

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年11月19日(19.11.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/174485 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 297/02 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
A61L 29/00 (2006.01) C08F 6/08 (2006.01)
A61L 31/00 (2006.01) C08F 212/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063873
- (22) 国際出願日: 2015年5月14日(14.05.2015)
- (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 2014-101130 2014年5月15日(15.05.2014) JP
- (71) 出願人: 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2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 荒井 亨(ARAI, Toru); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 電気化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 塚本 歩(TSUKAMOTO, Ayumu); 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目5番1号 電気化学工業株式会社デンカイノベーションセンター内 Tokyo (JP). 佐々木 絵梨(SASAKI, Eri); 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目5番1号 電気化学工業株式会社デンカイノベーションセンター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: S K特許業務法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500032 東京都渋谷区鶯谷町1-2-5 大芦ビル2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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CROSS-COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: クロス共重合体とその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a cross-copolymer in which a residual catalyst component remains in a reduced amount and which has improved transparency, applicability to medical materials and yellowish discoloration resistance; and a method for producing the cross-copolymer. According to the present invention, a cross-copolymer is provided, wherein the cross-copolymer is produced through a coordination polymerization step of carrying out the copolymerization of an olefin monomer, an aromatic vinyl compound monomer and an aromatic polyene using a single-site coordination polymerization catalyst to synthesize an olefin-(aromatic vinyl compound)-(aromatic polyene) copolymer and a subsequent anionic polymerization step of carrying out polymerization in the co-presence of the olefin-(aromatic vinyl compound)-(aromatic polyene) copolymer and an aromatic vinyl compound monomer using an anionic polymerization initiator, said cross-copolymer being characterized in that the total mass of aluminum and lithium, which are residual catalyst components, contained in the cross-copolymer is 200 ppm or less.

(57) 要約: 本発明は、残留触媒成分が低減され、透明性や医療材料適性、耐黄変性が向上したクロス共重合体およびその製造方法を提供することを目的とする。本発明によれば、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芳香族ビニル化合物モノマーの共存下でアニオン重合開始剤を用いて重合することで得られるクロス共重合体であって、前記クロス共重合体に含まれる残留触媒成分であるアルミニウムおよびリチウムの質量の合計が200ppm以下であることを特徴とするクロス共重合体が提供される。



WO 2015/174485 A1

明 細 書

発明の名称：クロス共重合体とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、クロス共重合体を合成する際に用いた触媒成分の含有量が少ないクロス共重合体とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 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鎖とポリスチレン鎖を有する分岐構造を有するブロック共重合体であるクロス共重合体樹脂が提案されている（特許文献1、2）。

この樹脂は、軟質で耐熱性が良好なエラストマーである。またこの樹脂は、マクロモノマーであるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体鎖を得る配位重合工程と、本マクロモノマー存在下でポリスチレン鎖を製造しマクロモノマーに結合させるクロス化工程により製造される。

また従来、リビングアニオン重合により得られるスチレン-ブタジエンブロック共重合体またはその水素化物からリチウム触媒成分を除去する方法が開示されている。たとえば、アニオン重合により得られた重合液に酸性水を加えて洗浄する方法や、共役ジエン系重合体を含む重合液にあらかじめアルコール及び／又は酸を添加した重合液を水と共に特定の回転分散機を通し高剪断分散させることで重合液中からリチウム成分を除く方法が知られている（特許文献3、4）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：W000／37517号公報

特許文献2：W02007／139116号公報

特許文献3：特開平11-335432号公報

特許文献4：特開平6-136034号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記文献記載の従来技術は、以下の点で改善の余地を有していた。

特許文献1、2は、配位重合工程において用いられるメタロセン触媒に使用されるアルミニウム助触媒成分と、クロス化工程において用いられるアニオン重合開始剤であるリチウム成分とが、相当量クロス共重合体中に残留する。また、残留するこれら触媒成分は、樹脂に添加される安定剤との相互作用により樹脂の黄変を引き起こす可能性がある。

さらに、樹脂に残留する触媒含有量が多い場合、医療用材料や特定の電子、電力材料に用いる際に、安全性向上や性能向上の観点から懸念が残る。

特許文献3は、特定のブロック共重合体および残留触媒を含む重合液を酸性水で洗浄することのみ記載され、工業的に有利な洗浄方法に関する記載はない。

特許文献4には、共役ジエン系重合体を含む重合液を特定の高剪断条件下で水洗浄することで、工業的に有利にリチウムを除去する方法が記載されている。さらに有機層にあらかじめ酸、アルコールを添加することで除去効率が高まることが記載されている。

しかしこれら公知の方法ではその除去効率は十分とはいえず、より効率的な除去方法が望まれている。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、残留触媒成分が低減され、透明性や医療材料適性、耐黄変性が向上したクロス共重合体およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明によれば、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芳香族ビニル化合物モノマーの共存下

でアニオン重合開始剤を用いて重合することで得られるクロス共重合体であって、

前記クロス共重合体に含まれる残留触媒成分であるアルミニウムおよびリチウムの質量の合計が200ppm以下であることを特徴とするクロス共重合体が提供される。

- [0006] また、本発明によれば、クロス共重合体を含む重合液を得る工程と、前記重合液と水と有機酸とを含む液体を作成し、前記液体を乳化分散する工程と、前記乳化分散する工程後に、前記重合液より水の分離除去を行なう工程と、前記重合液よりクロス共重合体を回収する工程と、を含み、前記クロス共重合体は、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芳香族ビニル化合物モノマーの共存下でアニオン重合開始剤を用いて重合して得られるクロス共重合体であり、前記有機酸は、 pK_a が1以上7以下であり、前記有機酸は、20℃の水100gに対して溶解度が5g以上である、クロス共重合体の製造方法が提供される。

発明の効果

- [0007] 本発明によれば、特定の量以下に残留触媒成分が低減されたクロス共重合体を提供することができる。このクロス共重合体は、残留触媒成分が低減されているため、たとえば医療用材料としての適性に優れ、酸化防止剤添加による黄変が抑制され、透明性も向上する。

また、本発明によれば、工業的に有利な高い効率で重合液から金属触媒を除去することができるため、残留触媒成分が低減されたクロス共重合体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本実施形態におけるクロス共重合体は、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芳香族ビニル化合物モノマーの共存下でアニオン重合開始剤を用いて重合することで得られるクロス共重合体であって、クロス共重合体に含まれる触媒成分であるアルミニウムおよびリチウムの質量の合計が200ppm以下である。

[0009] 従来技術におけるクロス共重合体及びその製造方法は、WO2000/37517、USP6559234、またはWO2007/139116等に記載されている。

配位重合において用いられるシングルサイト配位重合触媒として、遷移金属化合物と助触媒である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）等のアルモキサンからなる触媒を用いた場合、このようなシングルサイト配位重合触媒は、その高い重合活性と重合安定性故が特徴であるが比較的少量の触媒を用いる必要があるため、最終的に得られるポリマー中には比較的多くの残留触媒、特にアルミニウムが含まれてしまう。

さらに、配位重合で用いられるアルモキサンは、次のアニオン重合工程で使用するアニオン重合開始剤と反応する。従って、アニオン重合工程において、アニオン重合開始剤をアルモキサンとの反応で消費する分を余分に添加しなければならない。つまり配位重合において、アルモキサンを用いた場合、アニオン重合工程で比較的多くのアニオン重合開始剤を用いなければならない。

なお、アニオン重合開始剤として、ブチルリチウム等のリチウム化合物が用いられるため、最終的に得られるポリマー中には比較的多くのリチウムが含まれてしまう問題があった。

[0010] 本発明者らは、課題を解決するために、様々な重合方法や触媒成分除去方法を用いてみたが、上記の配位重合工程とアニオン重合工程から得られるクロス共重合体は、相当量の触媒成分を有するので、従来の触媒成分除去方法を用いたとしても、相対的にその除去量が少なく、結果的に多くの触媒成分がクロス共重合体に残ってしまっていた。

しかし、本発明者らは、鋭意検討した結果、クロス共重合体を含む重合液を乳化分散機で処理することで、重合液から効率的に触媒除去できることを見出した。

そして、本発明者らは、初めて、上記の配位重合工程とこれに続くアニオン重合工程から得られるクロス共重合体において、クロス共重合体に含まれる触媒成分であるアルミニウムおよびリチウムの質量の合計が200ppm以下であるという、残留触媒成分が極めて低減されたクロス共重合体を製造することに成功した。

[0011] 本実施形態におけるクロス共重合体に含まれる触媒成分であるアルミニウムおよびリチウムの質量の合計は、好ましくは100ppm以下である。より好ましくは、50ppm以下である。

[0012] 本実施形態におけるクロス共重合体は、残留触媒成分が低減されたクロス共重合体であるため、たとえば医療用材料としての適性により優れる特徴がある。例えば医療用チューブや医療用バックの素材として使用する場合に適する。医療用材料としての規格には沸騰水での抽出処理後の水のpH変化の範囲が規定されている。つまり、抽出される触媒成分が多いと医療用材料として用いることができなくなる場合がある。

本実施形態におけるクロス共重合体は、触媒除去を行わなくても医療用材料の基準の範囲を満足することができる。医療用途においてはより少ないpH変化および抽出触媒量が望ましいことは当然であるので、本実施形態におけるクロス共重合体は、医療用途に対して好適に用いることができる。

[0013] 本実施形態におけるクロス共重合体は、残留触媒成分が低減されたクロス共重合体であるため、透明性が向上する特徴がある。

クロス共重合体自体は、その構造的パラメーターにより様々なレベルの透明性を示すために、触媒除去を行うことでの透明性の基準を一律に規定することはできないが、本発明者は、アルミニウムおよびリチウムの質量の合計が200ppm以下の残留触媒量まで触媒除去されたクロス共重合体の透明性が向上することを初めて見出した。具体的には、触媒除去前と比較し、全光線透過率で1%以上向上し、ヘイズ値で3%以上低下させることが可能である。そのため、本実施形態におけるクロス共重合体は、高度の透明性が要求される用途、例えば太陽電池封止材に適する。

[0014] また、本実施形態におけるクロス共重合体は、残留触媒成分が低減されたクロス共重合体であるため、特定の酸化防止剤添加による黄変が抑制される特徴がある。

従来のクロス共重合体にフェノール系酸化防止剤を添加すると、混練後に、あるいは耐候性試験後に黄色みが増すという課題があった。ここでフェノール系酸化防止剤とは、分子内に単数または複数のフェノール骨格、あるいはキノン骨格を有する酸化防止剤である。例えば、各種のヒンダードフェノール系酸化防止剤やBHTが例示できる。

しかし、残留触媒量が低減された本実施形態のクロス共重合体は、フェノール系酸化防止剤を添加しても混練後、あるいは耐候性試験後の黄変を抑制できる。そのため、本実施形態におけるクロス共重合体は、特に太陽電池封止材用途や各種表皮材用途において、フェノール系酸化防止剤を用いても黄変を抑制することが可能となる。

[0015] さらに、近年需要が伸びているリチウムイオン二次電池用の部材、例えばラミネーション用のパッケージやセパレーターには、リチウムイオン含量が低減されている材料が必要である。さらに、リチウムイオン含量が実質的に含まれていない材料、具体的には含量が50ppm以下の材料が望まれている。本実施形態におけるクロス共重合体は、残留触媒成分が低減されたクロス共重合体であるため、リチウムイオン二次電池用の部材に好適に用いることができる。

[0016] <本実施形態におけるクロス共重合体>

本実施形態におけるクロス共重合体は、配位重合により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及び芳香族ビニル化合物モノマーの共存下でアニオン重合を行うことにより得られる共重合体であり、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鎖（主鎖と記載される場合もある）と芳香族ビニル化合物重合体鎖（側鎖と記載される場合もある）を有する共重合体であって、クロス共重合体に含まれる触媒成分であるアルミニウムおよびリチウムの質量の合計が200ppm以下である。

[0017] ここで芳香族ビニル化合物としては、特に限定しないが、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。工業的に好ましくはp-メチルスチレン、p-クロロスチレンであり、特に好ましくはスチレンである。

[0018] ここでオレフィンとしては、特に限定しないが、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-オクテンが挙げられる。本明細書においてオレフィンの範疇に環状オレフィンも含まれる。本環状オレフィンとしては、例えば、ビニルシクロヘキサンやシクロペンテン、ノルボルネン等が挙げられる。また、本実施形態において用いられるオレフィンは、1種類であっても良く2種類以上であってもよい。

本実施形態において用いられるオレフィンとして好ましくは、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）の混合物である、更に好ましくは、エチレンである。

[0019] 本実施形態において用いられる芳香族ポリエンは、特に限定しないが、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モノマーであり、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。

[0020] 本実施形態において最も好ましいクロス共重合体は、配位重合により得られるエチレン-芳香族ビニル化合物（以下代表としてスチレンと記載）-芳香族ポリエン（以下代表としてジビニルベンゼンと記載）共重合体及び芳香族ビニル化合物（以下代表としてスチレンと記載）モノマーの共存下でアニオン重合を行うことにより得られる共重合体であり、エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体鎖（主鎖と記載される場合もあり、軟質成分）とポリスチレン鎖（側鎖と記載される場合もあり、硬質成分）を有する共重合体であって、クロス共重合体に含まれる触媒成分であるアルミニウムおよびリチウムの質量の合計が200ppm以下である。

[0021] 特にクロス共重合体の軟質性は、その軟質ポリマー鎖成分（ソフトセグメント）であるエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体鎖のスチレン含量、本軟質成分と硬質成分の含まれる比率、軟質成分鎖と硬質成分鎖を結合するジビニルベンゼン成分の含量、エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体鎖やポリスチレン鎖の分子量と前記ジビニルベンゼン含量により規定されるクロス共重合体全体の分子流動性（MFR値）という様々なパラメーターにより決定される。

貯蔵弾性率は主に、エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体鎖のスチレン含量が高くなりエチレン鎖の結晶性が下がるほど、あるいは軟質成分であるエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体鎖の含量が増加するほど低下する。

以上から、本実施形態のクロス共重合体は、クロス共重合体に関する前記出典（WO00/37517号公報、WO2007/139116号公報等）に記載されている情報も併せて、当業者らは用途に合わせて、軟質性や貯

蔵弾性率等を調整することができる。

[0022] 従来技術として、クロス共重合体は用途毎に好ましい物性とそれを与えるための構造が開示されている。例えば透明軟質な医療用部材、たとえば医療用チューブ、医療用バック、シート、多層シートに関してはWO2007/139116、WO2013/137326、WO99/45980、特開2001-316431の各公報、パンフレットに記載してある。また、太陽電池封止材やバックシートに関しては、特開2010-150442、特開2012-081732、特開2012-084842、特開2013-032425の各公報に記載してある。本実施形態のクロス共重合体は、これら開示された構造を有することができる。

[0023] 本実施形態のクロス共重合体は、クロス共重合体に含まれる触媒成分であるアルミニウムおよびリチウムの質量の合計が200ppm以下であれば特に限定しないが、好ましくは、WO2013/137326に記載してある以下の(1)～(4)のすべての条件を満たすクロス共重合体である。そうすることで、本実施形態のクロス共重合体は、医療用チューブに好適に用いることができる。

(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からなる製造方法により得られ、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エチレンモノマー、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い、芳香族ビニル化合物ユニット含量15モル%以上30モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量0.01モル%以上0.2モル%以下、残部がエチレンユニット含量であるエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を合成する。次にアニオン重合工程として、このエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と芳香族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で得られる。

(2) 配位重合工程で得られるエチレン-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3万以上20万以下、分子量分布(Mw/

Mn) が 1.8 以上 4 以下である。

(3) クロス共重合体の 0℃～150℃までに観測される結晶融解熱 (ΔH) の総和が 25 J/g 以下である。

(4) クロス共重合体中に含まれるエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の含量が 70 質量%以上 95 質量%以下の範囲にある。

[0024] 本実施形態のクロス共重合体は、クロス共重合体に含まれる触媒成分であるアルミニウムおよびリチウムの質量の合計が 200 ppm 以下であれば特に限定しないが、好ましくは、特開 2010-150442 号公報に記載してある以下の (a) ~ (e) のすべての条件を満たすクロス共重合体である。そうすることで、本実施形態のクロス共重合体は、太陽電池封止材に好適に用いることができる。

(a) 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エチレンモノマー、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い、芳香族ビニル化合物ユニット含量 10 モル%以上 35 モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量 0.01 モル%以上 0.2 モル%以下、残部がエチレンユニット含量であるエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体マクロモノマーを合成する。次にアニオン重合工程として、このエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体マクロモノマーと芳香族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。

(b) 配位重合工程で得られるエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体マクロモノマーの重量平均分子量は 3 万以上 15 万以下、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.8 以上 3 以下である。

(c) 本エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体マクロモノマーの 0℃～150℃までに観測される結晶融解熱 (ΔH) が 30 J/g 以下である。

(d) 本エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体マクロモノマーの TUS (マクロモノマーに含まれる重合性不飽和基の総和であり、ジビニルベンゼンユニット由来の二重結合+末端二重結合の総和を示す) と DOU (

マクロモノマーのジビニルベンゼンユニット含量) の関係が、 $1.3 \leq TUS/D0U \leq 10$ の範囲である。

(e) 最終的に得られるクロス共重合体に占める、エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体マクロモノマーの質量割合が40質量%以上90質量%以下である。

[0025] <本実施形態におけるクロス共重合体の製造方法>

本実施形態におけるクロス共重合体の製造方法は、
クロス共重合体を含む重合液を得る工程と、
前記重合液と水と有機酸とを含む液体を作成し、前記液体を乳化分散する工程と、
前記乳化分散する工程後に、前記重合液より水の分離除去を行なう工程と、
前記重合液よりクロス共重合体を回収する工程と、
を含み、
前記クロス共重合体は、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芳香族ビニル化合物モノマーの共存下でアニオン重合開始剤を用いて重合して得られるクロス共重合体であり、
前記有機酸は、 pK_a が1以上7以下であり、
前記有機酸は、20℃の水100gに対して溶解度が5g以上である、
クロス共重合体の製造方法である。

[0026] 重合液から残留触媒を除去する方法としては、公知の方法、例えば、特開平11-335432号公報、特開平6-136034号公報記載の方法がある。しかし、これらの方法では、重合液から残留触媒を除去量が十分ではなかった。本実施形態におけるクロス共重合体の製造方法によって効率的に、工業的に有利に触媒成分が除去されたクロス共重合体を製造することが可能となる。

[0027] <本実施形態の製造方法におけるクロス共重合体を含む重合液を得る工程>

本実施形態の製造方法におけるクロス共重合体を含む重合液を得る工程は、例えば、配位重合工程の次にアニオン重合工程が行われる重合によって、クロス共重合体を含む重合液を得ることや、クロス共重合体に溶媒を加えてクロス共重合体を含む重合液を得ることが挙げられる。

クロス共重合体に溶媒を加えてクロス共重合体を含む重合液を得る場合、溶媒はクロス共重合体が溶解すれば特に限定しないが、例えば、重合に用いられる公知の溶媒が使用可能である。好ましくは、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、C6～C12程度の混合アルカン等である。

[0028] <本実施形態の製造方法における配位重合工程>

配位重合工程は、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する配位重合工程である。

配位重合工程において用いられるシングルサイト配位重合触媒は、特に限定しないが例えば、遷移金属化合物と助触媒である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）等のアルモキサンからなる触媒が挙げられる。このようなシングルサイト配位重合触媒は、その高い重合活性と重合安定性故が特徴であるが比較的多量の触媒を用いる必要があるため、最終的に得られるポリマー中には比較的多くの残留触媒、特にアルミニウムが含まれる。

さらに、配位重合工程で用いられるアルモキサンは、次のアニオン重合工程で使用するアニオン重合開始剤と反応する。従って、アニオン重合開始剤をアニオン重合工程における反応で消費する分を余分に添加しなければならず、それ故比較的多くのアニオン重合開始剤を用いる必要となる。

[0029] <本実施形態におけるアニオン重合工程>

本実施形態におけるアニオン重合工程は、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芳香族ビニル化合物モノマーの共存下でアニオン重合開始剤を用いて重合するアニオン重合工程である。

本実施形態のアニオン重合開始剤としては、特に限定しないが、ブチルリチウム等のリチウム化合物が挙げられる。なお、一般的にアニオン重合開始剤としてリチウム化合物を用いた場合、最終的に得られるポリマー中には比較的多くのリチウムが含まれる。

[0030] 本実施形態における配位重合工程およびアニオン重合工程は、公知の方法を用いることができる。例えば、WO 00 / 3 7 5 1 7、WO 2 0 0 0 / 3 7 5 1 7、USP 6 5 5 9 2 3 4、WO 2 0 0 7 / 1 3 9 1 1 6、WO 2 0 1 3 / 1 3 7 3 2 6、WO 9 9 / 4 5 9 8 0、特開 2 0 0 1 - 3 1 6 4 3 1、特開 2 0 1 0 - 1 5 0 4 4 2、特開 2 0 1 2 - 0 8 1 7 3 2、特開 2 0 1 2 - 0 8 4 8 4 2 または、特開 2 0 1 3 - 0 3 2 4 2 5 の記載の重合方法を用いることができる。

[0031] 本実施形態における配位重合工程は、WO 2 0 1 3 / 1 3 7 3 2 6 に記載してある配位重合工程およびアニオン重合工程であってもよい。

[0032] 本実施形態における配位重合工程は、特開 2 0 1 0 - 1 5 0 4 4 2 号公報に記載してある配位重合工程およびアニオン重合工程であってもよい。

[0033] 配位重合工程の次にアニオン重合工程が行われる重合によって、得られた重合液には通常、溶媒と 1 0 ~ 5 0 質量% の程度の重合体が含まれる。溶媒としては、通常重合に用いられる公知の溶媒が使用可能であるが、好ましくは、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、C 6 ~ C 1 2 程度の混合アルカン等である。

[0034] <前記重合液と水と有機酸とを含む液体を作成し、前記液体を乳化分散する工程>

従来では、重合液の水洗浄により金属触媒成分例えばリチウムやアルミニウムを除去する場合、これら有機溶媒と水は相分離してしまうため、通常の攪拌方法では除去効率を高めることは困難であった。

しかし、本実施形態における製造方法では、有機相と水相の分散を良好な

ものとし、触媒除去効率を高めるために乳化分散処理を行うため、金属触媒成分の除去効率を高めることができる。

上記液体を乳化分散する工程において、乳化分散は、重合液と水と有機酸とを含む液体を乳化分散できれば特に限定しないが、乳化分散機を用いることが好ましい。乳化分散は、例えば、高速回転する回転子（ローター）と、それに噛み合う固定子（ステーター）により乳化分散を行う回転式乳化分散機があり、例えば商品名キャビトロン（CAVITRON；株式会社ユーロテックから購入可能）やスープラトン（ドイツ、クルップ社）がある。本ローター／ステーターの形状は任意であり、くし歯であっても穴型であってもよい。またその他の回転式乳化分散機としては、回転式の湿式の微粉碎機や、回転式のホモジナイザーがあげられる。回転式以外の乳化分散機としては、ホモジナイザーが挙げられる。ホモジナイザーとしては、例えば高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーがあげられる。乳化分散機を用いることで乳化分散処理効率が向上する。残留触媒成分が低減されたクロス共重合体を製造することにおいて、この乳化分散処理が重要であり、クロス共重合体の残留触媒成分量に関して一つの要因となる。

[0035] 重合液と水と有機酸とを含む液体を作成し、前記液体を乳化分散する工程では、重合液と水（以下洗浄水と記載）を上記乳化分散機で処理するが、その際に有機酸を添加する。なお、有機酸はあらかじめ洗浄水に添加してもよく、あるいはあらかじめ重合液に添加しても良い。つまり、重合液と水と有機酸とを含む液体は、重合液成分と水成分と有機酸成分とを含んでいれば良い。例えば、重合液と有機酸水溶液と含む液体の場合や重合液と有機酸懸濁液と含む液体の場合も、重合液と水と有機酸とを含む液体に該当する。

[0036] ・有機酸について

用いられる有機酸は pK_a が1以上7以下である。好ましくは pK_a が1以上4以下の有機酸である。有機酸が多価酸である場合には本明細書における pK_a は、最も低い方の pK_a 値である $pK_a 1$ を意味する。

有機酸の pK_a が上記条件を満足することで、触媒の除去効率がより向上

し、また、最終的に得られるクロス共重合体に特定のフェノール系安定剤を添加しても黄変することを抑制できるメリットもある。

さらに、20℃での水100gに対する溶解度が5g以上、好ましくは10g以上の有機酸を用いることが好ましい。有機酸の溶解度が上記条件を満たすことで、触媒金属の除去効率がより向上し、クロス共重合体に混入する有機酸の量を減らすことができる。

有機酸は、pKaが1以上7以下であり、0℃での水100gに対する溶解度が5g以上であれば特に限定しないが、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、酢酸、乳酸、アコニット酸、イタコン酸が挙げられ、好ましくはクエン酸、酒石酸である。

有機酸の使用量は、クロス共重合体を含む重合液に含まれる金属のモル当量の合計の0.5倍以上20倍以下のモル当量に相当する量である。これより低い場合には触媒金属の除去効率が低下し、またこれより高い場合には得られる重合体中に残留する有機酸量が増加してしまい重合体の透明性等が低下してしまう恐れがある。得られた重合体を医療用途に用いる場合、重合体から有機酸の溶出により沸騰水試験による水pH変化が大きくなる恐れがある。

有機酸の使用量は、好ましくは、クロス共重合体を含む重合液に含まれる金属のモル当量の合計の1倍以上5倍以下のモル当量に相当する量である。

[0037] 本実施形態の製造方法において、得られた重合液にあらかじめ水、アルコール、二酸化炭素等の触媒失活剤を添加してもよい。

[0038] 本実施形態の製造方法の乳化分散する工程において、例えば、重合液に有機酸を添加し、あるいは洗浄水に有機酸を添加し、共に乳化分散機で処理され洗浄される。

<乳化分散する工程後に、前記重合液より水の分離除去を行なう工程と、前記重合液よりクロス共重合体を回収する工程>

本実施形態の製造方法の乳化分散する工程後に、前記重合液より水の分離除去を行なう工程と、前記重合液よりクロス共重合体を回収する工程を行う

ことで、残留触媒成分が低減されたクロス共重合体を得ることができる。

重合液より水の分離除去を行なう工程は、公知の方法を用いることができ、重合液より水（洗浄水）の分離除去を行うことができれば特に限定しない。例えば、分離除去は、重合体溶液／洗浄水の混合液を静置、加熱、遠心分離等の手段により重合液相と洗浄水相に分け、洗浄水相を取り除く操作が挙げられる。乳化分散と洗浄水の分離は、触媒の除去の度合いに応じて1回でも複数回の実施でもよい。好ましくは2回以上である。洗浄水相を除去した後、さらに有機酸を含まない洗浄水と重合液を同様に乳化分散機で処理、水相の分離を行うことで、さらに重合液からの触媒や有機酸を除去することができるため好ましい。

洗浄水相を取り除いた重合液は、重合液よりクロス共重合体を回収する工程に送られるのが好ましい。

重合液よりクロス共重合体を回収する工程は、重合液からクロス共重合体を回収することができれば特に限定しないが、例えば、脱溶媒等のポリマー回収に用いる操作や方法も含むことができる。

重合液よりクロス共重合体を回収する工程としては公知の工程を用いることが可能で、例えばスチームストリッピング、クラムフォーミングや脱気押出機による脱気、減圧脱気が好適に採用される。スチームストリッピング法、クラムフォーミング法については公知文献、例えば特開平6-136034号公報、WO2007/139116号公報に記載してある方法が好適に用いられる。

実施例

[0039] 以下、実験例により、本発明を説明するが、これらの実験例は本発明を限定するものではない。

[0040] 実験例に用いた原料樹脂は以下の通りである。

下記クロス共重合体は、出典明示により全内容をここに援用するWO2000/37517、WO2007/139116号、WO2013/137326、特開2010-150442号公報記載の製造方法で製造したもので

、下記組成は、同様にこれら公報記載の方法で求めた。

これらのクロス共重合体は、配位重合により得られるエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体とスチレンモノマーの共存下でアニオン重合を行うことにより得られる、エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖を有する共重合体である。

[0041] <参考例 1 ; クロス共重合体 A 重合液の合成>

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 50 L、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。

メチルシクロヘキサン (丸善石化社製スワクリーン) 21 kg、スチレン (電気化学工業社製) 3 kg 及び新日鉄住金化学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 70 mmol) を仕込み、内温 60°C に調整し攪拌 (220 rpm) した。乾燥窒素ガスを 30 L/分の流量で 10 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 50 mmol、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 60 mmol (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 90°C に昇温してエチレンを導入し、圧力 0.34 MPaG (3.4 Kg/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 100 μmol、トリイソブチルアルミニウム 1 mmol を溶かしたトルエン溶液約 50 ml をオートクレーブ中に加えた。さらに、内温を 90°C、圧力を 0.34 MPaG に維持しながら 100 分間重合を実施した (配位重合工程)。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、*n*-ブチルリチウム250mmol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60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、重合液（以下重合液Aと記す）を得た。この重合液Aを用いて各実験例に使用した。

なお、重合液Aの少量（数十ml）をサンプリングし、ドラフト中で風乾し、さらに60℃で8時間真空乾燥させることによりクロス共重合体Aのサンプルを得た。本サンプルより、クロス共重合体収量、組成、分子量、残留触媒量等を求めた。

[0042] 本参考例で得られたクロス共重合体を規定する、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含量、ジビニルベンゼン含量、重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、クロス共重合体中のエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の含量、ポリスチレン鎖の分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、DSCによる結晶融解熱、アルミニウム含量及びリチウム含量を示す。

[0043] クロス共重合体A：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含量20モル%、ジビニルベンゼン含量0.07モル%、 M_w （重量平均分子量）=121000、 $M_w/M_n=2.5$ 、エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の含量70質量%、ポリスチレン鎖の $M_w=31000$ 、 $M_w/M_n=1.2$ 、DSCによる結晶融解熱（ ΔH ）の総和が10J/g以下、アルミニウム含量750ppm、リチウム含量400ppm。

[0044] <参考例2；クロス共重合体B>

クロス共重合体B：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含量17モル%、ジビニルベンゼン含量0.04モル%、 M_w （重量平均分子量）=91000、 $M_w/M_n=2.2$ 、エチレン-スチレン-ジビ

ニルベンゼン共重合体の含量 88 質量%、ポリスチレン鎖の $M_w = 30000$ 、 $M_w/M_n = 1.2$ 、DSC による結晶融解熱 (ΔH) の総和が 10 J/g 以下、アルミニウム含量 620 ppm 、リチウム含量 350 ppm 。これは WO 2013/137326 号公報に記載された原料樹脂クロス共重合体 1 である。

<模擬重合液 B の作製>

クロス共重合体 B を加温したシクロヘキサンに攪拌溶解し、共重合体濃度 20 質量%の模擬重合液 B を作製した。

[0045] <参考例 3 ; クロス共重合体 C >

クロス共重合体 C : 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含量 28 モル%、ジビニルベンゼン含量 0.08 モル%、 M_w (重量平均分子量) = 90000 、 $M_w/M_n = 2.4$ 、エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の含量 69 質量%、ポリスチレン鎖の $M_w = 23000$ 、 $M_w/M_n = 1.2$ 、DSC による結晶融解熱 (ΔH) の総和が 10 J/g 以下、 $TUS/DOU = 1.7$ 、アルミニウム含量 700 ppm 、リチウム含量 250 ppm 。

これは特開 2010-150442 号公報に記載された製造例 1 のクロス共重合体である。

<模擬重合液 C の作製>

本クロス共重合体 C を加温したシクロヘキサンに攪拌溶解し、共重合体濃度 20 質量%の模擬重合液 C を作成した。

[0046] ・クロス共重合体を規定する測定方法

<共重合体の組成>

共重合体中のスチレンユニット含量の決定は、 $^1\text{H-NMR}$ で行い、機器は日本電子社製 $\alpha-500$ 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 (テトラメチルシラン) を基準としてフェニル基プロトン由来のピーク ($6.5 \sim 7.5 \text{ ppm}$) とアルキル基由来のプロトンピーク (0

、8～3 ppm)の面積強度比較で行った。

クロス共重合体中に含まれる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割合は、クロス共重合体とエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体それぞれのスチレン含量を比較することで算出した。

[0047] <共重合体の分子量>

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 (Mw) と数平均分子量 (Mn) を求めた。測定は以下の条件で行った。

カラム: TSK-GEL Multipore HXL-M $\phi 7.8 \times 300$ mm (東ソー社製) を2本直列に繋いで用いた。

カラム温度: 40°C

検出器: RI、UV (波長254 nm)

溶媒: THF (テトラヒドロフラン)

送液流量: 1.0 ml/min.

サンプル濃度: 0.1 質量/体積%

サンプル注入量: 100 μ L

室温でTHF溶媒に不溶であるポリマーの分子量は、高温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。東ソー社製HLC-8121 GPC/HTを用い、カラムはTSK gel GMHHR-H (20) HT、 $\phi 7.8 \times 300$ mm 3本、オルトジクロロベンゼンを溶媒とし140°Cで測定した。

検出器: RI

サンプル濃度: 0.1 質量/体積%

サンプル注入量: 100 μ L

送液流量: 1.0 ml/min.

[0048] クロス鎖の分子量は直接求めることが困難であるために、本明細書ではクロス共重合化されなかった芳香族ビニル化合物ホモポリマーの分子量と同一で

あるとして、溶媒分別で得た芳香族ビニル化合物ホモポリマーの分子量を用いている。

[0049] <結晶融解熱 (ΔH) >

結晶融解熱の測定は、示差走査熱量計「セイコー電子社製DSC6200」を用い、窒素気流下で行った。すなわち樹脂10mgを用い、アルミナ10mgをレファレンスとして、アルミニウムパンを用い、窒素雰囲気下、昇温速度10°C/分で室温から240°Cまで昇温した後に20°C/分で-120°Cまで冷却した。その後240°Cまで昇温速度10°C/分で昇温しながら示差走査熱量測定を行い、融点、結晶融解熱及びガラス転移点を求めた。

[0050] <TUS/DOU>

TUSはマクロモノマーに含まれる重合性不飽和基の総和であり、芳香族ポリエン（ジビニルベンゼンユニット）由来の二重結合+ポリマー末端二重結合の総和を示し、マクロモノマーの $^1\text{H-NMR}$ 測定で求めることができる。

DOUはマクロモノマーのジビニルベンゼンユニット含量である。US6096849号公報、WO94/10216号公報に従って求めることもできる。

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、混合物としての性質が高くなるため、その物性、特に透明性が失われてしまう。

また、TUS/DOU値がより低い場合、芳香族ポリエンユニット含量が多すぎて主鎖（マクロモノマー）に由来する機能、例えば軟質性が失われやすくなる。また、得られるクロス共重合体の成形加工性が悪化したり、クロス共重合体中にゲル分が生成してしまう場合がある。

[0051] <残留触媒量の定量分析>

共重合体中の残留触媒量について、分解法はRoHS、BS EN1122:2001「プラスチック-カドミウムの定量-湿式分解法」、RoHS指令分析方法:IEC62321に準拠し定量分析を行った。

具体的には、サンプル1gを硫酸、硝酸存在下で加熱分解しICP発光分析（SPECTOR社 CIROS）にて定量分析を行った。

[0052] <全光線透過率、ヘイズ>

透明度は加熱プレス法により1mm厚にシートを成形しJIS K-7375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。

[0053] <YI（イエローインデックス）測定>

JIS K 7105に従い、日本電色工業（株）製のZE-2000を用いて測定した。

[0054] [実験例1]（ホモジナイザーでの検討、酸添加）

重合液A100mlに、洗浄水としてクエン酸0.19質量%水溶液（pH約2.9）100mlを加え、乳化分散機としてホモジナイザーを用い室温雰囲気下で所定の時間分散を行った。

なお、クエン酸0.19質量%水溶液100ml中のクエン酸の等量数は、重合液A100ml中に含まれるリチウムとアルミニウムの等量数の合計に対し1.53倍となる。

[0055] 用いたホモジナイザーおよび条件は以下の通りである。

ホモジナイザー：TK ホモミクサーMark II 2.5型（プライミクス株式会社製）

攪拌部：タービン直径30mm 転流板直径：50mm

使用容器：300ml（φ80×高さ100mm）

攪拌部設置位置 液深：50mm タービン設置位置（容器底から15mm）

転流板設置位置：液面直下

洗浄回転数 8000rpm

分散時間 3分

分散後、液を静置し洗浄水層を分離した。必要に応じて遠心分離により重合液層と洗浄水層を分離した。重合液層はバットに薄く広げドラフト内で風乾

しその後、真空乾燥機中で60℃、10時間乾燥を行い、ポリマーを回収した。得られたポリマー中のLi、Al含量を定量した。結果を表1に示す。

[0056] [実験例2～4]

条件および結果を表1に示す。

実験例2では、クエン酸は洗浄水ではなく重合液Aに直接添加し、その後水(100ml)と共にホモジナイザーにより分散処理を行った以外は、実験例1と同様に試験を行った。

実験例3では、分散時間を6分間に変更した以外は、実験例1と同様に試験を行った。

実験例4では、クエン酸量を変更して洗浄水としてクエン酸0.57質量%水溶液(pH約2.9)を用いた以外は、実験例1と同様に試験を行った。

[0057] [実験例5～8]

条件および結果を表1に示す。

実験例5では、洗浄水として酒石酸0.21質量%水溶液に変更した以外は、実験例1と同様に試験を行った。

実験例6では、洗浄水として酒石酸0.42質量%水溶液に変更した以外は、実験例1と同様に試験を行った。

実験例7では、有機酸を酒石酸(0.21g)に変更した以外は、実験例2と同様に試験を行った。

実験例8では、洗浄水としてリンゴ酸0.18質量%水溶液に変更した以外は、実験例1と同様に試験を行った。

[0058] [実験例9]

模擬重合液Bを用いた以外は、実験例1と同様に試験を行った。条件および結果を表1に示す。

[0059] [実験例10]

模擬重合液Cを用いた以外は、実験例1と同様に試験を行った。条件および結果を表1に示す。

[0060] [実験例11]

参考例で得られたクロス共重合体 A そのものである。結果を表 1 に示す。

[0061] [実験例 1 2]

有機酸を添加しなかった以外は、実験例 1 と同様に試験を行った。条件および結果を表 1 に示す。

[0062] [実験例 1 3 から 1 5]

条件および結果を表 1 に示す。

実験例 1 3 では、洗浄水として安息香酸 0.4 質量%懸濁液に変更した以外は、実験例 1 と同様に試験を行った。

実験例 1 4 では、有機酸を安息香酸(0.4 g)に変更した以外は、実験例 2 と同様に試験を行った。

実験例 1 5 では、有機酸をステアリン酸(0.78 g)に変更した以外は、実験例 1 と同様に試験を行った。

安息香酸及びステアリン酸は水に難溶性であるため、懸濁液の状態 で用いた。

[0063] 実験例 1 1、1 2 と実験例 1 - 8、1 3 - 1 5 と比べると、実験例 1 - 8、1 3 - 1 5 の方が、ポリマー中の触媒含量が少ないことがわかる。さらに、実験例 1 - 8 の場合、触媒含量はより少ないことがわかる。

[0064]

[表1]

実験例	重合液	有機酸種類	pKa1	pKa2	pKa3	水100gに対する 溶解度(20°C) g	洗浄水中の有機酸濃度 質量%	有機酸/Li-Al金 属モル当量比	分散時間 min.	ポリマー中 のLi含量/ ppm	ポリマー中 のAl含量/ ppm
実験例1	重合液A	クエン酸					0.19	1.53	3	24	76
実験例2	重合液A	クエン酸	3.1	4.75	6.41	73	(有機酸0.19gを重合液に添加)	1.53	3	16	80
実験例3	重合液A	クエン酸					0.19	1.53	6	20	54
実験例4	重合液A	クエン酸					0.57	4.58	3	11	37
実験例5	重合液A	酒石酸					0.21	1.44	3	35	60
実験例6	重合液A	酒石酸	3.2	4.8	-	20.6	0.42	2.88	3	15	33
実験例7	重合液A	酒石酸					(有機酸0.21gを重合液に添加)	1.44	3	24	60
実験例8	重合液A	リンゴ酸	3.4	5.1	-	55.8	0.18	1.38	3	48	130
実験例9	模擬重合液B	クエン酸	3.1	4.75	6.41	73	0.19	1.53	3	19	65
実験例10	模擬重合液C	クエン酸					0.19	1.53	3	18	53
実験例11	クロス共重合体A	未処理	-	-	-	-	-	-	-	400	750
実験例12	重合液A	-(蒸留水)	-	-	-	-	0	0.0	3	340	530
実験例13	重合液A	安息香酸	4.2	-	-	0.3	0.4	1.69	3	300	490
実験例14	重合液A	安息香酸	4.2	-	-	0.3	(有機酸0.40gを重合液に添加)	1.69	9	160	450
実験例15	重合液A	ステアリン酸	5	-	-	難溶	0.78	1.44	3	210	290

[0065] [実験例 16]

回転式乳化分散機キャビトロンCD1010型を使用した。本分散機は高速回転する回転子と、それに噛み合う固定子により液に衝撃を与え乳化分散効果を得る形式である。回転数112000/分、背圧0.15MPaの条件で、上記重合液A5L、クエン酸0.19質量%水溶液5Lを、共に2L/分の速度でキャビトロンに流し、受けタンクに溜まった混合液は攪拌し相分離しないようにしながら次ぎに2L/分の速度で同条件下キャビトロンをさらに2回通過させた（表2におけるキャビトロン通過回数は上記混合液に対してキャビトロンに通過した回数を示す）。

キャビトロン通過回数計3回の液を受けタンクで静置し、有機相と水槽が分離するのを待って水相を除去した（表2におけるデカンテーションによる洗浄水相除去にあたる）。しかる後に有機相と、その3倍量の純水をそれぞれ2L/分と6L/分で同条件下キャビトロンを通過させ、受けタンクに溜まった混合液は攪拌し相分離しないようにしながら次ぎに2L/分の速度で同条件下キャビトロンを2回通過させた。キャビトロン通過回数計3回の液を受けタンクで静置し、有機相と水槽が分離するのを待って水相を除去した（表2における水洗浄およびデカンテーションにあたる）。有機相の一部をサンプリングし、風乾と真空脱気により共重合体を回収した。得られたポリマー中のLi、Al含量を定量した。結果を表2に示す。

[0066] [実験例 17]

クエン酸0.19質量%水溶液の代わりに酒石酸0.21質量%水溶液を用いた以外は実施例11と同様に処理を行った。結果を表2に示す。

[0067] [実験例 18]

クエン酸0.19質量%水溶液の代わりに蒸留水を用いた以外は実施例11と同様に処理を行った。結果を表2に示す。

実験例18と実験例16、17と比べると、実験例16、17の方が、ポリマー中の触媒含量が少ないことがわかる

[0068]

[表2]

	有機酸種類	有機酸濃度 質量%	キャピトロン通過回数	デカンテーションによる 洗浄水相除去	水洗浄およびデカン テーション	Li含量 ppm	Al含量 ppm
実験例16	クエン酸	0.19	3	1回	1回	8	77
実験例17	酒石酸	0.21	3	1回	1回	5	41
実験例18	蒸留水のみ	0	3	1回	1回	170	430

[0069] [実験例19]

ブラベンダープラスチックオーダー（ブラベンダー社製PL2000型）を使用し、本参考例1で得られたクロス共重合体A（アルミニウム含量750ppm、リチウム含量400ppm）を以下に示す配合（質量部）で、合計45g（100質量部）を200℃、100rpm、5分間混練しサンプルを作製した。光安定剤はLA57（株式会社ADEKA製）を0.3質量部、紫外線吸収剤はUvinul3035（BASF社製）を0.1質量部使用し、酸化防止剤はチバ・ジャパン株式会社製Irganox1010を0.1質量部用いた。

得られた組成物から上記加熱プレス法により成形した厚さ0.5mmのシートを用い、透明性（全光線透過率、ヘイズ）、黄色度（YI）の測定を行った。得られた結果を表3に示す。

[0070] [実験例20、21]

実験例16、17で得られたクロス共重合体（残留触媒成分を低減させたクロス共重合体A）を用い実験例19と同様にして、組成物、シートを作成し同様の評価を行った。条件および結果を表3に示す。

[実験例22]

実験例9で得られたクロス共重合体（残留触媒成分を低減させたクロス共重合体B）を用い実験例19と同様にして、組成物、シートを作成し同様の評価を行った。条件および結果を表3に示す。

[実験例23]

実験例10で得られたクロス共重合体（残留触媒成分を低減させたクロス共重合体C）を用い実験例19と同様にして、組成物、シートを作成し同様の評価を行った。条件および結果を表3に示す。

[0071]

[表3]

	ポリマー	ヘイズ/%	全光線透過率/%	YI
実験例19	実験例11	12	80	8.2
実験例20	実験例16	7	82	5.8
実験例21	実験例17	6.5	83	6.2
実験例22	実験例9	6.3	84	5.3
実験例23	実験例10	5.7	85	5.1

[0072] 実験例20、21、22、23のシートは、実験例19のシートと比べ全光線透過率は高く、ヘイズ値は低く、YIも低い結果となった。

[0073] <触媒の抽出試験>

[実験例24]

実験例19のクロス共重合体Aのシート（厚さ0.5mm）を幅約2mm、長さ約6mmに裁断した。

環流器付きのフラスコに裁断したクロス共重合体Aを10g、蒸留水200ml（初期pH6.8）を入れ、沸騰水浴100℃で8時間抽出を行った。得られた抽出液のpHを測定し、pH変化量を求めた。また、ICP発光分析により抽出液中のLiとAlの定量分析を行った。

[0074] [実験例25]

市販の非塩ビ樹脂からなる医療用チューブ（直径4mm）を幅約2mmに裁断し、比較例7と同様に抽出試験を実施し、pH変化量と抽出液中のLi、Al量を求めた。別途、本医療用チューブの残留触媒（Li、Al）量を上記残留触媒量の定量分析により求めたところ、Liは20ppm、Alは120ppmであった。

[0075] [実験例26]

実験例20（残留触媒成分を低減させたクロス共重合体A）のシート（厚さ0.5mm）を用いた以外、実験例24と同様に抽出試験を行い、pH変化量と抽出液中のLi、Al量を求めた。

[実験例27]

実験例22のシート（厚さ0.5mm）を用いた以外、実験例24と同様に抽出試験を行い、pH変化量と抽出液中のLi、Al量を求めた。

[実験例 28]

実験例 23 のシート（厚さ 0.5 mm）を用いた以外、実験例 24 と同様に抽出試験を行い、pH 変化量と抽出液中の Li, Al 量を求めた。

実験例 24 ~ 28 の結果を表 4 に示した。

[0076] [表4]

	pH変化	抽出液中のLi濃度 /ppm	抽出液中のAl濃度 /ppm
実験例24	1.0	0.4	1.2
実験例25	0.3	<0.1	<0.1
実験例26	0.3	<0.1	<0.1
実験例27	0.3	<0.1	<0.1
実験例28	0.3	<0.1	<0.1

[0077] 実験例 26、27、28 の結果から、実験例 20、22、23 のシートは、実験例 25 の市販の医療用チューブと同等の pH 変化量と抽出液中金属濃度であった。

つまり、実験例 26、27、28 の結果から、実験例 16、実験例 9、実験例 10 のクロス共重合体は、医療用材料に好適に用いることができることがわかる。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明の残留触媒量が低減されたクロス共重合体は、透明性が向上し、耐黄変性が低下するために太陽電池封止材用途に適する。さらに残留触媒量が低減されたクロス共重合体であるために安全性がより向上し、医療用の樹脂材料に適する。

請求の範囲

[請求項1] 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芳香族ビニル化合物モノマーの共存下でアニオン重合開始剤を用いて重合することで得られるクロス共重合体であって、
前記クロス共重合体に含まれる残留触媒成分であるアルミニウムおよびリチウムの質量の合計が200ppm以下であることを特徴とするクロス共重合体。

[請求項2] 以下の(1)～(4)のすべての条件を満たすクロス共重合体であることを特徴とする請求項1記載のクロス共重合体。

(1) 前記配位重合工程は、シングルサイト配位重合触媒を用いてエチレンモノマー、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い、芳香族ビニル化合物ユニット含量15モル%以上30モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量0.01モル%以上0.2モル%以下、残部がエチレンユニット含量であるエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を合成する配位重合工程である。

(2) 前記配位重合工程で得られる前記エチレン-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は、3万以上20万以下であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.8以上4以下である。

(3) 前記クロス共重合体の0℃～150℃までに観測される結晶融解熱(ΔH)の総和が25J/g以下である。

(4) 前記クロス共重合体中に含まれるエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の含有量が、70質量%以上95質量%以下である。

- [請求項3] 請求項 1 または 2 に記載のクロス共重合体を用いた医療用チューブ。
- [請求項4] 請求項 1 または 2 に記載のクロス共重合体を用いた医療用多層シート。
- [請求項5] 以下の (a) ~ (e) のすべての条件を満たすクロス共重合体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。
- (a) 前記配位重合工程は、シングルサイト配位重合触媒を用いてエチレンモノマー、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い、芳香族ビニル化合物ユニット含量 10 モル%以上 35 モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量 0.01 モル%以上 0.2 モル%以下、残部がエチレンユニット含量であるエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を合成する配位重合工程である。
- (b) 前記配位重合工程で得られるエチレン-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は、3 万以上 15 万以下であり、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.8 以上 3 以下である。
- (c) 前記エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の 0°C ~ 150°C までに観測される結晶融解熱 (ΔH) が 30 J/g 以下である。
- (d) 前記エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の TUS (共重合体に含まれる重合性不飽和基の総和であり、ジビニルベンゼンユニット由来の二重結合 + 末端二重結合の総和を示す) と DOU (共重合体のジビニルベンゼンユニット含量) の比の値が、 $1.3 \leq TUS/DOU \leq 10$ である。
- (e) 前記クロス共重合体に占める、エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の含有量が 40 質量%以上 90 質量%以下である。
- [請求項6] 請求項 1 または 5 に記載のクロス共重合体を用いた太陽電池封止材。
- [請求項7] クロス共重合体を含む重合液を得る工程と、

前記重合液と水と有機酸とを含む液体を作成し、前記液体を乳化分散する工程と、

前記乳化分散する工程後に、前記重合液より水の分離除去を行なう工程と、前記重合液よりクロス共重合体を回収する工程と、

を含み、

前記クロス共重合体は、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芳香族ビニル化合物モノマーの共存下でアニオン重合開始剤を用いて重合して得られるクロス共重合体であり、

前記有機酸は、 pK_a が1以上7以下であり、

前記有機酸は、20°Cの水100gに対して溶解度が5g以上である、

クロス共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/063873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F297/02(2006.01)i, A61L29/00(2006.01)i, A61L31/00(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i, C08F6/08(2006.01)i, C08F212/00(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)
C08F297/02, A61L29/00, A61L31/00, C08F4/6592, C08F6/08, C08F212/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 Y A	WO 2013/018839 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 February 2013 (07.02.2013), claims 1 to 7; paragraphs [0019], [0047], [0057], [0059], [0076] to [0103] (Family: none)	1, 2, 5, 6 3, 4 7
Y	JP 2013-202133 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 October 2013 (07.10.2013), claims 1, 2; paragraph [0015] (Family: none)	3, 4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 June 2015 (29.06.15)	Date of mailing of the international search report 07 July 2015 (07.07.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063873

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-043232 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 February 2010 (25.02.2010), claim 1; paragraphs [0096], [0138] to [0175] (Family: none)	1-7
A	JP 2011-213843 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraphs [0041] to [0074] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F297/02(2006.01)i, A61L29/00(2006.01)i, A61L31/00(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i, C08F6/08(2006.01)i, C08F212/00(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 (IPC))

Int.Cl. C08F297/02, A61L29/00, A61L31/00, C08F4/6592, C08F6/08, C08F212/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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 請求項の番号
X	WO 2013/018839 A1 (電気化学工業株式会社) 2013. 02. 07	1、2、5、6
Y	請求項 1-7、[0019]、[0047]、[0057]、[0059]、[0076]-[0103]	3、4
A	(ファミリーなし)	7
Y	JP 2013-202133 A (電気化学工業株式会社) 2013. 10. 07	3、4
	請求項 1、2、[0015]	
	(ファミリーなし)	

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

29. 06. 2015

国際調査報告の発送日

07. 07. 2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)

中村 英司

4 J

4772

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求項の番号
A	JP 2010-043232 A (電気化学工業株式会社) 2010. 02. 25 請求項 1、[0096]、[0138]-[0175] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-213843 A (電気化学工業株式会社) 2011. 10. 27 [0041]-[0074] (ファミリーなし)	1-7