を表11に示した。また、比較例として、特開平11-130808号公報記載の方法により得られたスチレン-エチレン共重合体(組成、分子量は表中に記載)を用いて同様に得られたテープ基材の評価結果を示した。

- [0134] [表11]

表11

	実施例I	実施例J	実施例K	実施例L	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	PVC
実施例13で得られたポリマー		100	90	95					—
実施例15で得られたポリマー	100								—
スチレン-エチレン共重合体 Si含量20モル%、Mw20万					100				—
スチレン-エチレン共重合体 Si含量25モル%、Mw20万						100	70		—
スチレン-エチレン共重合体 Si含量30モル%、Mw25万								70	—
St-MAA	0	0	10	0	0	0	15	15	—
GPPS	0	0	0	5	0	0	15	15	—
フィルム化方法	二本ロール	二本ロール	カレンダー	カレンダー	二本ロール	二本ロール	二本ロール	カレンダー	カレンダー
厚み(μm)	76.5	102.0	111.0	92.0	88.0	118.0	69.0	63.7	86.8
初期弾性率(MPa)	200.5	63.8	300.8	255.8	5.0	11.0	342.0	377.6	79.4
判断	○	○	○	○	×	×	○	○	○
破断点伸び(%)	145.0	339.6	272.7	365.9	533.0	443.0	393.0	227.0	229.4
判断	○	○	○	○	×	○	○	○	○
破断点強度(MPa)	19.7	27.6	27.1	31.6	8.2	26.1	31.4	17.1	24.8
判断	○	○	○	○	×	○	○	○	○
10%モジュラス(MPa)	10.7	3.1	8.7	6.8	0.4	0.9	8.2	9.5	3.9
判断	○	○	○	○	×	×	○	○	○
100%モジュラス(MPa)	19.2	10.1	17.1	13.0	1.4	3.8	11.1	13.2	15.1
モジュラス比(100%/10%)	1.8	3.3	2.0	1.9	3.5	4.2	1.4	1.4	3.8
判断	○	○	○	○	○	○	×	×	○
表面状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○
加熱収縮	○	○	○	○	×	×	○	○	○
手切れ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ブロッキング性	○	○	○	○	×	×	○	○	○

[0135] 表11において、「表面状態」とは、得られたテープ基材の表面の具合を目視で判定し、次の評価基準

○:きれいな平滑面のもの

×:凹凸(鮫肌)が観測され、テープ基材の厚みにムラがあるもので評価した。

[0136] 表11において、引張特性はJIS K-6251に準拠して測定し、MD(テープ長手)方向について、初期弾性率、破断点伸び、破断点強度、各伸びでのモジュラスを得た。温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\% \text{RH}$ に設定された評価試験室内で、試験を行うテープ基材のテストピースを $n=3$ 以上測定して、その測定値の平均値を示した。

さらに次の評価基準で判断した。

初期弾性率(MPa)

○ : 50MPa以上700MPa未満のもの

× : 50MPa未満、700MPa以上のもの

破断点伸び

○ : 引張破断点伸びが100以上～500%未満のもの

× : 引張破断点伸びが100%未満、500%以上のもの

破断点強度(MPa)

○ : 10MPa以上、70MPa未満のもの

× : 10MPa未満、70MPa以上のもの

10%モジュラス

○ : 10%伸びでの引張応力が2以上～15MPa未満のもの

× : 10%伸びでの引張応力が2MPa未満、15MPa以上のもの

モジュラス比(100%モジュラス/10%モジュラス)

○ : 1.6以上、5未満のもの

× : 1.6未満、5以上のもの

表11において、「加熱収縮」とは、長さ100mm四方のテープ基材を 110°C の雰囲気下で10分静置後、温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\% \text{RH}$ に設定された評価試験室内に20分以上静置した後の、MD(テープ長手方向)の収縮率である。 $n=3$ 以上の測定値の平均値を示し、次の評価基準で評価した。

○ :収縮率が10%未満のもの

× :収縮率が10%以上のもの

手切れ性

○ :切り口がわずかに伸びるが、きれいに切れたもの

× :切り口が伸び、更にMD(テープ長手方向)に切れた(縦切れ)もの

表11において「ブロッキング性」とは、テープ基材を50mm×100mmの形状にカットし、50mm×50mmの部分を2枚重ねて50℃で24時間、15kgの荷重をかけて放置し、その後テープ基材のはがれ具合を、次の評価基準で評価した。

○ :テープ基材は、付着乃至圧着しているが剥がせるもの

× :テープ基材は、付着乃至圧着して剥がせないもの

以上から、本発明のクロス共重合体、またはクロス共重合体を主として含む樹脂組成物は、テープ基材として有用であることがわかる。

[0137] 本発明の製造方法で得られたクロス共重合体は、結晶化度が小さく、軟質で、優れた軟質塩ビ類似の力学特性と耐熱性、耐油性を示す。また、さらに本発明の特定の製造条件を満たす場合、上記に加え、透明なクロス共重合体を効率よく合成することが出来る。本発明の製造方法で得られたクロス共重合体は、本質的に塩素を含まないため、環境適合性も高いと考えられる。また、本発明の製造方法で得られたクロス共重合体は、本質的に可塑剤を含まないため、環境適合性も高いと考えられる。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明の製造方法で得られたクロス共重合体は、結晶化度が小さく、軟質で、優れた軟質塩ビ類似の力学特性と耐熱性、耐油性を示し、本質的に塩素、可塑剤等を含まないため、環境適合性も高く、フィルム、シート、チューブ、容器等として有用である。特に、建築材料、壁材、壁紙、床材として好適に用いることができる。

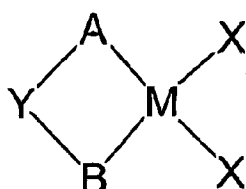
なお、2006年5月29日に出願された日本特許出願2006-147991号、2006年10月23日に出願された日本特許出願2006-288070号及び2007年5月10日に出願された日本特許出願2007-125496号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるもので

ある。

請求の範囲

- [1] 配位重合工程とこれに続くアニオン重合工程からなる重合工程を含む製造方法であって、配位重合工程として、シングルサイト配位重合触媒を用いてオレフィンモノマー、芳香族ビニル化合物モノマーおよび芳香族ポリエンの共重合を行って、芳香族ビニル化合物ユニット含量15モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量0.01モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンユニット含量であるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体を合成し、次にアニオン重合工程として、このオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体とアニオン重合性ビニル化合物モノマーの共存下、アニオン重合開始剤を用いて重合することを特徴とするクロス共重合体の製造方法。
- [2] 配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の質量割合がアニオン重合工程を経て最終的に得られるクロス共重合体質量に対して40質量%以上90質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。
- [3] 請求項2に記載の製造方法により得られるA硬度50以上85以下のクロス共重合体。
- [4] 配位重合工程において、下記の一般式(1)または(6)で表される遷移金属化合物と助触媒から構成されるシングルサイト配位重合触媒を用いることを特徴とする請求項1に記載のクロス共重合体の製造方法。

[化1]



一般式(1)

式中、A、Bは同一でも異なってもよく、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、非置換もしくは置換シクロペンタジエニル基、非置換もしくは置換インデニル基、または非置換もしくは置換フルオレニル基から選ばれる基である。ここで置換シクロペンタフェナンスリル基、置換ベンゾインデニル基、置換シクロペンタジエニル基、置換

インデニル基、または置換フルオレニル基とは、置換可能な水素の1個以上が炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基、ハロゲン原子、 OSiR_3 基、 SiR_3 基または PR_2 基(Rはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す)で置換されたシクロペンタフェナンスリル基、ベンゾインデニル基、シクロペンタジエニル基、インデニル基、またはフルオレニル基である。

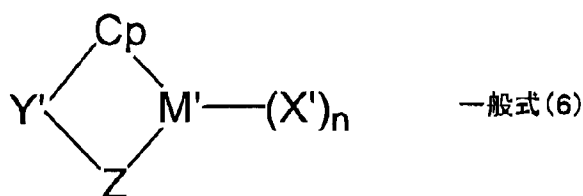
YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数1～15の炭化水素基(本置換基には他に1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、または珪素原子を含んでもよい)を有するメチレン基、シリレン基、エチレン基、ゲルミレン基、または硼素基である。置換基は互いに異なっても同一でもよい。また、Yは環状構造を有していてもよい。

好ましくは、YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数1～15の炭化水素基(本置換基には他に1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、または珪素原子を含んでもよい)を有するメチレン基または硼素基である。

Xは、水素、水酸基、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、または炭素数1～20の炭化水素置換基を有するアミド基である。2個のXは結合を有してもよい。

Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

[化2]



式中、Cpは非置換もしくは置換シクロペンタフェナンスリル基、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、非置換もしくは置換シクロペンタジエニル基、非置換もしくは置換インデニル基、または非置換もしくは置換フルオレニル基から選ばれる基である。ここで置換シクロペンタフェナンスリル基、置換ベンゾインデニル基、置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基、または置換フルオレニル基とは、置換可能な水素の1個以上が炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～2

0のアルキルアリール基、ハロゲン原子、 OSiR_3 基、 SiR_3 基または PR_2 基(Rはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す)で置換されたシクロペンタフェナンスリル基、ベンゾインデニル基、シクロペンタジエニル基、インデニル基、またはフルオレニル基である。

Y' は、Cp、Zと結合を有し、他に水素もしくは炭素数1～15の炭化水素基を有するメチレン基、シリレン基、エチレン基、ゲルミレン基、または硼素基である。置換基は互いに異なっているいても同一でもよい。また、 Y' は環状構造を有しているてもよい。Zは窒素、酸素またはイオウを含み、窒素、酸素またはイオウで M' に配位する配位子で Y' と結合を有し、他に水素もしくは炭素数1～15の置換基を有する基である。

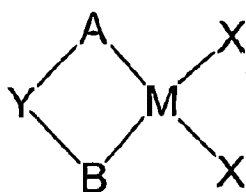
M' はジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

X' は、水素、ハロゲン、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数8～12のアルキルアリール基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、炭素数1～10のアルコキシ基、または炭素数1～6のアルキル置換基を有するジアルキルアミド基である。

nは、1または2の整数である。

- [5] 配位重合工程において、下記の一般式(1)で表される遷移金属化合物と助触媒から構成されるシングルサイト配位重合触媒を用いることを特徴とする請求項1に記載のクロス共重合体の製造方法。

[化3]



一般式(1)

式中、A、Bは同一でも異なっているてもよく、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、非置換もしくは置換シクロペンタジエニル基、非置換もしくは置換インデニル基、または非置換もしくは置換フルオレニル基から選ばれる基である。ここで置換シクロペンタフェナンスリル基、置換ベンゾインデニル基、置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基、または置換フルオレニル基とは、置換可能な水素の1個以上が炭素

数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基、ハロゲン原子、 OSiR_3 基、 SiR_3 基または PR_2 基(Rはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す)で置換されたシクロペンタフェナンスリル基、ベンゾインデニル基、シクロペンタジエニル基、インデニル基、またはフルオレニル基である。

YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数1～15の炭化水素基(本置換基には他に1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、または珪素原子を含んでもよい)を有するメチレン基、シリレン基、エチレン基、ゲルミレン基、または硼素基である。置換基は互いに異なっても同一でもよい。また、Yは環状構造を有していてもよい。

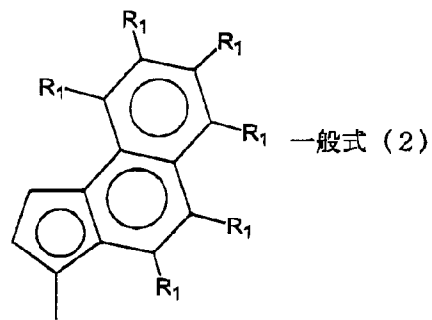
好ましくは、YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数1～15の炭化水素基(本置換基には他に1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、または珪素原子を含んでもよい)を有するメチレン基または硼素基である。

Xは、水素、水酸基、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、または炭素数1～20の炭化水素置換基を有するアミド基である。2個のXは結合を有してもよい。

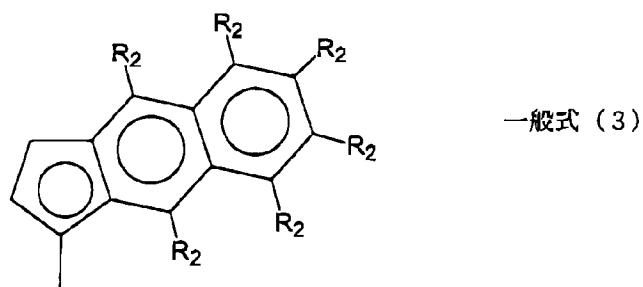
Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

- [6] 一般式(1)中のA、Bは同一でも異なってもよく、共に一般式(2)、(3)、(4)で示される非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、または一般式(5)で示される非置換もしくは置換インデニル基から選ばれる基であり、YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数1～15の炭化水素基(本置換基には他に1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、または珪素原子を含んでもよい)を有するメチレン基または硼素基である遷移金属化合物と助触媒から構成されるシングルサイト配位重合触媒を用いる請求項5に記載のクロス共重合体の製造方法。

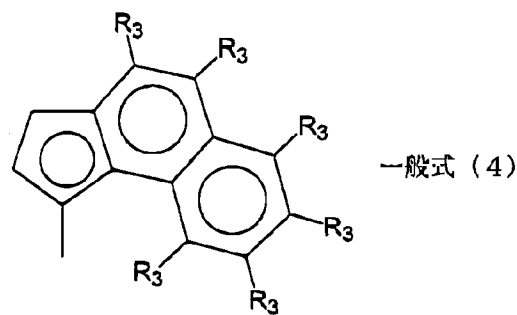
[化4]



[化5]

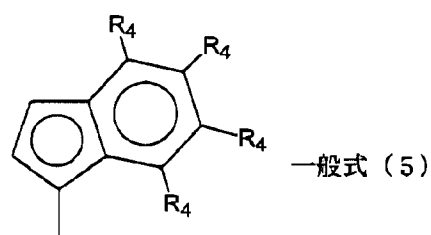


[化6]



一般式(2)、(3)、(4)においてR1～R3はそれぞれ水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基、ハロゲン原子、OSiR₃基、SiR₃基またはPR₂基(Rはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す)である。R1同士、R2同士、R3同士は互いに同一でも異なってもよく、また、隣接するR1、R2基は一体となって5～8員環の芳香環または脂肪環を形成してもよい。

[化7]



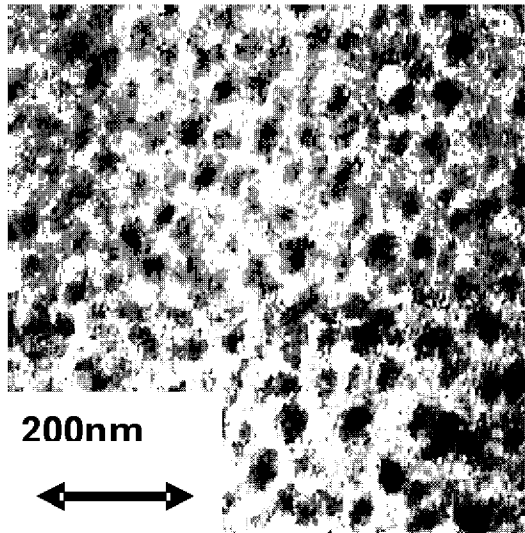
一般式(5)においてR₄はそれぞれ水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基、ハロゲン原子、OSiR₃基、SiR₃基またはPR₂基(Rはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す)である。R₄同士は互いに同一でも異なっているもよい。

- [7] オレフィンがエチレンであることを特徴とする請求項1に記載のクロス共重合体の製造方法。
- [8] 芳香族ポリエン化合物がジビニルベンゼンであることを特徴とする請求項1に記載のクロス共重合体の製造方法。
- [9] アニオン重合工程において用いられるアニオン重合性ビニル化合物モノマーが芳香族ビニル化合物モノマーであることを特徴とする請求項1に記載のクロス共重合体の製造方法。
- [10] 配位重合工程で得られるオレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体の重量平均分子量が15万以下3万以上である共重合体を用いることを特徴とする請求項1に記載のクロス共重合体の製造方法。
- [11] 請求項10に記載の製造方法により得られる、1mm厚さシートのヘイズが25%以下、または全光線透過率75%以上の透明クロス共重合体。
- [12] 配位重合工程で用いられる芳香族ビニル化合物モノマーがスチレンであり、かつアニオン重合工程において用いられるアニオン重合性ビニル化合物モノマーがスチレンであり、その一部または全部が配位重合工程における未反応スチレンであることを特徴とする請求項1に記載のクロス共重合体の製造方法。
- [13] アニオン重合工程において用いられるアニオン重合開始剤がブチルリチウムであることを特徴とする請求項1に記載のクロス共重合体の製造方法。
- [14] 請求項3に記載のクロス共重合体と、芳香族ビニル化合物系ポリマーとからなる樹

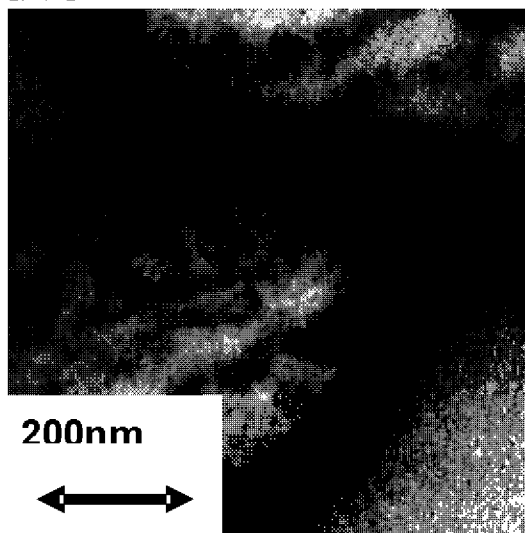
脂組成物。

- [15] 請求項3に記載のクロス共重合体と、プロピレン系ポリマーとからなる樹脂組成物。
- [16] 請求項3に記載のクロス共重合体、芳香族ビニル化合物系ポリマー及びプロピレン系ポリマーからなる樹脂組成物。
- [17] 請求項3に記載のクロス共重合体と、ブロック共重合体系ポリマーとからなる樹脂組成物。
- [18] 請求項3に記載のクロス共重合体を用いた成形体。
- [19] 請求項14～17のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いた成形体。
- [20] 成形体がフィルムである請求項18または19に記載の成形体。
- [21] 成形体がシートである請求項18または19に記載の成形体。
- [22] フィルムがテープ基材である請求項20に記載のフィルム。
- [23] 請求項22に記載のテープ基材を用いた粘着テープ。
- [24] 粘着テープが、結束用テープ、封かん用テープ、保護用テープ、固定用テープ、ダイシング用テープ、バックグランド用テープ、またはマスキング用テープである請求項23に記載の粘着テープ。
- [25] 成形体がチューブである請求項18または19に記載の成形体。
- [26] 請求項3に記載のクロス共重合体を50質量%以上95質量%以下含み、その他のポリマーを5質量%以上50質量%以下含み、動的加流処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物。
- [27] 請求項3に記載のクロス共重合体を50質量%以上95質量%以下、結晶性プロピレン系ポリマーを5質量%以上50質量%以下含み、動的加流処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物。
- [28] 請求項3に記載のクロス共重合体を70質量%以上99質量%以下、石油樹脂または水添石油樹脂を1質量%以上30質量%以下含む樹脂組成物。
- [29] 成形体が発泡体である請求項18または19に記載の成形体。
- [30] 成形体が電線被覆材である請求項18または19に記載の成形体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F295/00(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i, C08F255/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F295/00, C08F4/6592, C08F255/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2000/37517 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 June, 2000 (29.06.00), Full text & EP 1170313 A1 & US 6559234 B1	1-30
X	JP 5-39331 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 19 February, 1993 (19.02.93), Claims; Par. Nos. [0009] to [0077] (Family: none)	1-30
X	JP 5-125194 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 21 May, 1993 (21.05.93), Full text (Family: none)	1-30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 August, 2007 (06.08.07)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2007 (14.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060917

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-348413 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 18 December, 2001 (18.12.01), Full text & WO 2001/53369 A1 & EP 1275670 A1 & US 2003/055179 A1	1-30

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F295/00(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i, C08F255/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F295/00, C08F4/6592, C08F255/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2 0 0 0 / 3 7 5 1 7 A（電気化学工業株式会社）2 0 0 0 . 0 6 . 2 9, 全文 & E P 1 1 7 0 3 1 3 A 1 & U S 6 5 5 9 2 3 4 B 1	1 - 3 0
X	J P 5 - 3 9 3 3 1 A（三菱油化株式会社）1 9 9 3 . 0 2 . 1 9, 特許請求の範囲, 【0 0 0 9】 - 【0 0 7 7】 （ファミリーなし）	1 - 3 0

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

橋 本 栄 和

4 J

8 6 2 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 5 - 1 2 5 1 9 4 A (三菱油化株式会社) 1 9 9 3 . 0 5 . 2 1 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 3 0
X	J P 2 0 0 1 - 3 4 8 4 1 3 A (三井化学株式会社) 2 0 0 1 . 1 2 . 1 8 , 全文 & W O 2 0 0 1 / 5 3 3 6 9 A 1 & E P 1 2 7 5 6 7 0 A 1 & U S 2 0 0 3 / 0 5 5 1 7 9 A 1	1 - 3 0